

**Entstehung und Modifizierung von marinen gelösten organischen Substanzen**

**Formation and modification of marine dissolved organic substances**

---

**Berit Kirchhoff**

**Ber. Polarforsch. 247 (1997)  
ISSN 0176 - 5027**

**Berit Kirchhoff**

Alfred-Wegener-Institut für  
Polar- und Meeresforschung  
Columbusstraße  
D-27568 Bremerhaven

Die vorliegende Arbeit ist die inhaltlich unveränderte Fassung einer Dissertation, die im Juni 1997 dem Fachbereich 2 (Biologie/Chemie) der Universität Bremen vorgelegt wurde.

## Inhaltsverzeichnis

	<b>Danksagung</b> .....	<b>I</b>
	<b>Verzeichnis der Abkürzungen</b> .....	<b>II</b>
	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>5</b>
	<b>Summary</b> .....	<b>8</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>11</b>
1.1	Bildung von makroskopischen Aggregaten ("Marine Snow")....	13
1.2	Gelöstes organisches Material.....	15
<b>2</b>	<b>Fragestellung</b> .....	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>Material und Methoden</b> .....	<b>20</b>
<b>3.1</b>	<b>Probennahme und Lagerung während ANT XII/1</b> .....	<b>20</b>
<b>3.2</b>	<b>Laboruntersuchungen zum Phytoplanktonabbau</b> .....	<b>22</b>
3.2.1	Aggregatabbauversuche mit <i>Melosira arctica</i> .....	23
3.2.2	Aggregatabbauversuche mit <i>Phaeocystis</i> sp.....	24
<b>3.3</b>	<b>Felduntersuchungen im Atlantischen Ozean</b> .....	<b>24</b>
3.3.1	Molekülgrößenfraktionierung durch Ultrafiltration.....	24
3.3.2	Fraktionierung von DOM über XAD-Harze.....	26
3.3.2.1	Anreicherung von DOM auf XAD-Harzen.....	27
3.3.2.2	Aufarbeitung der Eluate.....	28
3.3.3	Bestimmung von partikulärem organischen Kohlenstoff (POC) und Stickstoff (PON).....	29
3.3.4	Bestimmung von Aminosäuren.....	29
3.3.5	Bestimmung von gelöstem anorganischen Stickstoff (DIN).....	31
3.3.6	Bestimmung von gelöstem organischen Stickstoff (DON).....	32
3.3.7	Bestimmung von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC).....	32

3.3.7.1	Meßmethode.....	32
3.3.7.2	Durchführung der Messung.....	33
<b>4</b>	<b>Methodische Untersuchungen.....</b>	<b>34</b>
4.1	Ultrafiltration: DOC- und DON-Blindwertbestimmung.....	34
4.2	XAD-Harze: DOC-Blindwertbestimmung.....	35
4.3	Wiederfindungsraten von Aminosäuren in unterschiedlichen Matrices.....	36
4.4	Blindwertbestimmung am TOC 5000 Analysator.....	37
4.4.1	Der Blindwert des Katalysators.....	38
4.4.2	Reinigung der Probengefäße.....	38
4.4.3	Der DOC-Gehalt des Reinstwassers.....	39
4.4.4	Lagerung der DOC-Proben.....	40
<b>5</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>42</b>
<b>5.1</b>	<b>Abbau mit <i>Melosira arctica</i> -Aggregaten.....</b>	<b>42</b>
5.1.1	Makroskopische Veränderungen des partikulären Materials.....	42
5.1.2	Partikuläres organisches Material (POC, PON, PAA).....	42
5.1.2.1	Lichtinkubation.....	42
5.1.2.2	Dunkelinkubation.....	44
5.1.2.3	Dunkelinkubation mit Protozoen.....	46
5.1.2.4	Dunkelinkubation mit <i>Calanus hyperboreus</i> .....	48
5.1.2.5	Kontrollinkubation (HgCl <sub>2</sub> vergiftet).....	50
5.1.3	Gelöstes organisches Material (DOC, DON, TDAA) .....	52
5.1.3.1	Lichtinkubation.....	52
5.1.3.2	Dunkelinkubation.....	53
5.1.3.3	Dunkelinkubation mit Protozoen.....	54
5.1.3.4	Dunkelinkubation mit <i>Calanus hyperboreus</i> .....	55
5.1.3.5	Kontrollinkubation (HgCl <sub>2</sub> vergiftet).....	56
5.1.4	Aminosäuremuster des partikulären und gelösten Materials.....	57
5.1.4.1	Lichtinkubation.....	57
5.1.4.2	Dunkelinkubation.....	57
5.1.4.3	Dunkelinkubation mit Protozoen.....	58
5.1.4.4	Dunkelinkubation mit <i>Calanus hyperboreus</i> .....	59
5.1.4.5	Kontrollinkubation (HgCl <sub>2</sub> vergiftet).....	60
5.1.5	Abschließende Betrachtung.....	61

<b>5.2</b>	<b>Abbau mit <i>Phaeocystis</i> sp.-Aggregaten</b> .....	<b>61</b>
5.2.1	Partikuläres organisches Material (POC, PON, PAA).....	62
5.2.2	Gelöstes organisches Material (DOC, DON, TDAA).....	63
5.2.3	Aminosäuremuster des partikulären und gelösten Materials.....	64
5.2.4	Abschließende Betrachtungen.....	64
<b>5.3</b>	<b>Felduntersuchungen im Atlantischen Ozean</b> .....	<b>65</b>
5.3.1	Partikulärer und gelöster organischer Kohlenstoff.....	65
5.3.1.1	Isotopenzusammensetzung des partikulären organischen Kohlenstoffs.....	66
5.3.2	Partikulärer und gelöster organischer Stickstoff.....	67
5.3.3	C/N-Verhältnisse des partikulären und gelösten Materials.....	69
5.3.4	Hochaufgelöste DOC- und DON-Tiefenprofile	70
5.3.5	Partikuläre und gelöste Aminosäuren.....	71
5.3.6	Freie (FAA) und gebundene (CAA) Aminosäuren im gelösten organischen Material.....	73
5.3.7	Anteil des Aminosäurestickstoffs am partikulären und gelösten Gesamtstickstoff.....	74
5.3.8.	Aminosäuremuster im partikulären und gelösten Material.....	76
5.3.9	Molekülgrößenverteilung des gelösten organischen Kohlenstoffs und Stickstoffs durch Ultrafiltration.....	78
5.3.10	Huminstoffe im Atlantischen Ozean.....	82
5.3.10.1	DON in den Huminstofffraktionen.....	82
5.3.10.2	Aminosäuren in den Huminstofffraktionen.....	83
5.3.10.3	Freie (FAA) und gebundene (CAA) Aminosäuren in den Huminstofffraktionen.....	84
5.3.10.4	Aminosäuremuster der TDAA in den hydrophoben Fraktionen..	86
5.3.10.5	Aminosäuremuster der FAA und CAA in den hydrophoben Fraktionen.....	87
<b>5.4</b>	<b>Bestimmung von DOC, DON und AA im Regenwasser</b> .....	<b>89</b>
5.4.1	DOC und DON im Regenwasser.....	89
5.4.2	Aminosäuren im Regenwasser im Bereich der ITCZ.....	90
5.4.2.1	Aminosäuremuster im Regenwasser.....	91
5.4.3	Jährlicher Eintrag von DOM durch Naßdeposition in den Atlantik	92
5.4.4	Anreicherung und Quellen.....	94
<b>6</b>	<b>Diskussion</b> .....	<b>96</b>

6.1	Entstehung und Abbau von makroskopischen Aggregaten ("Marine Snow").....	96
6.1.1	Abbau von Aggregaten in Laboruntersuchungen.....	100
6.2	Partikuläres und gelöstes organisches Material im Atlantischen Ozean.....	107
6.2.1	Eintrag von DOM durch Naßdeposition in den Atlantik.....	116
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>119</b>

## Danksagung

Viele Personen haben durch wissenschaftliche und menschliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. All denen sei an dieser Stelle gedankt.

Herrn PD Dr. Kattner danke ich für die Vergabe des Themas dieser Dissertation, die Gewährung ausgezeichnete Arbeitsbedingungen und die Begutachtung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Balzer danke ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. R.J. Lara danke ich für die Betreuung meiner Arbeit.

Herrn K.U. Richter gilt mein besonderer Dank. Seine unermüdliche Unterstützung an "der Maschine" sowie die Hilfe und die vielen Gespräche um und über meine Arbeit gaben mir immer wieder Mut. Danke KU.

Bei Herrn M. Kriews möchte ich mich für die Freundschaft und die lehrreichen Gespräche und Diskussionen über den Regen bedanken.

Außerdem möchte ich mich ganz herzlich bei Beate Hollmann bedanken, die mir eine große Hilfe im Labor war.

Stefan Sievert, Christian Hamm, Umberto Gonzales und Steffen Burkhardt danke ich für die Durchführung der Rolltankversuche und die Überlassung ihrer Daten, die einen wichtigen Bestandteil dieser Arbeit darstellen.

Frau S. Unverricht und Herrn T. Bluszcz danke ich für Ihre stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei allen technischen und organisatorischen Problemen. Ich wäre sonst oft aufgeschmissen gewesen.

Anja, Hans-Jürgen, Heike, Carola, Marthi, Carmen, Andreas, Ingeborg, Christoph, Martin, H-P und Jörg möchte ich danken. Sie haben alle auf die eine oder andere Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Zuletzt möchte ich mich von ganzem Herzen bei meinen Freunden und meiner Familie bedanken. Sie haben mich während der letzten Jahre tatkräftig unterstützt und das Erreichen dieses Zieles ermöglicht. Hier sei besonders Dieter gedankt.

## Verzeichnis der Abkürzungen

AA	(Amino Acids) Aminosäuren
AF <sub>Kruste</sub>	Anreicherungsfaktor Erdkruste
AF <sub>Meerwasser</sub>	Anreicherungsfaktor Meerwasser
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
CAA	(Combined AA) gebundene Aminosäuren
CAA-HbA	CAA in der HbA-Fraktion
CAA-HbN	CAA in der HbN-Fraktion
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
CTD	Conductivity (Leitfähigkeit), temperature (Temperatur), depth (Tiefe)
DIN	(Dissolved inorganic nitrogen) gelöster anorganischer Stickstoff
DOC	(Dissolved organic carbon) gelöster organischer Kohlenstoff
DOM	(Dissolved organic matter) gelöstes organisches Material
DON	(Dissolved organic nitrogen) gelöster organischer Stickstoff
DON-HbA	DON in der HbA-Fraktion
DON-HbN	DON in der HbN-Fraktion
FAA	(Free AA) freie Aminosäuren
FAA-HbA	FAA in der HbA-Fraktion
FAA-HbN	FAA in der HbN-Fraktion
h	Stunden
HbA	hydrophob, saure Fraktion
HbN	hydrophob, neutrale Fraktion
HCl	Salzsäure
HgCl <sub>2</sub>	Quecksilber(II)chlorid
HMW	(High molecular weight) hochmolekular
HPLC	(High Performance Liquid Chromatography) Hoch-Leistungs-Flüssig-Chromatographie
HTCO	(High temperature catalytic oxidation) Hochtemperaturoxidation
ITCZ	Intertropische Konvergenzzone
kD	Kilo Dalton
LMW	(Low molecular weight) niedermolekular
NaOH	Natronlauge
OPA	ortho-Phtaldialdehyd
PAA	(Particulate AA) partikuläre Aminosäuren
POC	(Particulate organic carbon) partikulärer organischer Kohlenstoff
PON	(Particulate organic nitrogen) partikulärer organischer Stickstoff
POM	(Particulate organic matter) partikuläres organisches Material

Pt	Platin
SiO <sub>2</sub>	Siliciumdioxid
TDS	Totaldepositionssammler
TEP	Transparente extrazelluläre Polymere
TDAA	(Total dissolved AA) gesamte gelöste Aminosäuren
TOC	(Total organic carbon) gesamter organischer Kohlenstoff

Aminosäuren:

ala	Alanin
arg	Arginin
asp	Asparaginsäure
asn	Asparagin
glu	Glutaminsäure
gln	Glutamin
gly	Glycin
his	Histidin
ile	Isoleucin
leu	Leucin
lys	Lysin
met	Methionin
phe	Phenylalanin
ser	Serin
thr	Threonin
tyr	Tyrosin
val	Valin



---

## Zusammenfassung

Organisches Material spielt eine zentrale Rolle in den marinen biogeochemischen Kreisläufen. Partikuläres organisches Material (POM), das hauptsächlich durch die photosynthetische Fixierung von Kohlendioxid durch Phytoplankton im Oberflächenwasser gebildet wird, ist die Hauptquelle von gelöster organischer Materie (DOM). DOM im Ozean hat eine besondere Bedeutung im globalen Kohlenstoffkreislauf und ist die wichtigste Nahrungsquelle für heterotrophe Organismen. Obwohl DOM primär aus POM gebildet wird, ist die Beziehung zwischen beiden noch weitgehend ungeklärt.

In Laboruntersuchungen wurde zunächst die Entstehung von DOM aus makroskopischen Aggregaten ("Marine Snow") untersucht, wobei der Einfluß von Zooplankton und Bakterien auf das POM berücksichtigt wurde. In der Versuchsreihe mit der Diatomee *Melosira arctica* kam es bei allen Dunkelinkubationen zu einem Abbau des partikulären Materials, während unter Lichteinfluß kein Aggregatabbau stattfand. Der Abbau des POM war nur auf die Aktivitäten der angehefteten Bakterien zurückzuführen, was sich auch durch die Kontrollinkubation bestätigen ließ. Die durch den Abbau der Aggregate freigesetzten gelösten organischen Verbindungen wurden vorwiegend von den freilebenden Bakterien aufgenommen, so daß Änderungen der DOM-Konzentrationen eng mit Änderungen der Zellzahlen der Bakterien verknüpft waren.

Im Freiland gelangen Diatomeenaggregate relativ intakt in tiefere Wasserschichten, und eine Aufnahme durch Zooplankton (besonders durch Copepoden) spielt nur eine untergeordnete Rolle. Bei den Laboruntersuchungen konnte gezeigt werden, daß ein Fraß durch Copepoden (*Calanus hyperboreus*) durchaus möglich ist. Der Abbau des partikulären Materials durch angeheftete Bakterien führte zu einem Zerfall in kleinere Partikel. Es wurde angenommen, daß die Bakterien bevorzugt die partikulären Polysaccharide, die für den Zusammenhalt der einzelnen Partikel verantwortlich sind, abbauen. Dadurch kommt es zu einer Verringerung des Fraßschutzes und ermöglicht somit die Aufnahme und den Abbau des POM durch Copepoden. Der Abbau der Aggregate führte vorwiegend zu Konzentrationserhöhungen des gelösten organischen Stickstoffs (DON) und der gesamten gelösten Aminosäuren (TDAA). Dieser Anstieg wurde einerseits durch die Exkretion von Copepoden und andererseits auf eine

---

Zerstörung der Phytoplanktonzellen durch Copepodenfraß zurückgeführt. Ein Abbau der Aggregate durch Protozoen konnte nicht beobachtet werden.

Im Gegensatz zu der Versuchsreihe mit *Melosira arctica* zeigte sich bei den Untersuchungen mit der koloniebildenden Alge *Phaeocystis* sp. kein Abbau des partikulären Materials. Dieser Sachverhalt wurde der Acrylsäure zugeschrieben, die bei der Freisetzung von Dimethylsulfid (DMS) aus Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP) entsteht. Acrylsäure scheint eine antibakterielle Wirkung auszuüben und verzögert dadurch die Kolonisierung des Phytoplanktons mit Bakterien. Trotz dieser Ergebnisse ist anzunehmen, daß auch bei *Phaeocystis* sp. die angehefteten Bakterien für den Verlust der Phytoplanktonbiomasse im Freiland verantwortlich sind.

Die Bildung von makroskopischen Aggregaten ist vorwiegend auf Gebiete mit hoher Primärproduktion beschränkt. Da bereits umfangreichen Daten aus diesen Regionen vorliegen, wurde im zweiten Teil dieser Arbeit das partikuläre und gelöste organische Material in oligotrophen Gebieten des Atlantischen Ozeans untersucht. Es hat sich gezeigt, daß ein Abbau des POM vorwiegend auf den Bereich der euphotischen Zone (bis 100 m Wassertiefe) beschränkt ist, und daß das dort entstandene DOM schnell von heterotrophen Organismen aufgenommen wird. Ein Teil des in der euphotischen Zone vorliegenden DOM wurde durch Naßdeposition eingetragen. Es wurden hohe DOC-, DON und Aminosäurekonzentrationen in den verschiedenen Regenproben gefunden, die anthropogenem und/oder kontinentalem Einfluß zugeordnet wurden. Gerade die durch das Regenwasser eingetragenen freien Aminosäuren, deren jährlicher Eintrag immerhin 6-9% der Konzentrationen im Oberflächenwasser ausmacht, bilden eine bisher nur wenig untersuchte wichtige Quelle von neuen, biologisch nutzbaren organischen Komponenten. Unterhalb der euphotischen Zone ergaben sich für das gelöste und partikuläre Material, mit Ausnahme der Aminosäuren, keine wesentlichen Konzentrationsunterschiede. Im Vergleich zu den Laborexperimenten, in denen kein bevorzugter Abbau von stickstoffhaltigen Verbindungen beobachtet wurde, zeigte sich hier mit zunehmender Tiefe eine kontinuierliche Abnahme der Konzentrationen für die partikulären und gelösten Aminosäuren. Obwohl relativ hohe Konzentrationen an gelösten freien Aminosäuren vorlagen, die als Stickstoffquelle bevorzugt von heterotrophen Organismen aufgenommen werden sollten, beschränkte sich die Abnahme der gesamten gelösten Aminosäuren nur auf die gebundenen Aminosäuren.

Die relative Konstanz der POC-, -DOC-, PON- und DON-Konzentrationen unterhalb der euphotischen Zone (> 100 m) spiegelte sich auch in konstanten C/N-Verhältnissen wider. Es wurde daher angenommen, daß der überwiegende Teil des DOM und POM im Atlantischen Ocean refraktärer Natur ist. Die Konzentrationen von DON- und TDAA in

---

den Huminstofffraktionen waren im Vergleich zu den nährstoffreichen, polaren Gebieten niedrig. Da aber die mittleren DON- und TDAA-Werte im Seewasser in beiden Gebieten die gleichen Konzentrationen aufweisen, sind die niedrigeren Konzentrationen von DON und TDAA in den Huminstoffen im Atlantischen Ozean möglicherweise durch eine photochemische Spaltung der schwer abbaubaren Verbindungen zurückzuführen, die zur Bildung von niedermolekularen biologisch labilen Verbindungen führt.

Das gelöste organische Material wurde zusätzlich durch Ultrafiltration in Größenklassen aufgetrennt. Es zeigte sich, daß ca. 50% des DOM ein Molekulargewicht < 500 Dalton besaß. Aufgrund dieser Größenverteilung hatte es sich als sinnvoll erwiesen, neben der Fraktionierung über XAD-2 auch eine Fraktionierung des DOM über eine Kombination der Harze XAD-7, 4 und 2 vorzunehmen. XAD-7 und besonders XAD-4 zeigen bessere Adsorptionskapazitäten für kleinere Moleküle. Für alle Parameter ergaben sich wesentlich höhere Konzentrationen mit der Kombination der Harze als mit XAD-2, die auf die Anreicherung von kleineren Molekülen zurückgeführt wurde. Daß kleinere Moleküle angereichert wurden, zeigten die relativ hohen Konzentrationen der freien Aminosäuren in den hydrophoben Fraktionen. Dies bedeutet auch, daß ein erheblicher Teil von nicht humifizierten Substanzen auf den XAD-Harzen adsorbierte.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Übergang von POM zu DOM in den Laborexperimenten vorwiegend auf bakterielle Prozesse zurückzuführen war. Die untersuchten Parameter lassen den Schluß zu, daß diese Prozesse sowohl in Gebieten mit hoher Primärproduktion als auch in oligotrophe Regionen die Entstehung des DOM steuern. Obwohl gezeigt werden konnte, daß große Teile des organischen Materials im Atlantischen Ozean refraktärer Natur sind, wurde ein bevorzugter Abbau der partikulären und gelösten Aminosäuren in der Wassersäule beobachtet. Dieser Abbau läßt auf bakterielle Stickstoffassimilation schließen.

---

## Summary

Organic matter plays a central role in marine biogeochemical cycles. Particulate organic matter (POM), the major source of dissolved organic matter (DOM), is produced in surface waters by phytoplankton via photosynthetic fixation of inorganic carbon. DOM is an important component in the global carbon cycle and the major food source for heterotrophic organisms. Although DOM originates from POM, these processes are still unclear.

The formation of DOM by macroscopic aggregates ("marine snow") has been investigated in culture experiments, considering the influence of bacteria and zooplankton on the degradation of POM. Experiments with the diatom *Melosira arctica* showed a degradation of POM during all dark incubations. In contrast, during light incubation no degradation of the aggregated material was observed. Decomposition of POM was primarily related to attached bacteria, which was confirmed by control incubation without bacteria. Released DOM was mostly ingested by free-living bacteria. Accordingly, changes in DOM concentrations were closely related to changes in cell numbers of free-living bacteria.

In the ocean diatom aggregates sink to greater depth quite unaffected by zooplankton. Culture experiments however demonstrated that copepod (*Calanus hyperboreus*) grazing on aggregates may occur. It is assumed that attached bacteria utilize preferably particulate carbohydrates, which act as "biological glue", binding diatoms and other particles into aggregates. The degradation of carbohydrates destroys aggregated material into smaller particles, which make them available to feeding. Feeding activities were reflected by increases in concentrations of dissolved organic nitrogen (DON) and total dissolved amino acids (TDAA). This increase could be due to excretion by copepods and to algae damaged during "sloppy feeding". Degradation of POM by protozoa was not observed.

In contrast to the results of *Melosira arctica*, experiments with the colony-forming planktic prymnesiophyte *Phaeocystis* sp. did not show any decomposition of POM. This could be due to acrylic acid, which is produced by the formation of dimethylsulfide (DMS) from dimethylsulfoniopropionate (DMSP). Acrylic acid is an anti-bacterial agent, which inhibits the colonisation of bacteria on algae. However in the marine environment it is suggested that attached bacteria are responsible for the degradation of *Phaeocystis* biomass.

---

The formation of macroscopic aggregates is usually limited to highly productive areas. Data on particulate and dissolved organic matter from oligotrophic regions are scarce and therefore, additional studies were performed in such areas of the Atlantic Ocean. The degradation of POM is mostly restricted to the euphotic zone (down to 100 m depth) and DOM produced by these degradation processes is primarily utilised by heterotrophic bacteria. Additional DOM is transported to Atlantic surface waters via the atmosphere. High DOC-, DON- and amino acid concentrations were found in rainwater samples, originating from anthropogenic and/or continental sources. Especially the annual input of free amino acids, which comprises 6-9% to the surface waters, is an important source of new, biologically utilizable organic compounds. Below the euphotic zone, no substantial changes in concentrations of POM and DOM were found, except for amino acids. In contrast to the culture experiments, where degradation of nitrogenous compounds was not favoured, the concentrations of particulate and dissolved amino acids in the Atlantic Ocean decreased continuously with depth. This decrease was limited to the combined amino acids, in spite of relatively high concentrations of dissolved free amino acids, the major substrate for heterotrophic bacteria.

The generally constant values of POC, DOC, PON and DON below the euphotic zone (>100 m) were also reflected in constant C/N ratios. This suggests that the bulk of DOM and POM in the Atlantic Ocean is almost biologically inert. The concentrations of DON and TDAA in the humic fractions were low as compared to the nutrient-rich polar regions, although the values of DON and TDAA in unfractionated seawater were similar. Photochemical breakdown of resistant high molecular weight DOM, which results in the formation of biologically labile compounds, may be responsible for this phenomenon.

Molecular-weight determinations of dissolved organic matter revealed that about 50% of the DOM is smaller than 500 Dalton. Based on these findings, DOM was fractionated on XAD-2 and in addition by a combination of XAD-7, 4 and 2 resins. XAD-7 and especially XAD-4 have good adsorption capacities for small molecules. The combination of XAD-7-4-2 therefore showed higher concentrations for all parameters. The better adsorption of small molecules was obviously due to the relatively high concentrations of free amino acids (FAA). Thus, the occurrence of FAA in the hydrophobic fractions of DOM indicated that part of the DOM adsorbed on the resins, was not humic.

In conclusion, the transition of POM to DOM during the culture experiments is predominantly caused by bacterial activities. The results allow the prediction that bacterial processes control the formation of DOM in regions with high productivity as well as in oligotrophic areas. A preferred degradation of particulate and dissolved amino acids was

---

observed, although a large portion of the organic matter in the Atlantic Ocean is recalcitrant. This degradation could be a result of nitrogen assimilation by bacteria.

## 1. Einleitung

Organisches Material spielt eine zentrale Rolle in den marinen biogeochemischen Kreisläufen, obwohl es nur einen relativ geringen Anteil im Ozean ausmacht. In der euphotischen Zone wird organisches Material fast ausschließlich durch autotrophe Organismen gebildet, die unter Ausnutzung des Lichtes als Energiequelle aus anorganischen Verbindungen, wie Kohlendioxid und Wasser, organische Moleküle synthetisieren (Photosynthese). Die so gebildeten organischen Substanzen bestehen aus einer Vielzahl von Verbindungen mit fein abgestuften Energiegehalten und Reduktionsvermögen. Konsumenten nehmen das gebildete organische Material auf, verwandeln einen Teil der darin enthaltenen Energie in Wärme um und geben organisches Material in geänderter Form und chemischer Zusammensetzung wieder ab. Diese Remineralisierungsvorgänge führen, neben dem Eintrag über die Atmosphäre, dazu daß die Kohlendioxid- und Nährstoffreservoir im Ozean wieder aufgefüllt werden.

Der Kohlenstoffkreislauf der Ozeane ist allerdings nicht geschlossen, da ein Teil des organischen Kohlenstoffs in Form von Detritus Sedimentationsvorgängen unterliegt. Auch die Bildung von biologisch schwer abbaubaren Verbindungen ist im Hinblick auf die globalen Stoffbilanzen von Bedeutung, da sie wie die sedimentierenden Substanzen, Senken darstellen können, die einen Teil der in der organischen Substanz gebundenen Elemente aus dem Zyklus der Ozeane entfernt.

Obwohl die gesamte marine Biomasse weniger als 1% der gesamten globalen Biomasse ausmacht (Turley und Lochte, 1990), werden ungefähr 21-26% des globalen CO<sub>2</sub>-Bedarfs für die Primärproduktion im ozeanischen Oberflächenwasser umgesetzt (Moor und Bolin, 1986). Der Hauptteil des durch die Primärproduktion fixierten Kohlenstoffs verbleibt durch die Dynamik der Nahrungskette und durch schnelle Umsetzungs- und Remineralisierungsprozesse im Oberflächenwasser (Turley und Lochte, 1990 und darin enthaltene Literatur). Es wird angenommen, daß höchstens 10% der Primärproduktion von der Oberfläche in tiefere Wasserschichten absinkt (Fowler und Knauer, 1986). Das Absinken von partikulärem organischen Material und damit einhergehend das Absinken von photosynthetisch fixiertem Kohlenstoff in tiefere Wassermassen verringert den CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Oberflächenwasser, was zur Folge hat, daß der Atmosphäre weiteres CO<sub>2</sub> entzogen werden kann. Infolge der Remineralisierung des absinkenden organischen Materials kommt es zu einer Erhöhung des Kohlenstoffpools in tieferen Wasserschichten.

Dieser Transport von Kohlenstoff gegen den Gradienten der Kohlenstoffkonzentration bezeichnet man als "biologische Pumpe" (Volk und Hoffert, 1985). Die "biologische Pumpe" schluckt 75% des Kohlendioxids, was vom Meer aufgenommen wird (Wolf-Gladrow, 1994) und stellt somit einen wichtigen Faktor für den globalen Kohlenstoffkreislauf dar.

Die größte Menge organischen Materials liegt im Meer als gelöste oder kolloidale Materie (DOM = dissolved organic matter) und in Form von organischen Partikeln (POM = particulate organic matter) vor. Definitionsgemäß ist POM der Teil des organischen Materials, der einen Glasfaserfilter mit einem Rückhaltevermögen von  $0,45 \mu\text{m}$  nicht passiert (Ogura, 1977). Beide Formen organischen Materials sind sehr mannigfaltig in ihrer Herkunft und Zusammensetzung und stehen miteinander und mit den Organismen in einer dynamischen Wechselbeziehung. Die Konzentration an DOM übersteigt die des POM um ein Vielfaches. Man schätzt eine Gesamtmenge von etwa  $2 \times 10^{17} \text{ g C}$  an DOM und etwa  $2 \times 10^{16} \text{ g C}$  an POM, wobei aber nur ca. ein Viertel des POM der lebenden Materie zugeordnet wird (Abb. 1).

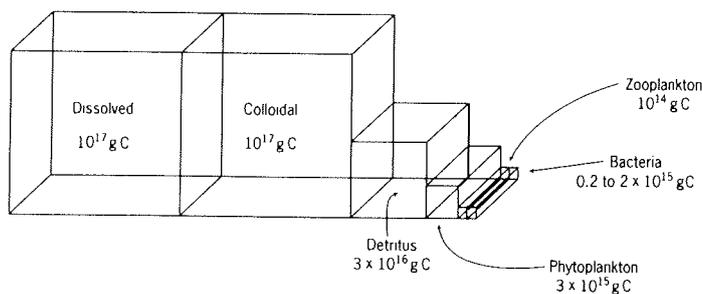


Abb. 1: Verteilung von organischem Kohlenstoff im Ozean; Quelle: An introduction to marine biogeochemistry, S.M. Libes, 1992.

Das lebende POM, daß hauptsächlich aus Phytoplankton und Bakterien besteht, ist in der euphotischen Zone konzentriert und wird zu einem großen Teil durch pelagische Suspensionsfresser (Zooplankton) verwertet. Da der Eintrag von terrestrischem POM ( $4,2 \times 10^9 \text{ g C/y}$ ) in den Ozean im Vergleich zu der marinen Primärproduktion ( $4 \times 10^{16} \text{ g C/y}$ ) (Libes, 1992) gering ist, wird das meiste marine POM *in situ* durch Primärproduzenten erzeugt. Unterhalb der euphotischen Zone liegt der überwiegende Teil des POM als Detritus vor. Detritales POM, das aus Kotballen, totem Zellgewebe und Phytoplanktonaggregaten zusammengesetzt ist, unterliegt während des Sinkprozesses verschiedenen Abbauprozessen. Proteine werden zum Beispiel über Polypeptide zu freien Aminosäuren abgebaut. Diese Aminosäuren werden dann in Fettsäuren und kleinere Moleküle, wie  $\text{CO}_2$  umgewandelt. Polysaccharide, wie Cellulose und Stärke werden zu

Oligosacchariden und dann zu Monosacchariden umgeformt. Ihr vollständiger Abbau endet wie bei den Proteinen bei Kohlendioxid (Libes, 1992). Alle diese Reaktionen sind das Ergebnis von mikrobiellem Abbau sowie dem Verzehr durch höhere Organismen. Das Ausmaß und die Art der Transformation von detritalem POM hängt erstens von der Art und relativen Häufigkeit der Tiefsee-Heterotrophen und zweitens der chemischen Zusammensetzung der absedimentierenden Partikel ab.

Die meisten Partikel sind klein ( $< 20 \mu\text{m}$ ) und sinken nur langsam ( $\leq 1 \text{ m/d}$ ) in tiefere Wasserschichten ab. Aufgrund ihrer geringen Größe werden sie schnell von Bakterien angegriffen und am Ende des mikrobiellen Abbaus verbleiben refraktäre Verbindungen. Eine relativ kleine Anzahl von Partikeln ist größer ( $> 20 \mu\text{m}$ ) und sinkt mit 10-100 m/d schnell ab. Zu dieser Gruppe gehören vor allem die vom Zooplankton produzierten Kotballen (fecal pellets), die für einen großen Teil des organischen Materialflusses zum Meeresboden verantwortlich sind. Eine weitere Gruppe, die den durch die Primärproduktion fixierten Kohlenstoff in größere Tiefen transportiert, ist "Marine Snow". Als "Marine Snow" werden die organischen Aggregate bezeichnet, die 500  $\mu\text{m}$  oder größer im Durchmesser sind. Sie stellen damit die größten absinkenden Partikel im Ozean dar. Die Sinkgeschwindigkeit von "Marine Snow" hängt von der jeweiligen Zusammensetzung der Aggregate ab und liegt zwischen 1-368 m/d (Alldredge und Silver, 1988; Turley und Lochte, 1990). Da "Marine Snow" zwischen 2 und 20% des photosynthetisch fixierten Kohlenstoffs in tiefere Wassermassen transportiert (Alldredge und Gotschalk, 1990), spielt es eine entscheidende Rolle in den biogeochemischen Kreisläufen der Ozeane.

### 1.1 Bildung von makroskopischen Aggregaten ("Marine Snow")

Historisch gesehen wurde der Begriff "Marine Snow" erstmals in den sechziger Jahren von japanischen Wissenschaftlern verwendet, um die durch *in situ* Beobachtungen gefundenen flockigen und absedimentierenden Partikel zu beschreiben. Parallel wurden von amerikanischen Wissenschaftlern absinkende Partikel nicht in ihrer Gesamtheit als "Marine Snow" betrachtet, sondern sie unterteilten diese Partikel in drei Gruppen (Riley, 1963; Gordon, 1970). Die erste Gruppe beinhaltet flockige Ansammlungen bzw. Anhäufungen von kleineren Partikeln, die als organische Aggregate bezeichnet wurden. Ihre Größe variiert zwischen 25-50  $\mu\text{m}$ . Zur zweiten Gruppe zählen die transparenten, kleinen ( $> 50 \mu\text{m}$ ) "Flocken" (Flakes), deren Häufigkeit sich mit zunehmender Tiefe nur wenig verändert und in der letzten Gruppe werden die Trümmer (Debris) von Organismen zusammengefaßt.

Die Bildung von "Marine Snow" kann generell durch zwei Wege beschrieben werden. Einmal können Aggregate *de novo* durch schleimproduzierende marine Organismen bzw. deren Debris gebildet werden. Beispiele hierfür sind die von Zooplankton produzierten Kotballen, gallertartige Larvenhäuser und Mucopolysaccharide, die vor allem von Diatomeen ausgeschieden werden. Die Klebrigkeit der verschiedenen Planktonoberflächen führt dazu, daß weiteres im Wasser befindliches partikuläres Material sich anheften kann. Erreichen die "Partikelflocken" eine Größe  $\geq 0,5$  mm werden sie als "Marine Snow" bezeichnet. Ein weiterer Mechanismus zur Bildung von Aggregaten bzw. "Marine Snow" ist die biologisch-gestützte physikalische Aggregation von kleineren Partikeln. Hierzu gehören Phytoplankton, Mikroorganismen, Kotballen, anorganische Partikel (besonders Ton-Mineralien) und Mikroaggregate. Im Gegensatz zum ersteren Bildungsweg müssen diese kleineren Partikel durch physikalische Prozesse, wie die Brown'schen Molekularbewegung, unterschiedliche Partikeldichte und die laminare und turbulente Scherung (Mc Cave, 1984), zusammengeführt werden. Die auf diesen Wegen zusammengeführten Partikel benötigen "Klebstoff", der durch biologische Prozesse gebildet wird, um zu aggregieren. Als "biologischer Klebstoff" fungiert vor allem das von lebenden oder seneszenten Phytoplanktonzellen produziertes und ausgeschiedenes exopolymere Material (Alldredge und Silver, 1988), welches vorwiegend aus Mucopolysacchariden besteht. Aber auch die von Bakterien ausgeschiedenen extrazellulären Exopolymere (EPS) (Decho, 1990) gelten als Aggregationsagenz.

Die beiden vorgestellten Mechanismen, bei denen die Kollision von Partikeln entscheidend für die Aggregation ist, werden allgemein unter dem Begriff "Flockenbildungstheorie" (coagulation theory) zusammengefaßt. Die Aggregationsrate ist dadurch abhängig von der Konzentration, der Größe, der Klebrigkeit der einzelnen Partikel und von der Stärke der Scherung. Optimale Bedingungen für diese Art der Aggregatbildung werden aber nur bei starken Phytoplanktonblüten vorgefunden. Es wurden aber auch Aggregate in Gebieten beobachtet in denen die Partikelkonzentration und dadurch bedingt auch die Kollisionsfrequenz gering ist (McCave, 1984).

Passow et al. (1994) quantifizierten in Laborexperimenten eine neue Klasse von unsichtbaren organischen Partikeln, die vorwiegend von Phytoplankton und Bakterien ausgeschieden werden. Sie stellten die Hypothese auf, daß diese transparenten extrazellulären Polymere (TEP), welche nicht in der "Flockenbildungstheorie" beinhaltet sind, maßgeblich an der Aggregation von Partikeln beteiligt sind, da die Anwesenheit von TEP zu einer Zunahme der Partikelkonzentration führt, woraus eine größere Kollisionsrate resultiert. Es wird angenommen (Passow et al., 1994; Jackson, 1995), daß TEP durch die Akkumulation von gelösten Kohlenhydraten, die von Phytoplankton in

Form von kolloidalen Fasern ausgeschieden werden, gebildet wird. Die abiotische Bildung von partikulärem organischen Material (TEP) aus gelöster organischer Materie (Polysaccharide) würde auch die hohen Turnover-Raten von DOC während einer Phytoplanktonblüte erklären.

## 1.2 Gelöstes organisches Material

Partikuläres organisches Material stellt die Hauptquelle für gelöste organische Materie dar. Durch aktive Exkretion, postmortaler Autolysis und passiven Verlusten von Substanzen mariner Organismen wird ein großer Teil des DOM gebildet. Phytoplankton und benthische Organismen verlieren mit bis zu 70% einen bedeutenden Teil ihrer Photosynthesprodukte durch einen passiven Diffusionsprozess an das umgebende Wasser (leaching) (Ott, 1988). DOM ist das größte aktive Reservoir von organischem Kohlenstoff und repräsentiert eine wichtige Nahrungsquelle für heterotrophe Organismen, die in Bezug auf ihre Nahrung primär auf die von Autotrophen erzeugte organische Substanz angewiesen sind. Die in den Ozeanen gelöste organische Substanz enthält mehr Kohlenstoff als die terrestrische Biosphäre und ist somit ein wichtiger Faktor im globalen Kohlenstoffkreislauf.

Obwohl gelöstes organisches Material ein wichtiger Bestandteil für viele biochemische Prozesse im Ozean ist, weiß man nur wenig über die Quantität und chemische Zusammensetzung des marinen DOM. Das, durch die Abbauprozesse des POM, entstandene DOM liegt in Form von niedermolekularen, labilen Verbindungen (LMW, low molecular weight) vor. Diese Verbindungen werden schnell von heterotrophen Bakterien assimiliert, so daß sie nur in geringen Konzentrationen ( $< 100 \mu\text{g/L}$ ) nachzuweisen sind. In Abb. 2 sind die Konzentrationsbereiche der verschiedenen gelösten organischen Verbindungen wiedergegeben. Polypeptide und freie Aminosäuren (FAA) stellen die Hauptkomponenten des LMW-DOM dar. Im gelösten und partikulären Material stellen Aminosäuren die wichtigste Quelle von organischem Stickstoff dar. Aminosäuren sind die Grundbausteine von Proteinen, den wichtigsten Strukturkomponenten des lebenden Gewebes. Proteine haben vielfältige biologische Funktionen. Sie dienen als Energiequelle im Organismus und fungieren als Enzyme, Hormone und Antikörper. Sowohl Phytoplankton als auch Zooplankton geben freie (FAA) und gebundenen (CAA) Aminosäuren in das Seewasser ab. Eine weitere wichtige Gruppe im gelösten organischen Material sind Kohlenhydrate und Lipide, die wichtige zelluläre Reservoirs von chemischer Energie darstellen. Kohlenhydrate sind die Hauptkomponenten phytoplanktischer Ausscheidungsprodukte (Alldredge und Silver, 1988; Decho, 1990; Passow et al., 1994; Eberlein et al., 1985). Viele der im Meerwasser

auftretenden Substanzklassen kommen in den marinen Organismen vor. Aber weniger als 30% dieses gelösten organischen Materials sind jedoch Substanzen, die in gleicher Form auch in den lebenden Organismen vorkommen (Hedges, 1987).

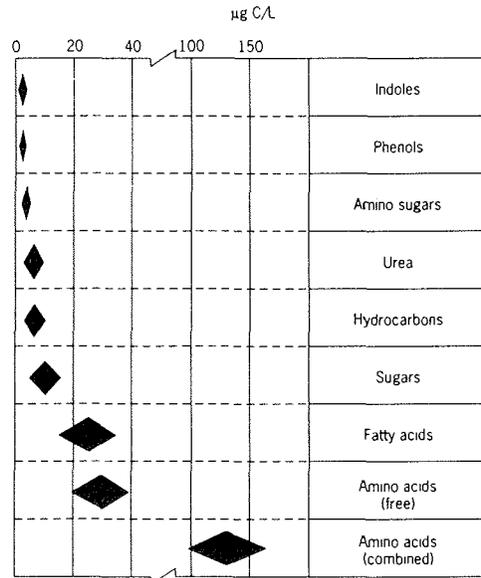


Abb. 2: Konzentrationsbereiche der verschiedenen organischen Substanzklassen im Ozean; Quelle: An introduction to marine biogeochemistry, S.M. Libes, 1992.

Neben den LMW-Verbindungen ist ein Teil des marinen DOM aus hochmolekularen Substanzen (HMW, high molecular weight) zusammengesetzt (Libes, 1992). Diese, als Huminstoffe bezeichneten Verbindungen gehören zu einer Klasse von biogenen, refraktären, organischen Substanzen, die in allen terrestrischen und aquatischen Gewässern präsent sind (Aiken et al., 1985). Die Charakterisierung der marinen Huminstoffe erfolgt traditionsgemäß über ihre makromolekulare Struktur, ihre Farbe und ihre chemische Löslichkeit in Laugen, Säuren und Alkoholen. Die Anreicherung von Huminstoffen aus aquatischem DOM wird überwiegend mit Harzen des XAD-Typs durchgeführt (Mantoura und Riley, 1975; Aiken et al., 1979; Lara und Thomas, 1994; Esteves et al., 1995). Die Menge und Zusammensetzung der Huminstoffe wird durch die jeweiligen Extraktions- und Elutionsmethoden beeinflusst, was eine eindeutige Charakterisierung erschwert. Harvey et al. (1983) bezeichneten die bei der Elution mit einer Laugen/Alkohol-Mischung gewonnenen organischen Verbindungen als Huminstoffe, während andere Autoren (Fu und Pocklington, 1983) die in der Alkohol-Fraktion gelösten Substanzen nicht als Huminstoffe betrachteten. Inwieweit die Definition der marinen Huminstoffe als biologisch schwer abbaubare Verbindungen mit den Elutionsverfahren in Einklang gebracht werden kann, ist unklar.

Die Bildung von marinen Huminstoffen wird stark diskutiert. Es wird angenommen, daß sich die durch den Abbau des POM gewonnenen LMW-Verbindungen, durch Kondensations-, Polymerisations-, Oxidations- und Reduktionsreaktionen zu Huminstoffen umsetzen (Abb. 3, Libes, 1992).

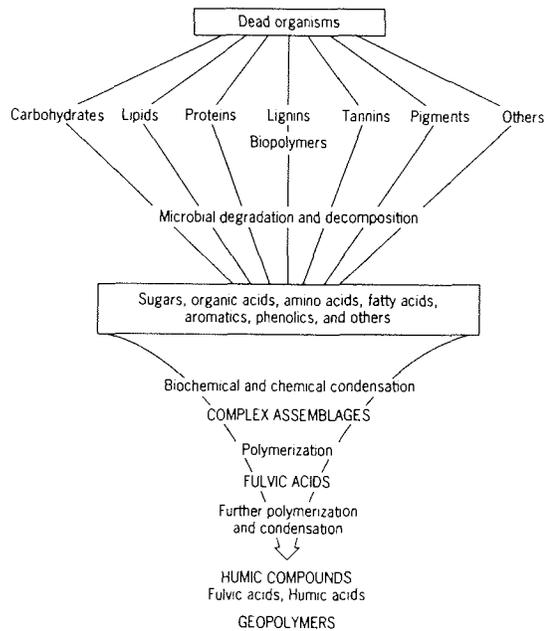


Abb. 3: Ein einfaches Schema für den Humifizierungsprozeß; Quelle: An introduction to marine biogeochemistry, S.M. Libes, 1992.

Die molekulare Struktur der resultierenden Huminstoffe ist sehr variabel, da ihre Zusammensetzung durch die verfügbaren LMW-Moleküle kontrolliert wird. Im Vergleich zu terrestrischen Huminstoffen, bei denen Lignin der Ausgangsstoff für die Huminstoffbildung ist, besitzen marine Huminstoffe ein geringeres Molekulargewicht (nominelle Trenngrenze: 500-1000 D) (Ogura, 1977; Lara und Thomas, 1995). Die Struktur der marinen Huminstoffe ist weniger aromatisch als die der terrestrischen. Sie besitzen weniger phenolische Gruppen sind dafür aber reich an aliphatischen Verbindungen und enthalten mehr Stickstoff, Schwefel, Carbonyl- und Carboxylgruppen. Die Carboxylgruppen geben den Huminstoffen schwach-saure Eigenschaften, und es wird angenommen, das dieser Sachverhalt für die Ionenbindungs-kapazitäten der Huminstoffe verantwortlich ist (Tipping und Hurley, 1992).

Über die Rolle der Huminstoffe innerhalb der dynamischen Prozesse des DOM im Seewasser und einen möglichen Einfluß auf die atmosphärische CO<sub>2</sub>-Konzentration ist

wenig bekannt. Während in küstennahen Gebieten der Anteil der Huminstoffe am DOM-Pool mit 50% angegeben wird, liegt ihr Anteil im Meer bei ca. 10-30% (Skoog, 1995; Lara und Thomas, 1995). Die DOM-Konzentrationen sind am größten im Oberflächenwasser, da dort das meiste organische Material gebildet wird und nehmen mit zunehmender Tiefe ab. Untersuchungen von Williams und Druffel (1987) im Pazifischen Ozean ergaben, daß DOC aus der Tiefsee aufgrund der  $^{14}\text{C}$ -Werte ein mittleres Alter von 6000 Jahren hat. Die Messung des Kohlenstoffisotopes im Oberflächenwasser ergab ein Alter von 1300 Jahren. Das bedeutet, daß labile und inerte Komponenten im Oberflächenwasser parallel auftreten, während in tieferen Wasserschichten die schwer abbaubaren Komponenten dominieren (Williams und Druffel, 1987; Benner et al., 1992).

Große, schnell absinkende Aggregate bzw. "Marine Snow" (POM) und schwer abbaubares DOM sind wichtige Komponenten für den Kohlenstofftransport von der Oberfläche in tiefere Wasserschichten. Im Vergleich zu dem partikulären organischen Material kommt den gelösten organischen Substanzen eine Schlüsselstellung im Verständnis des Kohlenstoffflusses im Ozean zu, da nach Smith et al. (1992) der Materialfluß in die Tiefe eher in Form von langsam abbaubarem DOM erfolgt. Aus diesem Grund ist es wichtig die Mechanismen zu untersuchen, die den Übergang von POM in DOM bestimmen.

## 2 Fragestellung

Die vorliegende Arbeit sollte den Abbau von organischen Aggregaten ("Marine Snow") unter verschiedenen Versuchsbedingungen, sowie die Wechselwirkung dieser Abbauprozesse mit dem gelösten Pool untersuchen. Diese Untersuchungen wurden an makroskopischen organischen Aggregaten ("Marine Snow") der Diatomeenart *Melosira arctica* und der Pymnesiophyceae *Phaeocystis* sp. durchgeführt, um den Einfluß unterschiedlicher Algenarten auf diese Stoffumsetzungen zu berücksichtigen. Hierbei sollten folgende Fragen bearbeitet werden:

- Welche Rolle spielen verschiedene Organismengruppen, wie heterotrophe Mikroorganismen (Bakterien, Protozoen) und Mesozooplankton beim Abbau von POM?
- Wie wirken sich die verschiedenen Abbauprozesse auf den gelösten organischen Pool aus?
- Wie verändert sich die Aminosäurezusammensetzung im partikulären und gelösten Material?

Um die Bedeutung der Ergebnisse dieser Laboruntersuchungen für Stoffumsetzungen im Freiland einschätzen zu können, sollten ergänzende Felduntersuchungen durchgeführt werden. Da die Bildung von organischen Aggregaten vorwiegend auf Gebiete mit hoher Primärproduktion beschränkt ist, sollte im zweiten Teil dieser Arbeit ein oligotrophes System untersucht werden. Als Untersuchungsgebiet bietet sich der Atlantische Ozean an, da große Teile dieser Region biologisch wenig aktiv sind. Es stellten sich dabei folgende Fragen:

- Wie verläuft die Entstehung von DOM aus POM in oligotrophen Regionen?
- Verändert sich das durch sedimentierende Partikel entstandene DOM in der Wassersäule?
- Wie sieht der Anteil und die Zusammensetzung an refraktären Verbindungen aus?
- Wie verändert sich die Aminosäurezusammensetzung in den hydrophoben Fraktionen?
- Ist der Eintrag von DOM durch Naßdeposition in die an Nährstoffen verarmten Oberflächenwasser des Atlantischen Ozeans von Bedeutung?

### 3 Material und Methoden

Das Probenmaterial wurde auf den Expeditionen ARK X/1 (06.07.-15.08.94) und ANT XII/1 (18.10.-21.11.94) mit FS "Polarstern" sowie in der Deutschen Bucht mit dem Forschungskutter "Aade" der Biologischen Anstalt Helgoland (29.04.94) gesammelt. Für Laboruntersuchungen zum Abbau von Phytoplanktonbiomasse wurde in der Deutschen Bucht eine Position ausgewählt, die südlich von Helgoland lag (54°06'N, 7°50'E). Hier wurden die am Ende einer *Phaeocystis*-Blüte ablaufenden Prozesse untersucht. Bei der ARK X/1-Expedition wurde im ostgrönländischen Eisrandgebiet (75°N, 12°W) die Phytoplanktonart *Melosira arctica* für diese Untersuchungen gesammelt. Vergleichende Felduntersuchungen wurden im Atlantischen Ozean während der Expedition ANT XII/1 durchgeführt. An acht Stationen wurden unterschiedliche Wassermassen beprobt. Zusätzlich wurde in Zusammenarbeit mit der Schwermetallgruppe der Sektion Geophysik der Stoffaustausch zwischen Atmosphäre und Meer, insbesondere im Gebiet der ITCZ (intertropische Konvergenzzone) untersucht.

#### 3.1 Probennahme und Lagerung während ANT XII/1

Während der Expedition ANT XII/1 wurde ein Rosettenschöpfer mit CTD-Sonde für die Probennahme verwendet. An fünf Stationen sind jeweils zwei Proben aus der euphotischen Zone (25 und 100 m Tiefe) und zwei aus repräsentativen Wassermassen des Atlantiks genommen worden. An drei weiteren Stationen sind jeweils 12 Tiefen beprobt worden. (Abb. 4 und Tab. 1).

Direkt nach der Probennahme wurden alle Proben an Bord über vorgereinigte (5h bei 550°C geglüht) GF/F-Glasfaserfilter (0,7 µm Rückhaltevermögen, Whatman International, UK) filtriert. Die Proben wurden nach der Filtration sofort der jeweiligen Fraktionierungsprozedur unterzogen. Proben für DOC-Messungen wurden in Glasampullen eingeschmolzen oder in 1 L PE-Flaschen aufbewahrt und sofort bei -30°C eingefroren. DON-, sowie Aminosäureproben wurden in PE-Flaschen mit 3,5%iger HgCl<sub>2</sub>-Lösung (3 ml auf 1 L Probe) bei +4°C gelagert, um den bakteriellen Abbau zu verhindern. Die bei der Fraktionierung von DOM über XAD-Harze gewonnenen Eluate sind in 1 L-Glasflaschen bei -30°C gelagert worden. Die Filter mit partikulärem Material wurden in Schraubdeckelglasröhrchen (Schott, Deutschland) bei -30°C tiefgefroren.

Die Regenproben wurden mit einem Totaldepositionssammler (TDS) gesammelt. Der TDS bestand aus einer einfachen schnell zu wechselnden Flaschen/Trichterkombination, die auf dem Peildeck von FS "Polarstern" angebracht war. Die Trichter/Flaschenkombination war mit einer Kunststoffolie verschlossen und wurde erst unmittelbar vor dem Regenereignis geöffnet, um den Eintrag von trocken deponiertem Material auszuschließen. Die Reinigung der Probenahmematerialien erfolgte in Anlehnung an die Arbeit von Kriews et al. (1996).

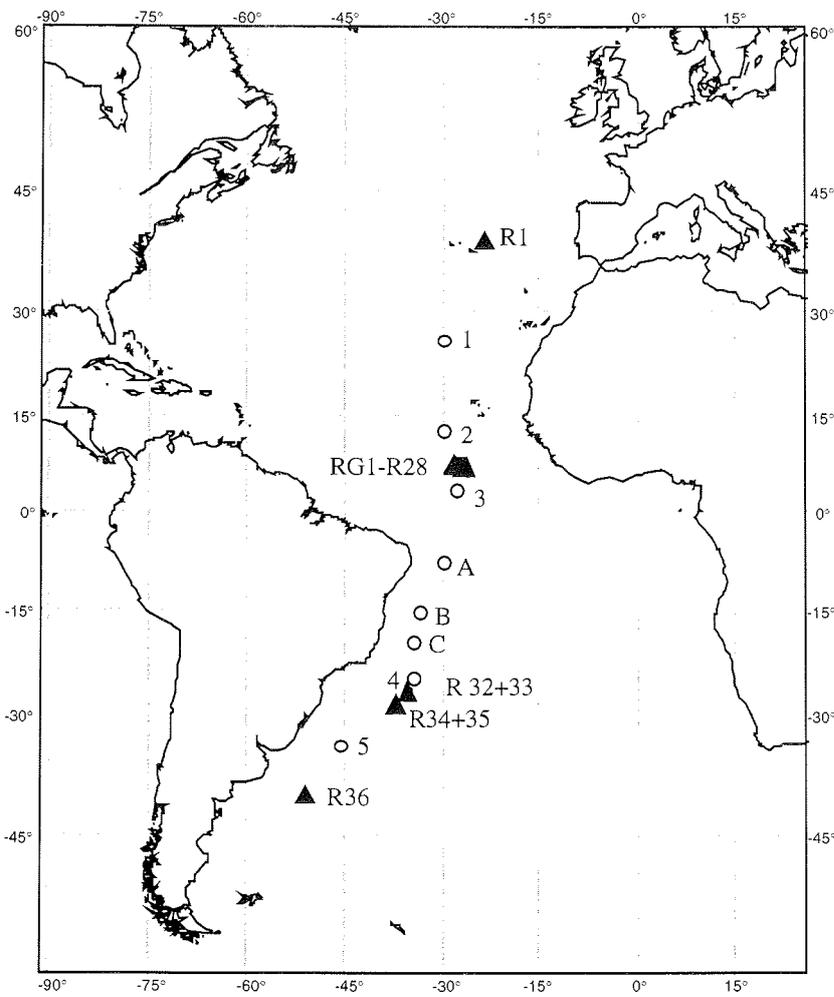


Abb. 4: Probenahmestationen (o) und beprobte Regenereignisse (▲) während der Polarsternfahrt ANT XII/1

Tab. 1: Positionen und Wassermassen der Atlantikstationen. A = Fünf Stationen/vier Tiefen, B = hochaufgelöste Stationen. NACW, North Atlantic central water. SACW, South Atlantic central water. Med., water of Mediterranean origin. NADW, North Atlantic deep water. AAIW, Antarctic intermediate water. AABW, Antarctic bottom water.

A)	Breite	Länge	Tiefe (m)	Wassermasse
	25°20,018'N	28°00,019'W	400 1200	NACW Med.
	12°09,900'N	28°00,200'W	800 3500	AAIW NADW
	02°00,306'N	25°00,335'W	600 1600	AAIW NADW
	27°00,030'S	34°48,510'W	400 800 4410	SACW AAIW AABW
	35°00,650'S	43°50,500'W	800 1500	AAIW NADW
B)	Breite	Länge	Tiefe (m)	Wassermasse
	09°30,148'S	28°30,102'W	20-1500	SACW, AAIW, Med.
	18°00,480'S	32°24,000'W	0-3500	AAIW,Med., NADW
	20°59,870'S	32°55,790'W	10-3500	SACW, AAIW, NADW, AABW

### 3.2 Laboruntersuchungen zum Phytoplanktonabbau

Die Untersuchungen zum Phytoplanktonabbau wurden in Zusammenarbeit mit der Sektion Biologische Meereskunde durchgeführt. Die Durchführung und Planung der Experimente wurden von Steffen Burkhardt (Versuch mit *Melosira arctica*), sowie von Steffen Burkhardt, Humberto Gonzales, Christian Hamm und Stefan Sievert (Versuch mit *Phaeocystis* sp.) vorgenommen.

### 3.2.1 Aggregatabbauversuche mit *Melosira arctica*

Um den Abbau von organischen Aggregaten zu untersuchen, wurden große Mengen von *Melosira* -Gemeinschaften im Eisrandgebiet Ostgrönlands mit einem Sieb von der Oberfläche abgeschöpft und in Wannen mit Oberflächenwasser gelegt. Der Wanneninhalt wurde dann in 20 L Kanister überführt und durch Schütteln homogenisiert. Anschließend wurden jeweils 200 ml der homogenisierten Algenmasse auf 54 Rolltanks verteilt und mit filtriertem Oberflächenwasser aufgefüllt. Die Rolltanks waren zylindrische 2,15 L Gefäße, die um die horizontale Achse rotierten. Die Versuchsreihe fand parallel in fünf verschiedenen Versuchsansätzen statt:

- 1) Lichtinkubation in filtriertem Seewasser
- 2) Dunkelinkubation in filtriertem Seewasser
- 3) Dunkelinkubation mit Protozoen in filtriertem Seewasser (höhere Anzahl an Protozoen bei Rolltankbefüllung, da nicht durch GF/F-Filter, sondern durch 100 µm Gaze filtriert wurde)
- 4) Dunkelinkubation mit Copepoden (*Calanus hyperboreus*) in filtriertem Seewasser
- 5) Kontrollinkubation (Dunkelinkubation in filtriertem Seewasser, HgCl<sub>2</sub> vergiftet)

In gewissen Zeitabschnitten wurden die Rolltanks beprobt (Tab. 2). Dazu ließ man das aggregierte Material absinken und filtrierte 2100 ml des Kulturmediums ab (Fraktion II = nicht aggregiertes Material). 50 ml Aggregat wurden dann in einen Meßzylinder überführt und mit 150 ml des Kulturmediums aufgefüllt. Davon wurden 5 ml filtriert (Fraktion I = aggregiertes Material). In den Rückständen wurden PAA, POC, und PON und in den Filtraten DOC, DON, TDAA und Nährstoffe bestimmt.

Tab. 2: Probennahmezeiten nach der Rolltankbefüllung für die verschiedenen Versuchsansätze.

Versuchsansatz	Probennahme (Tage)
Lichtinkubation	2,6,10,14,23
Dunkelinkubation	2,6,10,14,18,23
Dunkelinkubation mit Protozoen	2,6,10,14,23
Dunkelinkubation mit Copepoden	2,11,13,19,24
Kontrollinkubation (HgCl <sub>2</sub> vergiftet)	2,6,10,14,23

### 3.2.2 Aggregatabbauversuche mit *Phaeocystis* sp.

Für den Abbauersuch wurde eine Station in der Deutschen Bucht beprobt. Die Proben wurden in Glasflaschen umgefüllt und bis zur weiteren Aufarbeitung an Land im Dunkeln bei 0°C gelagert. Von den Wasserproben wurden im Labor 500 ml filtriert, in zwei 200 ml Braunglasflaschen abgefüllt und bei -20°C gelagert. Die Filter wurden in Schraubdeckelglasröhrchen ebenfalls bei -20°C eingefroren. An den Rückständen wurden PAA, POC und PON und in den Filtraten DOC, DON, TDAA und Nährstoffe bestimmt. Das restliche Wasser wurde dann unfiltriert in 28 Rolltanks (siehe 3.2.1) mit einem Fassungsvermögen von 1,2 L umgefüllt und im Dunkeln für einen Zeitraum von 14 Tagen inkubiert. Auch hier wurden die Rolltanks in bestimmten Zeitintervallen beprobt (Tab. 3). Jeweils zwei Tanks wurden vollständig für die Bestimmung von POC und PON filtriert. Aus einem weiteren Tank wurden dann 200 ml für die Bestimmung der restlichen Parameter (siehe oben) abfiltriert. Die Rückstände und Filtrate sind bei -20°C gelagert worden.

Tab. 3: Probennahmezeiten nach der Rolltankbefüllung für die verschiedenen Versuchsansätze.

<u>Versuchsansatz</u>	<u>Probennahme (Stunden)</u>
Dunkelinkubation	12, 24, 34, 81, 179, 225, 297

### 3.3 Felduntersuchungen im Atlantischen Ozean

Während der Atlantik-Expedition wurden an fünf Stationen vier Tiefen (siehe Tab. 1) beprobt. Jeweils die Oberfläche und die tiefste Tiefe wurden zur Fraktionierung von DOM über XAD-Harze verwendet. Von allen vier Tiefen ist die Molekülgrößenverteilung durch Ultrafiltration bestimmt worden. An den drei weiteren Stationen (siehe Tab. 1) wurden in 12 Tiefen, im Bereich zwischen 10-3500 m, DON- und DOC-Konzentrationen bestimmt.

#### 3.3.1 Molekülgrößenfraktionierung durch Ultrafiltration

Die Ultrafiltration ist eine Trenntechnik, bei der semipermeable Membranen eingesetzt werden, um gelöste Komponenten in Stoffgemischen aufgrund ihrer Molekülgröße aufzutrennen. Es wurden die Membranen (Amicon, Witten) der YC-, YM- und XM-Serie

verwendet. Die YC-Serie mit der niedrigsten verfügbaren Trenngrenze, sowie die YM-Serie, die über die meisten nominellen Trenngrenzen verfügt, bestehen aus hydrophilen Materialien. Der XM-Membrantyp besitzt ein inertes nichtionisches Polymermaterial und wird zur Konzentrierung von großen Makromolekülen benutzt. In Tab. 4 sind die Membranen und ihre jeweiligen Trenngrenzen zusammengefaßt.

Tab. 4: Ultrafiltrationsmembranen und ihre Trenngrenzen

Membran-Typ	Trenngrenze (Dalton)	Arbeitsdruck (bar)
XM 300	300000 D	0,7
YM 100	100000 D	0,7
XM 50	50000 D	0,7
YM 30	30000 D	1,5
YM 10	10000 D	2,5
YM 3	3000 D	3,7
YM 1	1000 D	3,7
YC 05	500 D	3,7

Die Ultrafiltrationsmembranen wurden mehrmals in Milli-Q-Wasser gewässert, um das bei der Herstellung verwendete Glycerin zu entfernen (Aiken, 1984). Anschließend wurden die Membranen, in Anlehnung an die Arbeit von Carlson (1985), wiederholt mit 25%iger Ethanol-Lösung, sowie mit 1%iger NH<sub>4</sub>OH-Lösung gespült. Dann wurden sie mehrmals mit Milli-Q-Wasser behandelt, um etwaige Rückstände der Spüllösungen zu entfernen. Um den Abbau durch Bakterien zu verhindern wurden die gereinigten Membranen in 0,02%iger Natriumazidlösung gelagert. Vor jedem Gebrauch sind die Membranen nochmals intensiv mit Milli-Q-Wasser gespült worden.

Die Proben wurden von den CTD-Schöpfern aus in 1 L Glasflaschen gefüllt und sofort filtriert. Das partikuläre Material wurde in Schraubdeckelglasröhrchen aufbewahrt und bei -30°C gelagert. Von dem Filtrat wurden 90 ml Probe für die Bestimmung von DOC und DON abgenommen. Die restlichen 910 ml sind dann über die XM 300 Membran mit einem Druck von 3,7 bar fraktioniert worden. Es wurde fast bis zur Trockene (10 ml) filtriert. Von den verbleibenden 900 ml wurden wiederum 90 ml für die verschiedenen Bestimmungen abgenommen (Abb. 5). Durch Differenzbildung wurden die jeweiligen Konzentrationen an DON und DOC in der entsprechenden Molekulargewichtsklasse ermittelt.

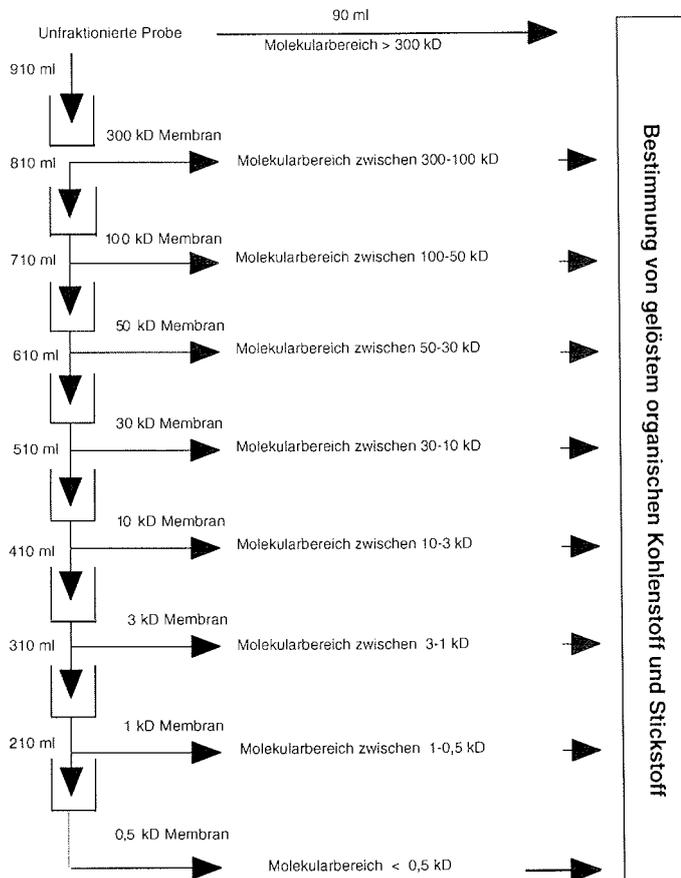


Abb. 5: Fließschema der Ultrafiltration

### 3.3.2 Fraktionierung von DOM über XAD-Harze

Die Fraktionierung von DOM aus den Seewasserproben erfolgte säulenchromatographisch über XAD-Harze (Serva, Heidelberg). Es wurden die XAD-Harze 7, 4 und 2 verwendet. Im Allgemeinen sind XAD-Harze nichtionische, durchlässige Copolymere, welche über große Oberflächen verfügen. Sie besitzen, im Vergleich zu Silikagelen, Nylon- und Polyamid-Pudern größere Adsorptionskapazitäten und sind besser zu eluieren (Mantoura und Riley, 1975). Die Harze XAD-2 und XAD-4

sind Styroldivinylbenzolpolymer-Adsorberharze und besitzen einen aromatischen, hydrophoben Charakter. XAD-4 unterscheidet sich von XAD-2 durch eine höhere Konzentration von Divinylbenzol, einer größeren Oberfläche, einer weniger durchlässigen Struktur und einer höheren Adsorptionskapazität. XAD-7 dagegen ist ein Acrylsäureesterpolymer-Adsorberharz. Im Gegensatz zu XAD-2 und XAD-4 ist es nicht aromatisch, weist eine höhere Hydrophilie auf und zeigt geringe Fähigkeiten zum Ionenaustausch. In Tab. 5 sind die wichtigsten Harzparameter zusammengefaßt.

Tab. 5: Parameter der XAD-Harze

Parameter	XAD-2 und XAD-4	XAD-7
Matrix	Styroldivinylbenzolpolymer	Acrylsäureesterpolymer
Partikelgröße	0,3-1,2 mm	0,3-1,2 mm
Oberfläche	XAD-2: $\geq 290 \text{ m}^2/\text{g}$ XAD-4: $\geq 700 \text{ m}^2/\text{g}$	$\geq 400 \text{ m}^2/\text{g}$
Polarität	niedrig	mittel
Porengröße	XAD-2: 9 nm XAD-4: 5 nm	8 nm

Da die XAD-Harze 7, 4 und 2 sich in ihrer Matrix grundlegend unterscheiden und dadurch bedingt auch andere Adsorptionseigenschaften besitzen, wurden die Proben einmal nur über XAD-2 und dann über eine Kombination aus allen drei Harztypen fraktioniert.

### 3.3.2.1 Anreicherung von DOM auf XAD-Harzen

Vor Verwendung der Harze (60 ml) wurden diese jeweils mit 500 ml Dichlormethan, Methanol, 0,2 N NaOH und 0,01 M HCl gespült. Dieser Spülvorgang wurde fünf Mal in umgekehrter Reihenfolge wiederholt. Die Reinigung erfolgte sowohl vor als auch nach dem Befüllen der Säulen. Am Schluß mußte die Säule mit Methanol gefüllt sein.

Es wurden 60 ml von XAD-2, bzw. je 20 ml von XAD-7,-4 und -2 (aufgeschlämmt in MeOH) in Chromatographiesäulen überführt. Die Säulen waren 40 cm lang mit einem Innendurchmesser von 2 cm. 20 L Seewasserprobe wurden mit 20 ml HCl (suprapur 30%, Merck, Darmstadt) auf  $\text{pH} = 2$  angesäuert. Diese 20 L wurden langsam über das XAD-Harz extrahiert. Aufgrund der großen Volumina wurden die Proben nicht filtriert. Der Versuchsaufbau war so konzipiert, daß zwischen Probenbehälter und

Chromatographiesäule Quarzwolle (5h bei 550°C geglüht) gelagert war, um das partikuläre Material zurückzuhalten. Bei Bedarf wurde die Quarzwolle gewechselt. Nach dem Durchgang der Probe wurden die Harze mit 250 ml 0,01 M HCl gespült, um Salzreste zu entfernen. Die adsorbierten Substanzen wurden dann zuerst mit 250 ml 0,2 M NaOH (hydrophob saure Fraktion (hydrophobic acid, HbA) und anschließend mit 250 ml MeOH (hydrophob neutrale Fraktion (hydrophobic neutral, HbN) eluiert. Beide Fraktionen wurden getrennt von einander aufgefangen und bis zur weiteren Aufarbeitung an Land bei -30°C aufbewahrt.

### 3.3.2.2 Aufarbeitung der Eluate

#### A) HbA-Fraktion (NaOH-Eluate)

Von den 250 ml Eluat wurden 25 ml entnommen, in eine 100 ml PE-Flasche überführt und mit 75 ml 0,2 N NaOH versetzt. Da der pH-Wert für nachfolgende Bestimmungen zu hoch war, mußte die Probe neutralisiert werden. Dazu wurde eine Lösung von 32,1 g Borsäure (p.a., Merck, Darmstadt) und 89,5 ml HCl (suprapur 30%, Merck, Darmstadt) in 1 L Milli-Q-Wasser benötigt. Durch die Zugabe von 20 ml dieser Lösung zu jeweils 100 ml Probe wurde ein pH-Wert von 8-8,5 erreicht (Überprüfung des pH-Wertes). Die HbA-Fraktion wurde dann mit 360 µl 3,5%iger HgCl<sub>2</sub>-Lösung versetzt und bei 4°C gelagert.

#### B) HbN-Fraktion (MeOH-Eluate)

50 ml wurden dem 250 ml Eluat entnommen und in einen 100 ml Spitzkolben überführt. Anschließend sind die Eluate am Rotationsverdampfer unter Vakuum bei 40°C bis zur Trockene eingengt worden. Zur vollständigen Entfernung des Methanols wurden die Proben über Nacht im Gefriertrockner (Alpha I, Christ, Deutschland) getrocknet. Dann wurden die Proben in 50 ml Milli-Q-Wasser aufgenommen und 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um eventuell auftretendes partikuläres Material vollständig zu lösen. Aus diesen 50 ml wurden dann 10 ml für DOC-Messungen entnommen, in 25 ml Ampullen eingeschmolzen und bei -20°C gelagert. Zu den restlichen 40 ml Probe gab man anschließend 58 ml Milli-Q-Wasser und 1,7 ml konzentrierte NaOH (suprapur 32%, Merck, Darmstadt) zu. Dieses entsprach dem pH-Wert in den unbehandelten HbA-Fractionen und die Methanoleluate konnten, wie für die NaOH-Eluate beschrieben, weiter verarbeitet werden.

Durch das Arbeiten mit identischen Puffervolumina für alle Proben wurde die Erfassung der Blindwerte, die für jeden Aufarbeitungsschritt bestimmt wurden, und die Auswertung der Proben vereinheitlicht. An den Eluaten wurden Aminosäuren, DON sowie DIN-Messungen durchgeführt.

### **3.3.3 Bestimmung von partikulärem organischen Kohlenstoff (POC) und Stickstoff (PON)**

Partikuläres Material, welches während der Abbauprobe gesammelt wurde, ist mit einem Carlo Erba NA-1500 C/N-Analysator bestimmt worden. Zur Kalibrierung des Gerätes diente Acetanilid ( $C_8H_9NO$ ). Mit diesem Standard wurden Lösungen im Bereich zwischen 1,5-7,4  $\mu M$  hergestellt. Das während der Atlantik-Expedition gesammelte partikuläre Material wurden mit einem C/N-Analysator der Firma Europe Scientific bestimmt (ANCA-LC-System, Isotopen-Massenspektrometer), wodurch gleichzeitig die Messung des Isotopenverhältnisses für das Kohlenstoffatom möglich war. Zur Kalibrierung des Gerätes wurde ein 100  $\mu g$  N Harnstoff-Standard verwendet.

Für die Bestimmung des partikulären organischen Kohlenstoffs mußten die eingefrorenen Filter 24 h mit konzentrierter Salzsäure in einem Exsikkator gelagert werden, um den anorganischen Kohlenstoff zu entfernen. Anschließend wurden sie ca. einen Tag bei 60°C getrocknet und bis zur Messung in einem mit KC Trockenperlen ( $SiO_2 / Al_2O_3$ ) gefüllten Exsikkator aufbewahrt.

### **3.3.4 Bestimmung von Aminosäuren**

Die Bestimmung der Aminosäuren wurde mit der Hoch-Leistungs-Flüssig-Chromatographie (HPLC) mit Vorsäulenderivatisierung und Fluoreszenzdetektion durchgeführt. Die Vorsäulenderivatisierung (Derivatisierung vor der Injektion) steigert erheblich die Detektionsempfindlichkeit und die Derivatisierungsreaktion muß mit den Eluationspuffern nicht verträglich sein. Als Derivatisierungsreagenz wurde ortho-Phtaldialdehyd (OPA) verwendet. OPA bildet mit primären Aminen in Gegenwart einer Thiolverbindung (2-Mercaptoethanol) bei alkalischem pH-Wert ein fluoreszierendes Isoindolringsystem (Abb. 6)

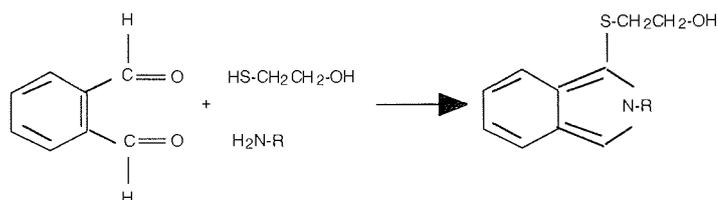


Abb. 6: Reaktionsschema für die Derivatisierung von Aminosäuren mit OPA/2-Mercaptoethanol

Ein Nachteil dieser Methode ist, daß nur primäre Aminosäuren bestimmt werden können und daß die Derivate relativ instabil sind. Dadurch mußte eine genau festgelegte Reaktionszeit eingehalten werden. Dieses konnte durch eine vollautomatische Derivatisierung erreicht werden. Die Bestimmung der Gesamtaminosäuren (TDAA, Total Dissolved AA) und der freien Aminosäuren (FAA, Free AA) erfolgte in Anlehnung an die Arbeit von Hubberten (1994), bei der im Vergleich zu Mopper und Lindroth (1982) eine bessere Reproduzierbarkeit erreicht werden konnte. Die Tabellen 6 und 7 geben einen Überblick über die Analysenbedingungen und die Geräteparameter.

Tab. 6: Analysenbedingungen für die Aminosäurebestimmung

Säule	Lichrospher 100 RP-18,5 µm, 250x4 mm
Vorsäule	Lichrospher 100 RP-18,5 µm, 4x4 mm
Säulentemperatur	38°C
Injektionsvolumen	200 µl
Detektion	Fluoreszenz: Ex 340 nm/ Em 455 nm
Eluenten	0,1 M Phosphatpuffer mit 1,25% THF (pH= 6,8), Methanol, Milli-Q-Wasser
Flußrate	0,8 ml/ min

Tab. 7: Gerätebedingungen für die Aminosäurebestimmung

HPLC- System der Firma Merck, Darmstadt

Pumpe	Lichrograph L-6200 Gradientenpumpe
Säulenofen	L-5025 Column Thermostat
Probengeber	Merck-Hitachi AS 4000 Intelligent Autosampler
Detektor	F-1050 Fluorescence Spektrophotometer
Integrator	D-2500 Chromatointegrator

Zur Bestimmung der gelösten Gesamtaminosäuren und der partikulären Aminosäuren müssen die gebundenen Aminosäuren in freie Aminosäuren überführt werden. Dazu wurden die Proben einer Hydrolyse unterzogen. FAA können ohne eine Vorbehandlung direkt mit der HPLC gemessen werden, da der für die Analyse benötigte pH-Wert von acht im Seewasser gegeben ist (Libes, 1992). Die Bestimmung der gebundenen Aminosäuren (CAA) ergab sich rechnerisch aus der Differenz der gelösten Gesamtaminosäuren und der freien Aminosäuren. Die freien Aminosäuren Asparagin (asn) und Glutamin (gln) werden bei der Hydrolyse in ihre entsprechenden Säuren (asp und glu) überführt. Daher mußte man bei der Differenzbildung  $TDAA - FAA = CAA$ , die Konzentrationen für die freien Aminosäuren asn und asp, sowie gln und glu addieren und dann von der TDAA-Konzentration subtrahieren. Weiterhin ergab sich die Schwierigkeit, daß Glutamin und Histidin (his) bei der Bestimmung der freien Aminosäuren nicht getrennt wurden. Hier wurde angenommen, daß gln und his im Verhältnis 1:1 auftreten.

Für die Messung der TDAA wurden in einer 50 ml Ampulle 10 ml Probe (Seewasser oder Eluat) mit 10 ml HCl (suprapur 30%, Merck, Darmstadt) und 100 µl einer 11,36 mM Ascorbinsäurelösung versetzt. Die Ascorbinsäure wurde zugegeben, um den Verlust von Aminosäuren infolge oxidativen Abbaus durch Nitrat vorzubeugen (Robertson et al., 1987). Anschließend sind die Proben mindestens 30 Sekunden mit Stickstoff begast worden, um den oxidativen Abbau der Aminosäuren durch Luftsauerstoff zu vermeiden. Die Filter für die Bestimmung der PAA (partikuläre Aminosäuren) wurden mit 10 ml Milli-Q-Wasser in eine 50 ml Glasampulle gegeben und wie oben beschrieben behandelt. Danach wurden die Ampullen abgeschmolzen und 24 h bei 110°C gekocht. Nach dem Abkühlen wurden die Hydrolysate mit 8,9 ml einer Lösung von 30 g Borsäure (p.a., Merck, Darmstadt) in 1 L NaOH (p.a. 32%, Merck, Darmstadt) neutralisiert. Zur exakten Einstellung des pH-Wertes auf pH = 8-8,5 gab man tröpfchenweise mit einer 50 µl Pipette 32%ige NaOH oder 30%ige HCl hinzu. Die pH-Messung erfolgte mit einer Elektrode direkt in der Ampulle. Die so gepufferten Lösungen konnten ohne weitere Behandlung zur Aminosäurebestimmung eingesetzt werden.

### **3.3.5 Bestimmung von gelöstem anorganischen Stickstoff (DIN)**

Die Salze Nitrat, Nitrit und Ammonium wurden mit Hilfe eines Technicon Autoanalyzer II Systems ermittelt. Nitrat und Nitrit wurden nach Armstrong et al. (1967) und Ammonium nach Koroleff (1969) bestimmt. Die Berechnung von gelöstem anorganischen Stickstoff (DIN) erfolgte dann durch die Addition der Konzentrationen von Nitrat, Nitrit und Ammonium.

### **3.3.6 Bestimmung von gelöstem organischen Stickstoff (DON)**

Für die Bestimmung von DON wurde die Na<sub>2</sub>Oxidationsmethode nach Koroleff (1977, 1983) verwendet. DON wird aus der Differenz des gesamt gelösten Stickstoffs und des gelösten anorganischen Stickstoffs ermittelt. Um den gesamt gelösten Stickstoff zu ermitteln, mußte der in den organischen Verbindungen gebundene Stickstoff zu Nitrat oxidiert werden. Dazu wurden 20 ml Probe in Teflongefäße gegeben, mit 3 ml Aufschlußreagenz versehen und zwei Stunden bei 120 °C autoklaviert. Das Aufschlußreagenz bestand aus 7,5 g Natriumhydroxidplätzchen, 15 g Borsäure und 25 g Kalium-Peroxodisulfat in 250 ml Milli-Q-Wasser. Der Gesamtstickstoff wurde dann am Technicon Autoanalyzer System II als DIN bestimmt.

### **3.3.7 Bestimmung von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC)**

Den meisten Meßmethoden zur Bestimmung von DOC liegt das gleiche Prinzip zugrunde. Organischer Kohlenstoff wird mittels Sauerstoff zu Kohlendioxid oxidiert, das dann quantitativ bestimmt werden kann. Die Oxidation des organischen Kohlenstoffs kann auf verschiedenen Wegen erfolgen (Armstrong et al., 1966; Menzel und Vaccaro, 1964; Erhardt, 1969; Cauwet, 1984; MacKinnon, 1978; Sugimura und Suzuki, 1988). Die Methode, die Sugimura und Suzuki 1988 entwickelten ist eine Hochtemperaturoxidation, die auch HTCO-Methode (high temperature catalytic oxidation method) genannt wird. Nach dieser Methode wurden die DOC-Konzentrationen bestimmt.

#### **3.3.7.1 Meßmethode**

Bei dem Shimadzu 5000 TOC Analysator (Shimadzu, Japan) erfolgt die Oxidation des organischen Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen an einem Katalysator unter Sauerstoffatmosphäre. 100 µl Probe werden über ein 4-Wege-Ventil direkt in ein Quarzrohr injiziert. Das Quarzrohr ist gefüllt mit zwei Platinnetzen, mit ca. 5 mm Quarzwolle (5h bei 550°C geglüht) und mit dem Katalysator. Insgesamt beträgt die Schütthöhe im Quarzrohr 11 cm. Der Katalysator (Shimadzu, Japan) besteht aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das mit 0,5% Pt bedampft ist. Das Quarzrohr befindet sich in einem Keramikofen und ist so plaziert, daß die Oberfläche des Katalysators eine Temperatur von 680°C besitzt. Auf dem Katalysator wird der organische Kohlenstoff zu CO<sub>2</sub> oxidiert und mit Sauerstoff, als Trägergas durch das Gerät getrieben. Die Flußrate des Trägergases beträgt 150 ml/min. Nach Verlassen des Verbrennungsrohres durchläuft die nun gasförmige Probe einen Entfeuchter, der eine Temperatur von 1,1°C hat. Der Entfeuchter senkt den Feuchtigkeitsgehalt der Probe durch

Kondensation des entstandenen Wasserdampfes und hält dadurch den Feuchtigkeitsgehalt im Meßgasstrom konstant. Da Chloridionen mit dem Detektor Interferenzen bilden, passiert die Probe kurz vor dem Detektor noch einen Halogenfänger. Er besteht aus reiner Kupferwolle und bildet mit den in der Probe enthaltenen Halogenen Kupferhalogenide. Dieses macht sich durch eine Farbveränderung (von Kupferrot zu Schwarz) bemerkbar. Dann gelangt die Probe in den Detektor und wird mit einem IR-Gasanalysator bestimmt.

#### **3.3.7.2 Durchführung der Messung**

Um gelösten organischen Kohlenstoff bestimmen zu können, muß zuvor der gelöste anorganische Kohlenstoff entfernt werden. Dazu wurden 6 ml Probe mit 50 µl HCl (30% suprapur, Merck, Darmstadt) auf einen pH-Wert von zwei gebracht. Das dadurch entstandene CO<sub>2</sub> wurde dann 10 Minuten lang mit Sauerstoff ausgetrieben. Anschließend wurde die Probe in den TOC-Analysator injiziert und maximal fünfmal gemessen. Aus den Peakflächen wurde über den Mittelwert die DOC-Konzentration der Seewasserproben berechnet. Für alle Proben wurden Doppelbestimmungen durchgeführt.

Als Standard diente Kaliumhydrogenphthalat (Shimadzu, Japan), der in den Konzentrationen 20, 50, 100 und 200 µM C angesetzt wurde. Jeweils am Anfang und am Ende einer Meßreihe wurde diese Verdünnungsreihe gemessen. Nach jeder zehnten Probe wurde ein Standard (50 µM C), sowie ein Blindwert gemessen, um eine eventuell auftretende Drift innerhalb eines Meßlaufes zu erkennen.

## 4 Methodische Untersuchungen

### 4.1 Ultrafiltration: DOC- und DON-Blindwertbestimmung

In der ersten Versuchsreihe wurden durch jede Membran 300 ml Milli-Q-Wasser filtriert, wobei jeweils 100 ml getrennt voneinander aufgefangen wurden. Dadurch sollte der zeitliche Verlauf einer eventuell auftretenden Auslaugung von DOC aus den Membranen aufgezeigt werden. Für jede Membran wurde frisches Milli-Q-Wasser verwendet, in dem keine DOC-Konzentrationen festgestellt wurden. Eine zeitliche Auslaugung von organischer Materie aus den Membranen konnte nicht festgestellt werden, so daß alle drei Werte addiert werden konnten. Es zeigte sich, daß die Auslaugung von DOC mit ca. 10  $\mu\text{M C}$  am stärksten bei den Membranen 300 kD, 30 kD, 10 kD und 1 kD war. Bei den 100 kD, 3 kD und 0,5 kD Membranen sind die Blindwerte mit 1-1,5  $\mu\text{M C}$  am geringsten. Die 50 kD Membran zeigte einen Blank von 7  $\mu\text{M C}$  (Tab. 8).

Die zweite Versuchsreihe wurde durchgeführt, um dieses Ergebnis zu überprüfen. Wiederum wurden 300 ml über jede Membran filtriert, doch diesmal nicht in 100 ml Proben unterteilt. Für die 300, 50, 10 und 1 kD Membranen ergaben sich die gleichen DOC-Blindwertkonzentrationen, wie bei der ersten Versuchsreihe. Die anderen Membranen wiesen dagegen andere Blindwerte auf (Tab. 8).

In einer letzten Versuchsreihe wurde dann analog zur Probenbehandlung (siehe 3.3.1, Abb. 5) 1 L Milli-Q-Wasser filtriert. Es zeigte sich, daß außer bei der 0,5 kD Membran, die DOC-Konzentrationen der Blindwerte mit denen der zweiten Versuchsreihe gut übereinstimmten (Tab. 8). Bei der 0,5 kD Membran war die DOC-Konzentration wesentlich höher. Auch eine Wiederholung dieses Versuches zeigte das gleiche Ergebnis. Dieser Sachverhalt ließ sich nicht erklären. Dennoch sind die in der letzten Versuchsreihe ermittelten DOC-Blindwerte für die Berechnung der Seewasserproben verwendet worden.

Da die verschiedenen ermittelten Blindwerte bei der DOC-Bestimmung keine wesentlichen Unterschiede in den einzelnen Membranen zeigten, außer bei der 0,5 kD Membran, wurden die Blindwerte für DON sofort wie unter 3.3.1 beschrieben filtriert. In den Membranen mit den höchsten nominellen Trenngrenzen sind die DON-Konzentrationen

am geringsten. Ab der 50 kD Membran nimmt die Konzentration von DON in den Filtraten zu (Tab. 8).

Tab. 8: DOC-Blindwerte der Ultrafiltrationsmembranen

Membran	1.	2.	3.	DON in $\mu\text{M N}$ 1 Liter filtriert
	Versuchsreihe DOC in $\mu\text{M C}$ 3* 100 ml	Versuchsreihe DOC in $\mu\text{M C}$ 1* 300 ml	Versuchsreihe DOC in $\mu\text{M C}$ 1 Liter filtriert	
<300 kD	9,3	9,4	9,5	0,7
<100 kD	1,3	8,1	10,9	0,8
<50 kD	7,2	7,7	9,9	1,3
<30 kD	15,6	8,8	11,0	1,3
<10 kD	11,1	10,7	9,6	1,6
<3 kD	1,4	11,2	13,5	1,2
<1 kD	13,9	14,2	17,7	1,4
<0,5 kD	0,1	9,0	56,5	1,7

#### 4.2 XAD-Harze: DOC-Blindwertbestimmung

Zur Bestimmung der Blindwerte wurden die Chromatographiesäulen in Extran oder Chromschwefelsäure gereinigt, gründlich mit Milli-Q-Wasser nachgewaschen und dann mit 100 ml 0,2 N NaOH und MeOH gespült. Das "Spülwasser" wurde aufgefangen und wie unter 3.3.2.2 beschrieben aufgearbeitet. Anschließend wurden die Chromatographiesäulen jeweils mit 15 ml gereinigten Harzen gefüllt. 500 ml Milli-Q-Wasser wurde dann über das Harz fraktioniert. Um zu zeigen, daß die DOC-Werte auch wirklich vom Harz herrühren und nicht durch andere Faktoren eingetragen werden, wurden die DOC-Rückstände der reinen Elutionsmittel mitbestimmt. Die Eluate und die reinen Elutionsmittel wurden wie unter 3.3.2.1 beschrieben gewonnen und wie unter 3.3.2.2 beschrieben weiterverarbeitet. Das Elutionsvolumen verringerte sich auf 100 ml, da im Vergleich zur Probennahme mit 60 ml Harz, nur 15 ml XAD-Harz verwendet wurde. Der Blindwert ist für die XAD-Harze 7, 4 und 2 bestimmt worden.

Für jeden Harztyp wurden zwei Säulen verwendet, in denen verschiedene Chargen der Harze bearbeitet wurden. Durch den direkten Vergleich zweier gleicher Harze sollte verhindert werden, daß eine eventuelle Kontamination in einer Charge die Blindwerte verfälscht.

Die in Extran gereinigten Glassäulen ergaben einen Blindwert von  $17 \pm 5 \mu\text{M C}$  ( $n=7$ ), die in Chromschwefelsäure gereinigten einen von  $10 \pm 5 \mu\text{M C}$  ( $n=8$ ). Die Rückstände der reinen Elutionsmittel zeigten Konzentrationen von  $111 \mu\text{M C}$  (HbA) und  $16 \mu\text{M C}$  (HbN). Schon hier konnte man erkennen, daß die Blindwerte in den HbA-Eluaten zu hoch sein würden (Im Meerwasser liegen die höchsten DOC-Konzentrationen zwischen 100 und  $150 \mu\text{M C}$ ). Die Blindwerte der verschiedenen Harze bestätigten diese Vermutung. Die höchsten Blindwerte waren bei XAD-7 zu beobachten (Tab. 9). Früherer Untersuchungen (Aiken et al, 1979) haben gezeigt, daß XAD-7 stark ausblutet, wenn es mit 0,1 N NaOH behandelt wird. Dieser Sachverhalt kann nur durch eine schnelle Elution verhindert werden. Eine schnelle Elution hat aber den Nachteil, daß Teile des adsorbierten DOM auf dem Harz verbleiben und nicht eluiert werden. Die Blindwerte der XAD-Harze 4 und 2 lagen in der HbA, sowie in der HbN-Fraktion im gleichen Bereich.

Tab. 9: DOC-Blindwerte der XAD-Harze 7, 4 und 2 in  $\mu\text{M C}$ ,  $n$  = Probenanzahl

XAD-7		XAD-4		XAD-2	
HbA	HbN	HbA	HbN	HbA	HbN
$754 \pm 241$	$238 \pm 131$	$365 \pm 159$	$123 \pm 74$	$355 \pm 129$	$121 \pm 71$
$n = 7$	$n = 5$	$n = 10$	$n = 6$	$n = 11$	$n = 9$

Für die Untersuchung des Meerwassers wurden 20 L Seewasser auf 60 ml Harz angereichert. Dadurch wurde ein Anreicherungsfaktor von 40:1, im Vergleich zu der Fraktionierung über 15 ml Harz, erreicht. Trotz der hohen Blindwerte bestand die Möglichkeit, daß durch diese starke Anreicherung die DOC-Konzentrationen in den Huminstoffeluatzen höher sind, als die Blindwerte des Harzes und der verwendeten Chemikalien. Dieses wurde nicht bestätigt.

#### 4.3 Wiederfindungsraten von Aminosäuren in unterschiedlichen Matrices

Bei der sauren Hydrolyse mit 6 M Salzsäure werden einige Aminosäuren, z.B. Tryptophan vollständig zerstört, andere, wie Asparagin (asn) und Glutamin (gln) werden in ihre entsprechenden Säuren überführt. Aus diesem Grund sind die Wiederfindungsraten der Aminosäuren untersucht worden. Dazu wurde eine Verdünnungsreihe (20, 40, 60, 80, 100 nM je AA) des Aminosäure-Mischstandards (Amino Acid Standard H, Pierce, Rockford, USA) in den verschiedenen Matrices (Seewasser, 0,2 N NaOH, Milli-Q-Wasser) vor und nach der Hydrolyse gemessen. Aus

den Steigungen der Eichgeraden für jede Aminosäure konnte dann die Wiederfindung berechnet werden. Die Daten zeigten, daß die Wiederfindung der Aminosäuren in den jeweiligen Matrices sehr unterschiedlich war (Tab. 10). Eine Wiederholung dieses Versuches bestätigte dieses Ergebnis. Der Verlust an Aminosäuren durch die Hydrolyse wurde über einen Korrekturfaktor in den Konzentrationsberechnungen berücksichtigt. Die Wiederfindungsraten liegen in dem von Hubberten (1994) angegebenen Bereich.

Tab. 10: Wiederfindungsraten nach der Hydrolyse in 6 M HCL in unterschiedlichen Matrices

Aminosäure	Wiederfindung in Milli-Q-Wasser (%)	Wiederfindung in Seewasser (%)	Wiederfindung in NaOH (%)
asp	102	80	94
glu	118	96	96
ser	81	73	61
his	119	52	39
arg	74	84	62
gly	95	60	97
thr	78	91	69
tyr	85	88	77
ala	82	82	68
met	100	100	100
val	79	81	73
phe	93	83	77
ile	75	77	75
leu	83	83	78
lys	98	79	73

#### 4.4 Blindwertbestimmung am TOC-5000-Analysator

Bei der HTCO-Methode gibt es drei Quellen, die für eine Kohlenstoffkontamination in Frage kommen:

- 1) Die Säure die man zugibt, um den anorganischen Kohlenstoff zu entfernen.
- 2) Kontaminationen, die vom Gerät selbst herrühren (Maschinen-Blank).
- 3) Das destillierte Wasser mit dem die Standards angesetzt werden.

Die Kohlenstoffkontaminationen, die durch die Säure und vom Gerät selbst hervorgerufen werden, gehen in die Seewasserprobe und in die Standardlösungen mit ein. Kohlenstoff, der durch das destillierte Wasser eingetragen wird, findet sich aber nur

in den Standardlösungen wieder. Da man mit den Standards die Konzentrationen der Proben errechnet, mußte der reine Wasser-Blindwert von den Standards subtrahiert werden.

#### 4.4.1 Der Blindwert des Katalysators

Es hat sich gezeigt, daß der Maschinen-Blindwert den größten Anteil am Gesamtblindwert ausmacht. Verantwortlich dafür ist der Katalysator, der die Hauptquelle für die Kohlenstoffkontamination ist. Frischer, noch nicht benutzter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (bedampft mit 0,5% Pt) besitzt pro 100  $\mu\text{l}$  Milli-Q-Wasser (= pro Injektion) einen C-Gehalt von 200-300  $\mu\text{M}$  C. Aufgrund dieser hohen Konzentration ist eine Vorbehandlung von frischem Katalysator unabdingbar (Benner und Strom, 1993; Cauwet, 1994).

Der 0,5% Pt /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator wurde entweder bei 1000°C fünf Stunden geglüht oder durch Injektion mit Milli-Q-Wasser gespült. Ein Unterschied in den verschiedenen Behandlungen war nicht zu erkennen. Der Nachteil des Glühens besteht darin, daß nach mehreren Durchgängen die aktiven Zentren des Katalysators zerstört werden. Nach ca. 400-500 Injektionen mit Milli-Q-Wasser, was einem Gesamtvolumen von 40-50 ml entspricht, wurde ein Blindwert von 9-11  $\mu\text{M}$  C erreicht. Vor jedem Meßlauf wurde mit Milli-Q-Wasser und mit Standardlösungen die Oxidationskraft, sowie der Reinheitsgrad des Katalysators überprüft.

#### 4.4.2 Reinigung der Probengefäße

Eine weitere Kohlenstoffquelle stellten die Probengefäße dar. Bei einer früheren Untersuchung (Richter, persönliche Mitteilung) zeigte sich kein Konzentrationsunterschied in den Proben, egal ob die Probengefäße bei 550°C geglüht worden sind oder ob man sie nach dem Gebrauch nur mit Milli-Q-Wasser gespült hatte. Die Reinigung der Gefäße wurde auf Extran (Merck, Darmstadt) und Chromschwefelsäure (Merck, Darmstadt) erweitert. Die Probengefäße wurden 24 h mit dem jeweiligen Reinigungsmittel behandelt und dann mehrmals sorgfältig mit Milli-Q-Wasser gespült. Anschließend wurde der DOC-Gehalt im Milli-Q-Wasser bestimmt. Es zeigte sich, daß die in Extran gereinigten Probengefäße einen um  $7,7 \pm 1,9 \mu\text{M}$  C größeren Blank aufwiesen, als die in Chromschwefelsäure gereinigten Gefäße. Um zu überprüfen, ob die Reinigung mit Chromschwefelsäure dem Ausglühen vorzuziehen ist, wurden Seewasserproben die sich in ihrem DOC-Gehalt unterschieden in Chromschwefelsäure gereinigten und in geglühten Probengefäßen gemessen. Hier zeigte

sich, daß die Proben, die sich in Chromschwefelsäure behandelten Gefäßen befanden, eine um  $8,8 \pm 0,4 \mu\text{M C}$  geringere Konzentration aufwiesen.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden vor jeder Messung alle Probengefäße 24 h in Chromschwefelsäure eingelegt und sehr gründlich mit Milli-Q-Wasser gespült. Da die Probengefäße nicht getrocknet wurden (Kontaminationsgefahr) wurden sie bei  $4^\circ\text{C}$  gelagert, um mikrobielle Aktivitäten zu unterbinden. Außerdem ist jedes Probengefäß mindestens einmal mit der Probe vorgespült worden, um Verdünnungen durch das Spülen zu verhindern.

#### 4.4.3 Der DOC-Gehalt des Reinstwassers

Um den organischen Kohlenstoffgehalt in dem Wasser, mit dem man die Standardlösungen ansetzt so gering wie möglich zu halten, wurden verschiedene demineralisierte Wasser auf ihren DOC-Gehalt hin untersucht. Zur Verfügung standen die Wasseraufbereitungssysteme Milli-Q UF und Milli-Q 185 Plus (Millipore, Deutschland). Bei der letzteren Anlage wird das Speisewasser noch mit UV-Licht bestrahlt, was zu einer Verminderung von gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen im Wasser führt, da durch die ultraviolette Strahlung eine Oxidation von gelösten organischen Verbindungen im Wasser ermöglicht wird.

Wie man der Abbildung 7 entnehmen kann, unterschieden sich die Flächeneinheiten der verschiedenen Milli-Q-Wasser kaum. Für das Milli-Q UF System ergab sich ein Mittelwert von  $1052 \pm 289$  Flächeneinheiten, was einer Konzentration von  $9,5 \mu\text{M C}$  entsprach. Der gemittelte Wert für das mit UV-Licht bestrahlte Milli-Q-Wasser ist mit  $957 \pm 137$  Flächeneinheiten etwas niedriger. Die Konzentration dieses Wertes beträgt  $8,7 \mu\text{M C}$ .

Um den Kohlenstoffgehalt im Wasser noch weiter zu vermindern, wurde das durch die Milli-Q-Anlagen gereinigte Wasser einem weiteren Reinigungsschritt unterzogen. Es wurde mit einer Quarz-Bi-Destille der Firma Heraeus destilliert. Es zeigte sich jedoch, daß diese weitere Reinigung eher eine Kontaminationsquelle darstellte. Die Werte lagen im Schnitt um 1000 Flächeneinheiten höher, als ohne weitere Destillation. Der Mittelwert für diese Proben betrug 2061 Flächeneinheiten, was einer Konzentration von  $18,6 \mu\text{M C}$  entsprach.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde das Wasser der Milli-Q 185 Plus Anlage für die Standardlösungen verwendet.

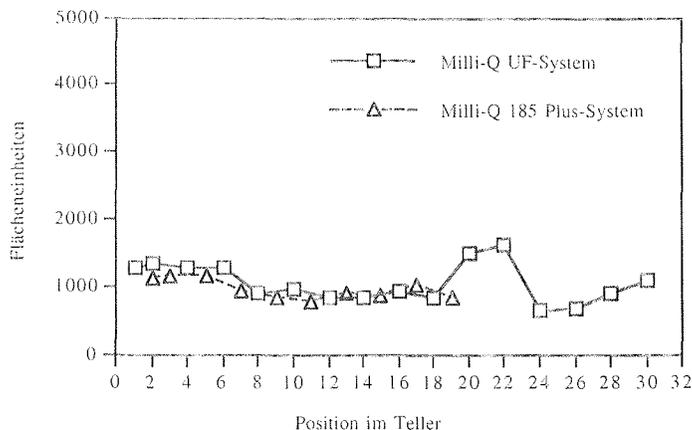


Abb. 7: Vergleich der DOC-Konzentrationen von verschiedenen, aufbereiteten Milli-Q-Wässern

#### 4.4.4 Lagerung der DOC-Proben

Da die an Bord gewonnenen DOC-Proben in Glasampullen eingefroren wurden, wurde untersucht, wie sich diese Art der Probenaufbewahrung auf die DOC-Konzentrationen auswirkt. Dazu wurde eine Seewasserprobe in mehrere 50 ml Glasampullen umgefüllt und zugeschmolzen. Die Ampullen wurden dann jeweils nach einer Stunde geöffnet und gemessen. Die Konzentration der ursprünglichen Seewasserprobe betrug  $135 \mu\text{M C}$  (Abb. 8). Schon nach einer Stunde Verweilzeit in einer Glasampulle war eine Konzentrationsabnahme um  $24 \mu\text{M C}$  auf  $111 \mu\text{M C}$  zu beobachten gewesen. Nach drei Stunden betrug die Konzentration nur noch  $102 \mu\text{M C}$ . Insgesamt sind innerhalb von drei Stunden  $33 \mu\text{M C}$ , durch die Aufbewahrung der Proben in Glasampullen, verloren gegangen.

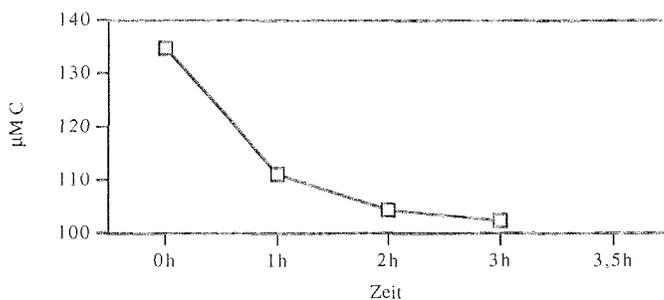


Abb. 8: DOC-Gehalt nicht eingefrorener Proben in Glasampullen

Dieses Ergebnis implizierte, daß genaue DOC-Messungen nur erreicht werden können, wenn das Probenmaterial sofort gemessen wird. Da dieses nicht immer möglich ist, wurde eine zweite Versuchsreihe durchgeführt. Auch hier wurde eine Seewasserprobe in Glasampullen gefüllt und zugeschmolzen. Im Vergleich zu der obigen Durchführung wurden die Ampullen sofort bei  $-20^{\circ}\text{C}$  eingefroren. Die Proben wurden nach jeweils einer Stunde aufgetaut und gemessen. Das Ergebnis zeigte, daß ein Verlust an DOC nicht gegeben war (Abb. 9). Die Konzentration der ursprünglichen Seewasserprobe betrug  $177 \mu\text{M C}$ . Alle weiteren Proben schwankten um einen Wert von  $175 \pm 2 \mu\text{M C}$ .

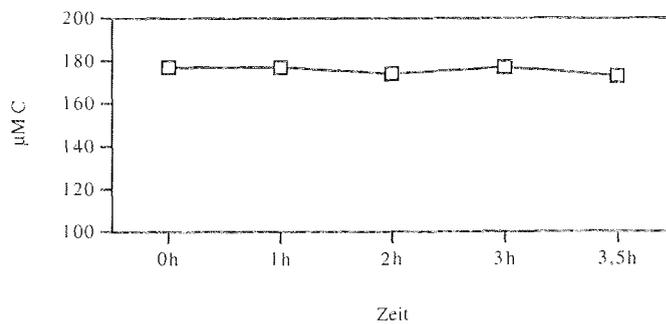


Abb. 9: DOC-Gehalt eingefrorener Proben in Glasampullen

## **5 Ergebnisse**

### **5.1 Abbau mit *Melosira arctica* -Aggregaten**

#### **5.1.1 Makroskopische Veränderungen des partikulären Materials**

Nach dem Befüllen der Rolltanks mit homogenisiertem Aggregatmaterial fand eine rasche Reaggregation der Planktonmasse statt. Die Aggregataufbauphase war nach zwei Tagen beendet und es wurde mit den Versuchsreihen begonnen. Innerhalb der verschiedenen Versuchsansätze war die Partikelgröße und die Partikelanzahl unterschiedlich. Beim Dunkelabbau lagen viele kleine, 1 cm große Partikel vor, während beim Lichtabbau der Großteil von *Melosira* bis zum Versuchsende in einem einzigen großen Aggregat verklumpt blieb. Beim Aggregatabbau mit *Calanus hyperboreus* (Dunkelinkubation) wurden drei Tage nach Rolltankbefüllung 20 adulte Tiere zu jedem Tank zugegeben. Auch hier bildeten sich viele kleine, ca. 1 cm große Partikel. Die Rolltanks, in denen das Seewasser durch 100 µm Gaze und nicht durch GF/F-Filter filtriert wurde, besaßen eine höhere Anzahl an Protozoen. Bei diesem Versuchsansatz bildeten sich 20-30 Partikel pro Tank mit einer Größe von 2-3 cm aus.

Bei der Beprobung der Rolltanks (siehe 3.2.1) wurden zwei unterschiedliche Fraktionen von partikulärem Material differenziert. Die erste Fraktion (Fraktion I) bestand aus den Aggregatpartikeln (>500 µm), während die zweite Fraktion (Fraktion II) durch das Abfiltrieren des Kulturmediums gewonnen wurde (Partikel < 500 µm).

#### **5.1.2 Partikuläres organisches Material (POC, PON, PAA)**

##### **5.1.2.1 Lichtinkubation**

Die Gesamtkonzentration an POC betrug zu Versuchsbeginn 525 µM C (Abb. 10a) und stieg innerhalb von vier Tagen auf 712 µM C an. Während der nächsten acht Tage fiel die POC-Konzentration auf 641 µM C ab und blieb bis zum Versuchsende annähernd konstant. Nach 23 Tagen war ein Anstieg der partikulären organischen Kohlenstoffkonzentration um 27% gegenüber dem Anfangswert zu beobachten. Die POC-Konzentration der nicht aggregierten Partikel (Fraktion II) nahm während der

Lichtinkubation kontinuierlich von 63  $\mu\text{M}$  auf 29  $\mu\text{M}$  ab. Der Kurvenverlauf der POC-Konzentrationen des aggregierten Materials (Fraktion I) entsprach dem Verlauf der Gesamtkonzentration. 88 % (Tag 2) bis 96% (Tag 23) betrug der Anteil der Aggregate an der POC-Gesamtkonzentration.

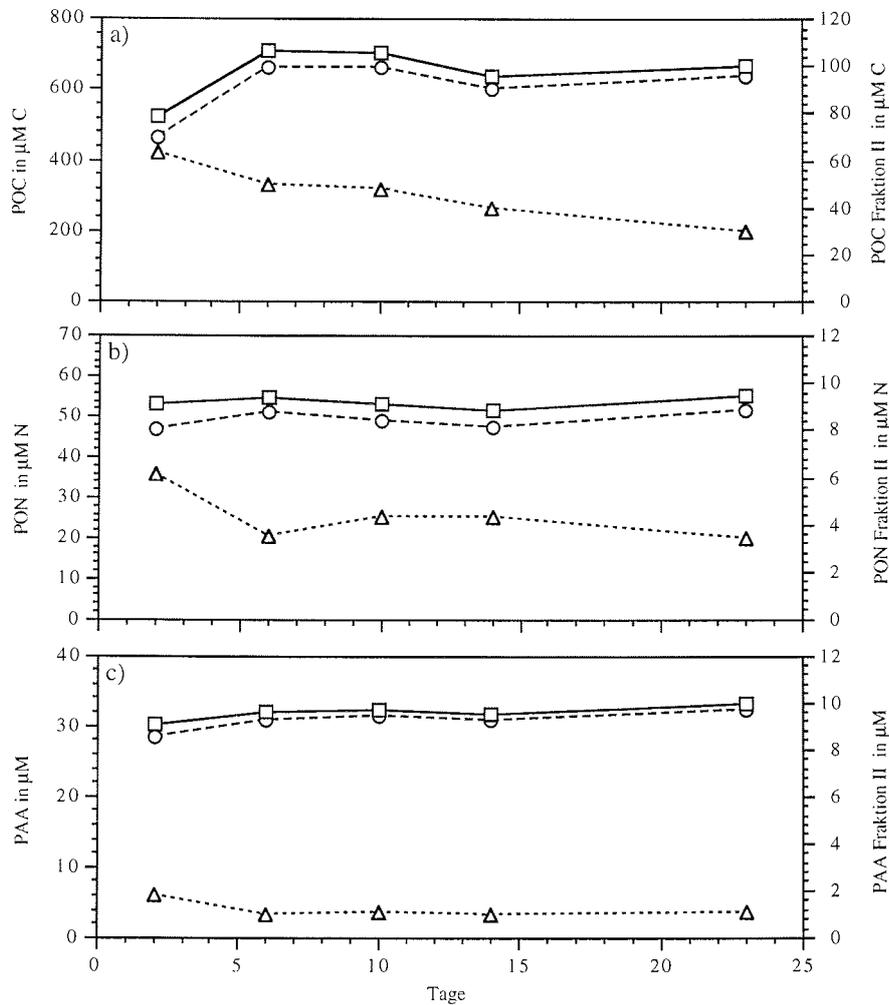


Abb. 10: Verlauf der POC-, PON- und PAA-Konzentrationen während der Lichtinkubation, a) POC (unveröffentlichte Daten, Steffen Burkhardt), b) PON (unveröffentlichte Daten, Steffen Burkhardt), c) PAA,  $\square$  = Gesamtkonzentration von POC, PON oder PAA (Summe aus Fraktion I und II),  $\circ$  = Aggregiertes Material (Fraktion I),  $\Delta$  = nicht aggregiertes Material (Fraktion II)

Im Gegensatz zu der POC-Gesamtkonzentration blieb die Gesamtkonzentration von PON (53  $\mu\text{M N}$ ) bis zum Versuchsende annähernd konstant (Abb. 10b). Für die

Aggregatpartikel (Fraktion I) ergab sich, bis auf den Konzentrationsanstieg am Anfang, der gleiche Kurvenverlauf wie für die PON-Gesamtkonzentration. Die Anfangskonzentration lag hier bei  $47 \mu\text{M N}$ , stieg nach sechs Tagen auf  $51 \mu\text{M N}$  an und blieb dann annähernd konstant. Sie machte 88% (Tag 2) bis 93% (Tag 23) der Gesamtkonzentration des PON aus. Die PON-Konzentration des partikulären Materials der Fraktion II lag am Anfang bei  $6 \mu\text{M N}$ , fiel dann nach vier Tagen auf  $4 \mu\text{M N}$  ab und blieb dann annähernd konstant.

Der Verlauf der PAA-Gesamtkonzentration zeigte noch weniger Unterschiede als die der PON-Konzentrationen (Abb. 10c). Am Tag 2 betrug die PAA-Konzentration  $30 \mu\text{M}$  und stieg während der Versuchsdauer leicht auf  $33 \mu\text{M}$  an. Die Werte der nicht aggregierten Partikel fielen von 2 auf  $1 \mu\text{M}$  ab und blieben bis zum Versuchsende konstant. Die PAA-Konzentrationen der Aggregatpartikel zeigten den gleichen Kurvenverlauf wie die Gesamtkonzentrationen und machten, außer bei Tag 6, 97% der Gesamtkonzentration aus.

Der prozentuale Anteil der PAA am PON lag zu Versuchsbeginn bei 69%, stieg nach acht Tagen auf 73% an und blieb bis zum Versuchsende konstant. Eine getrennte Betrachtung des prozentualen Anteils der AA aus dem aggregierten und nicht aggregierten Material ergab, daß letztere mit ca 2 % nur einen geringen Anteil am Gesamt-PON ausmachte.

#### 5.1.2.2 Dunkelinkubation

Nachdem die Aggregataufbauphase beendet war (Tag 2) betrug die Gesamtkonzentration von POC  $588 \mu\text{M C}$  (Abb. 11a). Diese nahm innerhalb von 12 Tagen auf  $406 \mu\text{M C}$  ab und stieg zum Versuchsende wieder auf  $460 \mu\text{M C}$  an. Am Ende der Versuchsreihe waren noch 78% der ursprünglichen POC-Konzentration vorhanden. Eine Aufspaltung des partikulären Materials in die Fraktionen I und II zeigte, daß 76% (Tag 2) bis 95% (Tag 23) des partikulären Materials von den Aggregatpartikeln herrührte. Die Konzentration von POC in der Fraktion II fiel während des Versuches kontinuierlich von 70 auf  $23 \mu\text{M C}$  ab.

Die PON-Gesamtkonzentration zeigte den gleichen Verlauf, wie die POC-Gesamtkonzentration (Abb. 11b). Bei Versuchsbeginn lag die PON-Konzentration bei  $65 \mu\text{M N}$ , fiel dann auf  $47 \mu\text{M N}$  am Tag 14 ab und erhöhte sich zum Versuchsende auf  $57 \mu\text{M N}$ . Am Ende lagen noch 87% der anfänglichen PON-Konzentration vor. Die reinen Aggregatpartikel machten den Hauptanteil am PON aus (89% (Tag 2) bis 94% (Tag 23)).

Die PON-Konzentration der Partikel in Fraktion II sank innerhalb des Versuches von 7 auf 3  $\mu\text{M N}$ .

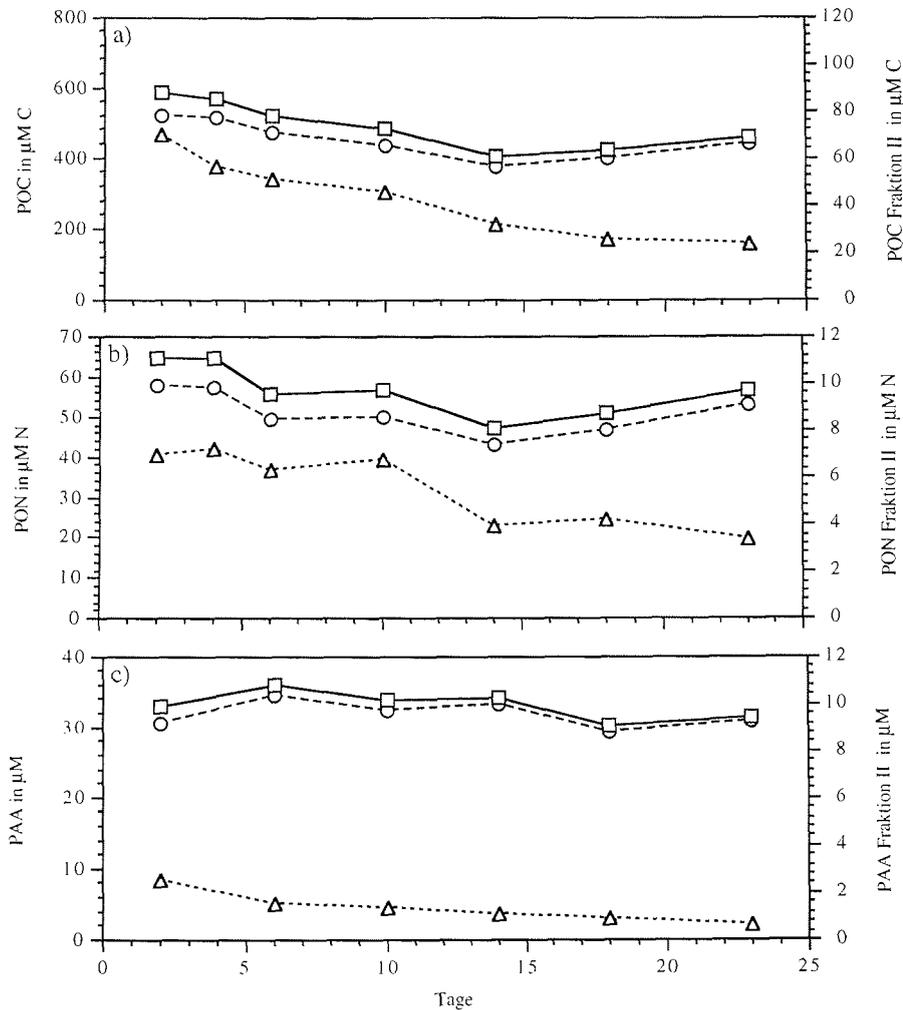


Abb. 11: Verlauf der POC-, PON- und PAA-Konzentrationen während der Dunkelinkubation, a) POC (unveröffentlichte Daten, Steffen Burkhardt), b) PON (unveröffentlichte Daten, Steffen Burkhardt), c) PAA,  $\square$  = Gesamtkonzentration von POC, PON oder PAA (Summe aus Fraktion I und II),  $\circ$  = Aggregiertes Material (Fraktion I),  $\Delta$  = nicht aggregiertes Material (Fraktion II)

Im Vergleich zu den POC- und PON-Werten, zeigten die PAA-Gesamtkonzentrationen keine so deutlichen Tendenzen (Abb. 11c). Am Tag 2 betrug die PAA-Konzentration 33  $\mu\text{M}$ , stieg nach weiteren vier Tagen auf 36  $\mu\text{M}$  an und fiel während der weiteren Versuchsdauer auf 31  $\mu\text{M}$  ab. Nach 23 Tagen waren noch 95% der ursprünglichen PAA-

Konzentration vorhanden. Die Aggregatpartikel machten auch hier zwischen 91% (Tag 2) und 98% (Tag 23) der PAA aus und zeigten den gleichen Verlauf, wie die der PAA-Gesamtkonzentration. Die Konzentration der aus Fraktion II stammenden Partikel nahm nach der Aggregataufbauphase beständig von 2 auf 0,6  $\mu\text{M}$  ab.

Der Beitrag des partikulären Aminosäurestickstoffs zum PON betrug bei Versuchsbeginn 65%. Bis zum Tag 14 nahm der prozentuale Anteil der AA auf 95% zu, obwohl die PON-Gesamtkonzentration abnahm. Am Versuchsende erhöhte sich die PON-Gesamtkonzentration und der Anteil der Aminosäuren am PON fiel auf 72% ab. Die Partikel der Fraktion II machten wiederum nur 2 % des PON aus.

### 5.1.2.3 Dunkelinkubation mit Protozoen

Die Gesamtkonzentration von partikulärem organischen Kohlenstoff betrug am Tag 2 570  $\mu\text{M C}$  (Abb. 12a). Während der folgenden zwei Wochen fiel die POC-Konzentration auf 435  $\mu\text{M C}$  ab und erhöhte sich zum Versuchsende wieder auf 470  $\mu\text{M C}$ . Die POC-Konzentration der nicht aggregierten Partikel (Fraktion II) nahm während der 23 Tage Versuchsdauer kontinuierlich von 162 auf 35  $\mu\text{M C}$  ab. Die der Aggregate nahm dagegen nach der Aggregataufbauphase zu (von 408 auf 479  $\mu\text{M C}$ ) und zeigte während der gesamten Versuchsdauer den gleichen Kurvenverlauf wie die Gesamtkonzentration. Der prozentuale Anteil der POC-Konzentration der aggregierten Partikel an der Gesamtkonzentration betrug 72% (Tag 2) bis 92% (Tag 23).

Die PON-Gesamtkonzentrationen zeigten den gleichen Verlauf wie die POC-Gesamtkonzentrationen (Abb. 12b). Innerhalb von zwei Wochen fiel die Konzentration von 60 auf 47  $\mu\text{M N}$  ab und stieg bis zum Versuchsende auf 55  $\mu\text{M N}$  an. Am Ende der Versuchsreihe lagen noch 92 % der anfänglichen PON-Konzentration vor. Die PON-Konzentration der nicht aggregierten Partikel (Fraktion II) nahm während der Aggregat-abbauphase beständig von 18 auf 6  $\mu\text{M N}$  ab. Die Aggregatpartikel dagegen zeigten, zwischen Tag zwei und Tag sechs einen Konzentrationszuwachs von 8  $\mu\text{M N}$ . Diese Konzentration (50  $\mu\text{M N}$ ) fiel dann bis Tag 14 konstant auf 41  $\mu\text{M N}$  ab, die sich bei Versuchsende auf 49  $\mu\text{M N}$  erhöhte. Außer bei der ersten Probenahme machten die PON-Konzentrationen der Aggregate 87 bis 89% der Gesamtkonzentration aus.

Im Vergleich zur Dunkel- und Lichtinkubation lag die Gesamtkonzentrationen der PAA bei diesem Versuch um ca. 22  $\mu\text{M}$  niedriger (Abb. 12c). Am Tag 2 lag die Gesamtkonzentration bei 9  $\mu\text{M}$  und fiel bis zum Versuchsende auf 7,7  $\mu\text{M}$  ab. 86% der ursprünglichen PAA-Konzentration lagen bei Beendigung der Versuchsreihe noch vor.

Die PAA-Konzentration der Aggregatpartikel (Fraktion I) nahm innerhalb von 12 Tagen von 4 auf 6  $\mu\text{M}$  zu und blieb bis zum Ende konstant. Bei Versuchsbeginn machten sie nur 46% an der Gesamtkonzentration aus. Die PAA-Konzentration der Partikel der Fraktion II nahm kontinuierlich von Tag 2 (5  $\mu\text{M}$ ) zu Tag 23 (2  $\mu\text{M}$ ) ab.

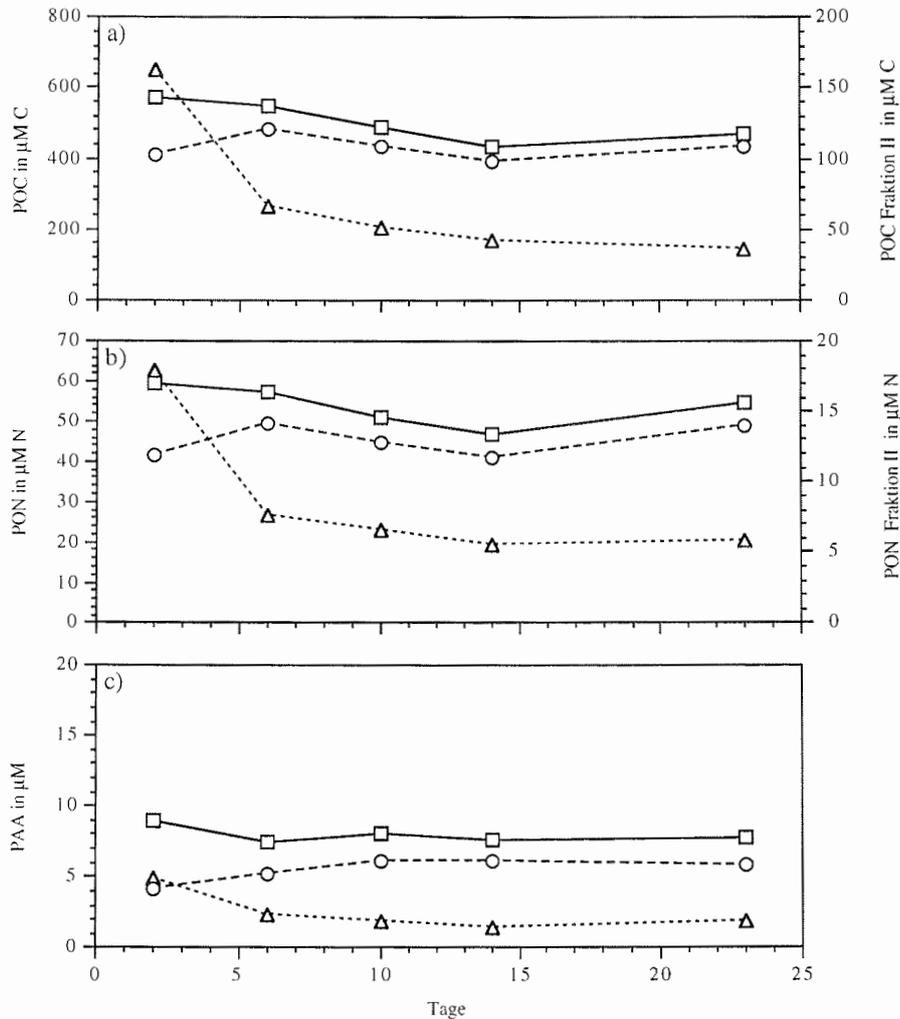


Abb. 12: Verlauf der POC-, PON- und PAA-Konzentrationen während der Dunkelinkubation mit Protozoen, a) POC (unveröffentlichte Daten, Steffen Burkhardt), b) PON (unveröffentlichte Daten, Steffen Burkhardt), c) PAA,  $\square$  = Gesamtkonzentration von POC, PON oder PAA (Summe aus Fraktion I und II),  $\circ$  = Aggregiertes Material (Fraktion I),  $\Delta$  = nicht aggregiertes Material (Fraktion II)

Der Anteil der PAA am PON änderte sich mit 17 bis 21% kaum. Die Aminosäuren der nicht aggregierten Partikel machten wiederum nur einen geringen prozentualen Anteil (ca 2%) am Gesamtstickstoff aus.

#### 5.1.2.4 Dunkelinkubation mit *Calanus hyperboreus*

Die Gesamtkonzentration des POC betrug beim Versuchsbeginn 590  $\mu\text{M C}$  und fiel während der ersten neun Tage auf 480  $\mu\text{M C}$  ab (Abb. 13a). Nach 15 Tagen konnte dann ein Abbau der Partikel durch Copepoden verzeichnet werden. Die POC-Konzentration fiel rapide auf 170  $\mu\text{M C}$  ab. Am Versuchsende lagen nur noch 29% der anfänglichen Konzentration vor. Die POC-Konzentrationen der Aggregate (Fraktion I) zeigten den gleichen Verlauf und machten 88% (Tag 2) bis 84% (Tag 24) der Gesamtkonzentration aus. Die POC-Konzentration der nicht aggregierten Partikel (Fraktion II) nahm während der ersten neun Tage von 70 auf 45  $\mu\text{M C}$  ab. Am Tag 15 stieg die Konzentration dann wieder auf 70  $\mu\text{M C}$  an und fiel bis zum Versuchsende auf 27  $\mu\text{M C}$  ab.

Die PON-Gesamtkonzentration zeigte den gleichen Verlauf wie die POC-Gesamtkonzentration (Abb. 13b). 48 Stunden nach Rolltankbefüllung betrug die Gesamtkonzentration 65  $\mu\text{M N}$ . Nach einem leichten Konzentrationsabfall auf 56  $\mu\text{M N}$  (nach 11 Tagen) fiel die PON-Konzentration auf 22  $\mu\text{M N}$  ab. Zu diesem Zeitpunkt wurde ein Abbau des partikulären Materials durch Copepoden sichtbar. Insgesamt wurden 70% des ursprünglichen partikulären Materials abgebaut. Die PON-Konzentration der Aggregatpartikel nahm zwischen 77% und 87% der Gesamtkonzentration ein. Die Partikel der Fraktion II zeigten während der ersten 11 Tage keine Konzentrationsunterschiede. Erst zum Zeitpunkt des Aggregatabbaus durch die Copepoden stieg die PON-Konzentration von 7 auf 10  $\mu\text{M N}$  an.

Im Gegensatz zu den POC- und PON-Daten fiel die PAA-Gesamtkonzentration gleich zu Versuchsbeginn rapide von 33 auf 8  $\mu\text{M}$  ab (Abb. 13c). Am Versuchsende lag die Konzentration bei 2  $\mu\text{M}$ , was 6% der anfänglichen Gesamtkonzentration entsprach. Die PAA-Konzentration in den Aggregatpartikeln zeigte das gleiche Bild. Sie machten 92% (Tag 2) bis 57% (Tag 24) der Gesamtkonzentration aus. Die PAA-Werte der nicht aggregierten Partikel fielen nach der Aufbauphase der Aggregate von 3 auf 1  $\mu\text{M}$  ab. Eine Ausnahme stellte wieder der Wert nach 15 Tagen dar. Hier stieg die Konzentration auf 3  $\mu\text{M}$  an.

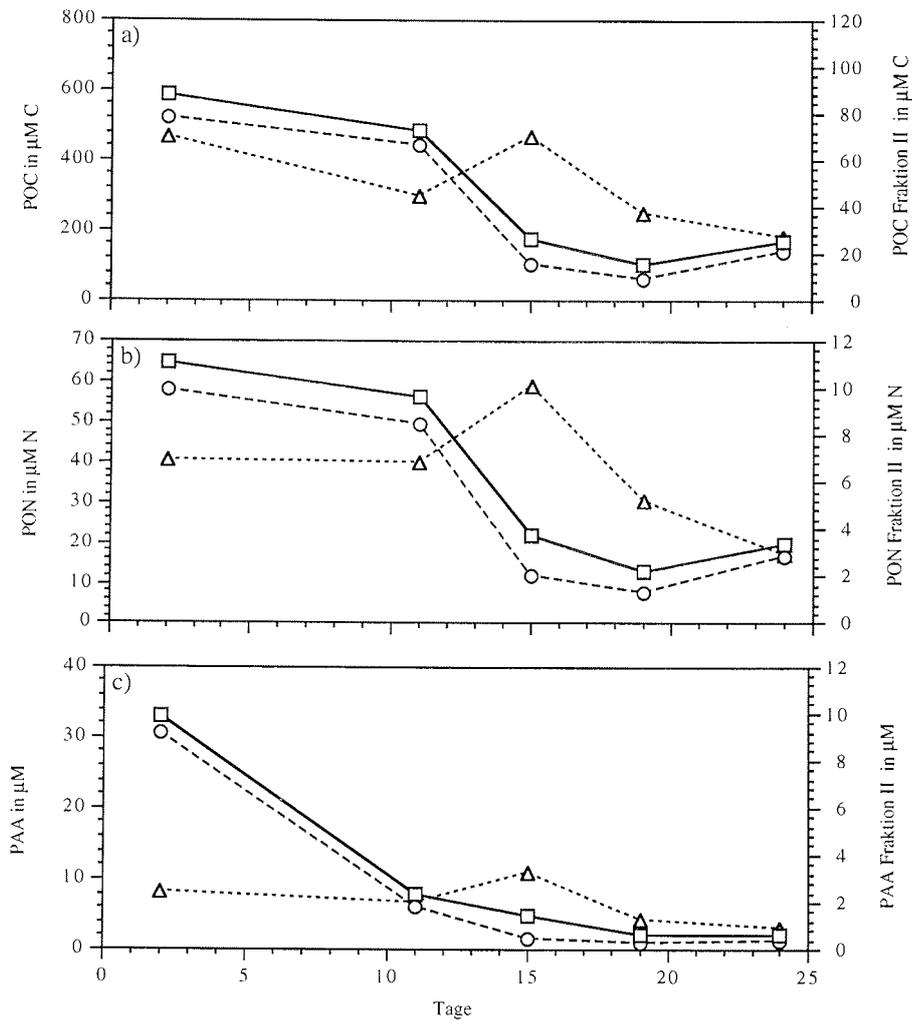


Abb. 13: Verlauf der POC-, PON- und PAA-Konzentrationen während der Dunkelinkubation mit *Calanus hyperboreus*, a) POC (unveröffentlichte Daten, Steffen Burkhardt), b) PON (unveröffentlichte Daten, Steffen Burkhardt), c) PAA,  $\square$  = Gesamtkonzentration von POC, PON oder PAA (Summe aus Fraktion I und II),  $\circ$  = Aggregiertes Material (Fraktion I),  $\Delta$  = nicht aggregiertes Material (Fraktion II)

Wie bei der Dunkelinkubation ohne Copepoden betrug der Anteil des PAA-Stickstoffs am PON zu Versuchsbeginn 65%. Obwohl die PON-Gesamtkonzentration bis zum Tag 11 nur leicht abnahm, verringerte sich der prozentuale Anteil der PAA am PON auf 18%, was auf eine starke Abnahme der PAA-Konzentration zurückzuführen ist. Am Tag 15 betrug der Anteil der PAA am PON 27%, der bei Versuchsende wieder auf 13% abfiel. Während bei der Dunkel- und Lichtinkubation der Anteil der PAA der Partikel der

Fraktion II nur einen geringen Anteil am Gesamt-PON ausmachte, stieg er hier am Tag 15 auf 5% und am Tag 19 sogar auf 8% an.

#### 5.1.2.5 Kontrollinkubation ( $\text{HgCl}_2$ vergiftet)

Die Gesamtkonzentration an POC betrug nach zwei Tagen  $433 \mu\text{M C}$  und fiel nach zwei weiteren Tagen auf  $414 \mu\text{M C}$  ab (Abb. 14a). Bis zum Versuchsende blieb diese Konzentration konstant. Die Partikel der Fraktionen I und II zeigten auch nur in den ersten vier Tagen Konzentrationsunterschiede. Für die Aggregate (Fraktion I) ergab sich eine POC-Konzentration von  $342 \mu\text{M C}$  (Tag 2), die dann auf  $380 \mu\text{M C}$  (Tag 4) anstieg und bis Versuchsende konstant blieb. Die POC-Konzentration der Partikel der Fraktion II fiel von  $91$  auf  $34 \mu\text{M C}$  ab (Tag 2 auf Tag 4) und blieb dann konstant.

Die Gesamtkonzentration von PON blieb während der Versuchsdauer relativ konstant (Abb. 14b). Die Konzentrationen lagen zwischen  $40 \mu\text{M N}$  (Tag 2) und  $37 \mu\text{M N}$  (Tag 23). Bei den Aggregatpartikeln kam es zwischen den ersten beiden Beprobungen zu einer leichten Konzentrationserhöhung von  $33$  auf  $36 \mu\text{M N}$ , die aber dann annähernd konstant blieb. Am Ende der Versuchsreihe lag die PON-Konzentration in den Aggregaten bei  $33 \mu\text{M N}$ . Die nicht aggregierten Partikel zeigten in der ersten Woche dagegen eine starke Konzentrationsabnahme von  $7$  auf  $3 \mu\text{M N}$ . Im weiteren Verlauf des Versuches blieb die PON-Konzentration konstant.

Die PAA-Gesamtkonzentration zeigte während der Versuchsdauer größere Schwankungen (Abb. 14c). Die Konzentration fiel von  $27$  (Tag 2) auf  $23 \mu\text{M}$  (Tag 6) ab und stieg bis zum Tag 15 auf  $28 \mu\text{M}$  an. Am Ende der Versuchsreihe lagen mit  $26 \mu\text{M}$  96% der anfänglichen PAA-Konzentration vor. Die Aggregatpartikel zeigten den gleichen Verlauf. Nach einem Abfall der Konzentration von  $25$  auf  $22 \mu\text{M}$  stieg die PAA-Konzentration auf  $27 \mu\text{M}$  an und erreichte nach 23 Tagen mit  $25 \mu\text{M}$  wieder die anfängliche Konzentration. An der PAA-Gesamtkonzentration nahmen die Aggregate 94% (Tag 2) bis 97% (Tag 23) ein. Die PAA-Konzentration der aus der Fraktion II stammenden Partikel fiel innerhalb der ersten Woche von  $2$  auf  $1 \mu\text{M}$  ab und blieb dann bis zum Versuchsende konstant.

Wie aus Abbildung 14 ersichtlich, blieb die Gesamtkonzentration an PON annähernd konstant. Die Änderung des Anteils der PAA am PON ergab sich nur aus der Konzentrationsänderung der PAA. Der prozentuale Anteil der PAA am PON lag am Versuchsbeginn bei 82%, fiel dann auf 73% (Tag 6) ab und stieg bis zum Versuchsende

auf 87% an. Den Anteil den die PAA der nicht aggregierten Partikel zum PON beisteuern, lag im Vergleich zu den anderen Versuchsreihen etwas höher (ca 3%) blieb aber konstant.

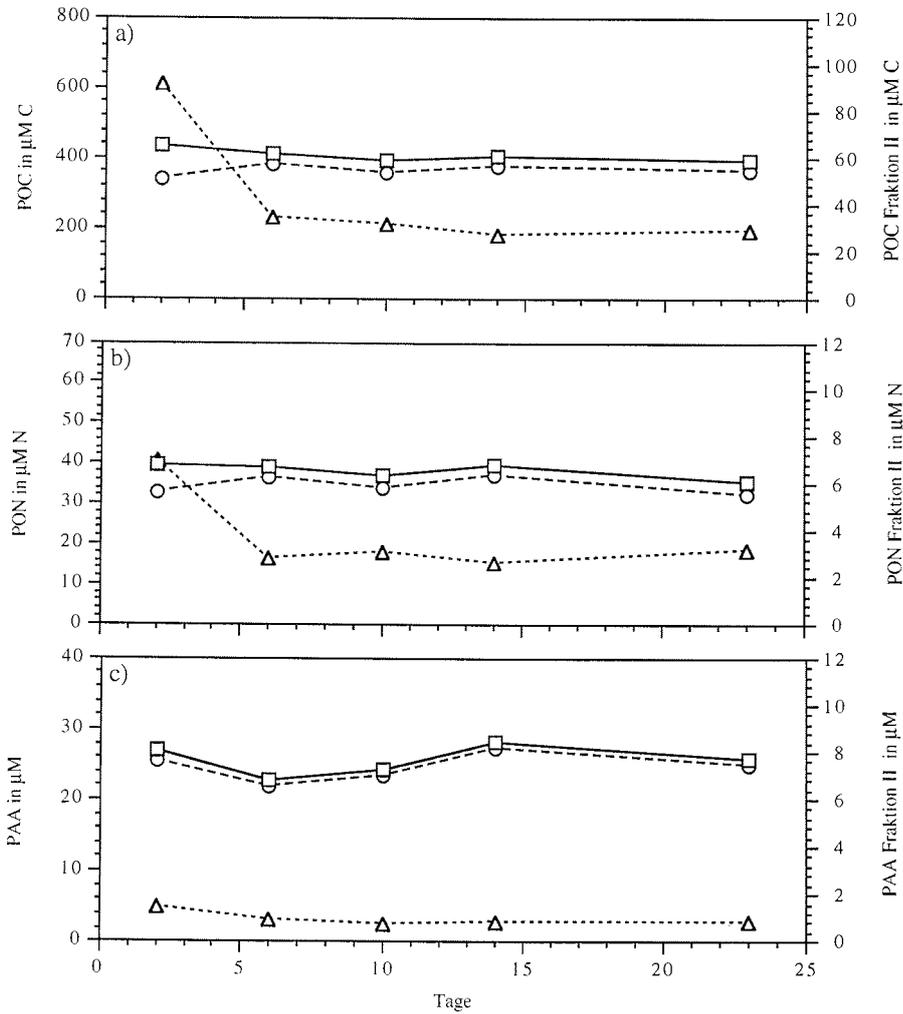


Abb. 14: Verlauf der POC-, PON- und PAA-Konzentrationen während der Kontrollinkubation ( $\text{HgCl}_2$  vergiftet), a) POC (unveröffentlichte Daten, Steffen Burkhardt), b) PON (unveröffentlichte Daten, Steffen Burkhardt), c) PAA, □ = Gesamtkonzentration von POC, PON oder PAA (Summe aus Fraktion I und II), ○ = Aggregiertes Material (Fraktion I), Δ = nicht aggregiertes Material (Fraktion II)

### 5.1.3 Gelöstes organisches Material (DOC, DON, TDAA)

#### 5.1.3.1 Lichtinkubation

Für DOC ergab sich nach zwei Tagen eine Konzentration von  $190 \mu\text{M C}$ , für DON eine von  $2 \mu\text{M N}$  und für die TDAA eine von  $0,3 \mu\text{M}$  (Abb. 15). Während die DOC-Werte innerhalb von vier Tagen auf  $139 \mu\text{M C}$  abfielen, nach weiteren acht Tagen wieder auf  $210 \mu\text{M C}$  anstiegen und am Ende der Versuchsreihe  $160 \mu\text{M C}$  ergaben, nahmen die DON-Konzentrationen auf  $4 \mu\text{M N}$  zu (Tag 6), fielen auf  $3 \mu\text{M N}$  ab und blieben dann konstant. Am Versuchsende lagen 84% (DOC) und 114% (DON), im Vergleich zu den Anfangskonzentrationen vor. Die TDAA zeigten nach der Aggregataufbauphase einen Konzentrationsanstieg von  $0,3$  auf  $0,6 \mu\text{M}$ . Dieser Wert blieb über neun Tage relativ konstant und stieg dann zum Versuchsende auf  $0,8 \mu\text{M}$  an. Während der Versuchsdauer wurde ein Anstieg von AA im gelösten Pool (bezogen auf die Anfangskonzentration) von 133% errechnet.

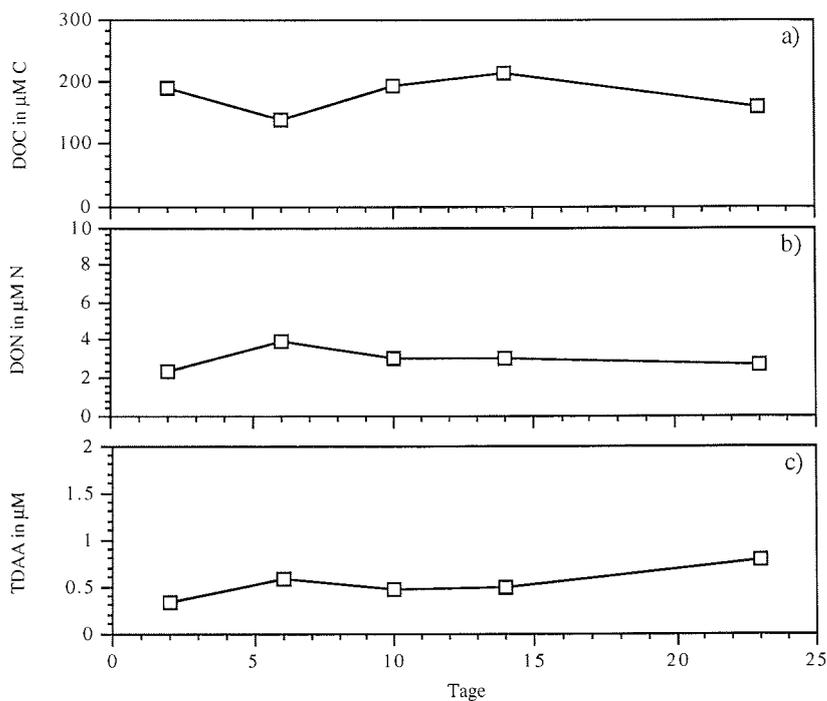


Abb. 15: Verlauf der DOC-, DON- und TDAA-Konzentrationen während der Lichtinkubation, a) DOC, b) DON, c) TDAA

Der prozentuale Anteil des Aminosäurestickstoffs am DON-Pool lag am Tag 2 und Tag 6 bei 17%, da sich die DON- sowie die TDAA-Konzentrationen erhöhten. Am Versuchsende dagegen machte der Aminosäurestickstoff 38% des DON aus.

### 5.1.3.2 Dunkelinkubation

Zum Beginn der Aggregatabbauphase lag die DOC-Konzentrationen bei  $142 \mu\text{M C}$  (Abb. 16a). Nach vier Tagen fiel sie auf  $92 \mu\text{M C}$  ab und erreichte nach einem weiteren Tag ein Maximum von  $221 \mu\text{M C}$ , daß dann bis zum Versuchsende kontinuierlich abnahm. Am Ende des Versuches lagen, mit  $121 \mu\text{M C}$  85% der anfänglichen DOC-Konzentration vor. Die DON-Konzentration nahm innerhalb von 24 Stunden von  $4 \mu\text{M N}$  auf  $6 \mu\text{M N}$  zu, fiel dann aber bis zum Versuchsende kontinuierlich auf  $0,3 \mu\text{M N}$  ab, was 8% der ursprünglichen DON-Konzentration entsprach (Abb. 16b). Die TDAA zeigten zu Versuchsbeginn einen leichten Konzentrationsabfall von  $0,6$  auf  $0,5 \mu\text{M}$ . Nach einem Anstieg der Konzentration auf  $0,7 \mu\text{M}$  fielen die Werte kontinuierlich auf  $0,4 \mu\text{M}$  ab, was 60% der Anfangskonzentration ausmachte (Abb. 16c).

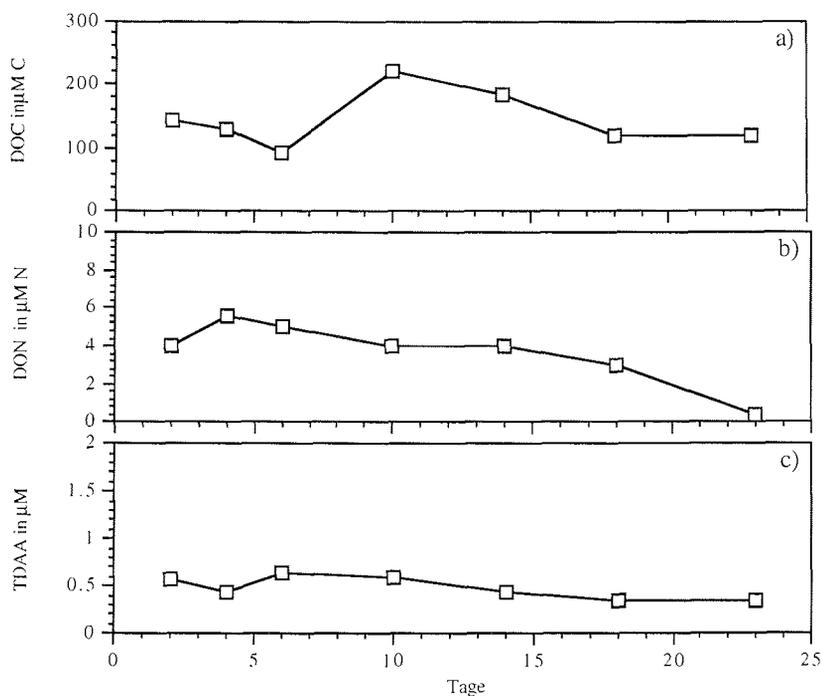


Abb. 16: Verlauf der DOC-, DON- und TDAA-Konzentrationen während der Dunkelinkubation, a) DOC, b) DON, c) TDAA

Der Anteil der TDAA am DON lag bei Versuchsbeginn, wie bei der Lichtinkubation bei 17%. Eine Konzentrationszunahme des DON und eine Abnahme der TDAA-Konzentration senkte den Beitrag der AA auf 8% (Tag 4). Im weiteren Verlauf nahmen die DON- und TDAA-Konzentrationen kontinuierlich ab. Der Anteil der TDAA am DON blieb bis Tag 18 relativ konstant und lag zwischen 14 und 19%. Am Versuchsende (Tag 23) dagegen lag der gesamte gelöste organische Stickstoff in Form von Aminosäuren vor.

### 5.1.3.3 Dunkelinkubation mit Protozoen

Die DOC-Konzentrationen schwankten in den ersten 10 Tagen zwischen 153  $\mu\text{M C}$  und 200  $\mu\text{M C}$ . Ab diesem Tag nahm die DOC-Konzentration dann kontinuierlich auf 170  $\mu\text{M C}$  ab und erreichte damit am Versuchsende wieder die anfängliche Konzentration (Abb. 17a). Die DON-Konzentrationen zeigten in den ersten sechs Tagen einen Anstieg von 2 auf 4  $\mu\text{M N}$  (Abb. 17b). Nach dem Durchlaufen eines weiteren Minimums am Tag 10 und Maximums am Tag 15 lag die Konzentration am Versuchsende bei 3  $\mu\text{M N}$ , was einem prozentualen Zuwachs von 28% entsprach.

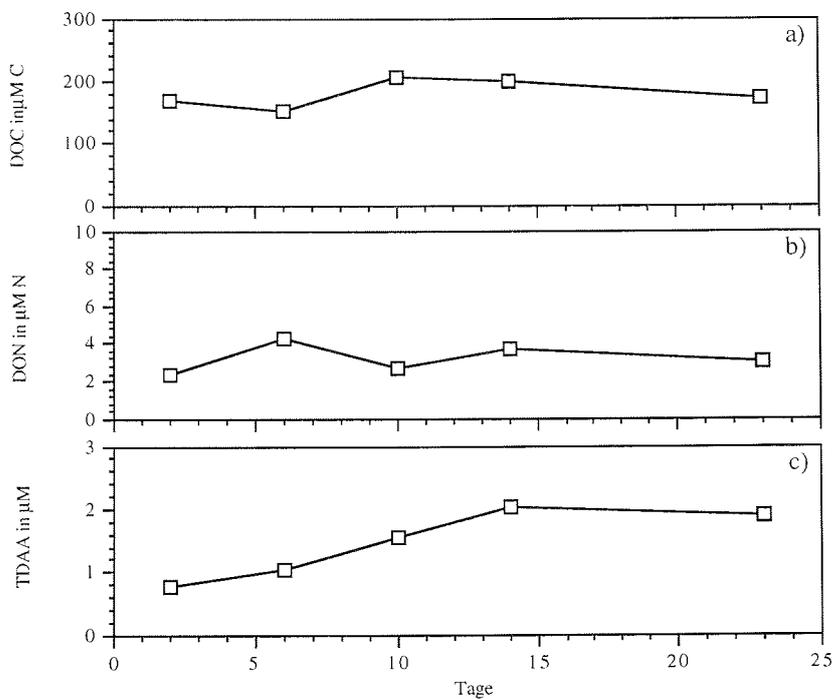


Abb. 17: Verlauf der DOC-, DON- und TDAA-Konzentrationen während der Dunkelinkubation mit Protozoen, a) DOC, b) DON, c) TDAA

Die gelösten Aminosäuren dagegen zeigten innerhalb von zwei Wochen einen anhaltenden Konzentrationsanstieg von 0,8 auf 2  $\mu\text{M}$  (Abb. 17c). Insgesamt ergab sich ein Zuwachs von 143% im Vergleich zur Anfangskonzentration.

Am Versuchsbeginn lag der Anteil der TDAA am DON bei 40%. Nach vier Tagen stieg die DON-Konzentration an und der AA-Anteil verringerte sich auf 29%. Eine Abnahme der DON-Konzentration bei Tag 10 dagegen erhöhte den Anteil des Aminosäurestickstoffs am DON auf 71%. Bei Tag 14 und 23 zeigten sich das gleiche Bild. Bei einer Zunahme der DON-Konzentration bei Tag 14 verringerte sich der Anteil der AA am DON auf 65 % und bei einer Abnahme des DON (Tag 23) stieg er auf 73 % an.

#### 5.1.3.4 Dunkelinkubation mit *Calanus hyperboreus*

Die DOC-Konzentration lag am Tag 2 bei 142  $\mu\text{M C}$ , stieg innerhalb von neun Tagen auf 180  $\mu\text{M C}$  an und fiel dann auf 123  $\mu\text{M C}$  (Tag 19) ab (Abb. 18a). Nach 24 Tagen lag die Konzentration bei 152  $\mu\text{M C}$ , was 106% der anfänglichen DOC-Konzentration entsprach.

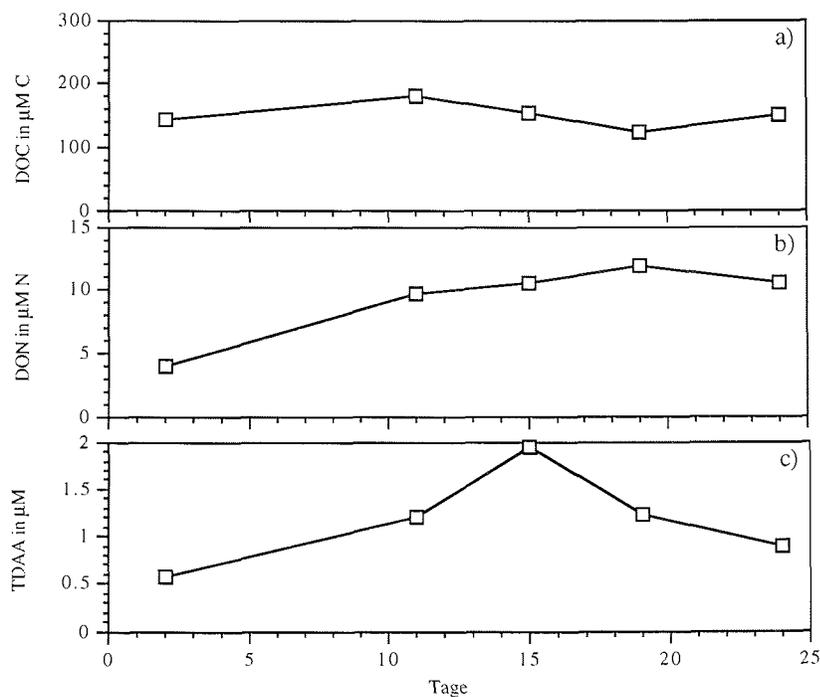


Abb. 18: Verlauf der DOC-, DON- und TDAA-Konzentrationen während der Dunkelinkubation mit *Calanus hyperboreus*, a) DOC, b) DON, c) TDAA

Die DON-Werte zeigten bis Tag 19 eine kontinuierliche Zunahme von  $4 \mu\text{M N}$  auf  $12 \mu\text{M N}$ , die zum Versuchsende leicht auf  $11 \mu\text{M N}$  abnahm (Abb. 18b). Dies entsprach einem Konzentrationszuwachs von 266%, bezogen auf die ursprüngliche DON-Konzentration. Die TDAA-Konzentrationen nahmen in den ersten zwei Wochen von  $0,6$  (Tag 2) auf  $1,2 \mu\text{M}$  zu (Tag 15) und fielen bis zum Versuchsende auf  $0,9 \mu\text{M}$  ab (Abb. 18c). Insgesamt ergab sich bis zum Versuchsende ein Konzentrationsanstieg der gelösten Aminosäuren von 57%, bezogen auf die anfängliche TDAA-Konzentration.

Der Anteil der TDAA am DON lag am Tag 2 und am Tag 11 bei 17%, stieg dann auf 23% an (Tag 15) und fiel zum Versuchsende auf 11% ab. Der Kurvenverlauf der TDAA-Konzentrationen (kontinuierlicher Anstieg bis zum Tag 15) spiegelt sich in dem Anteil der TDAA am DON wider.

#### 5.1.3.5 Kontrollinkubation ( $\text{HgCl}_2$ vergiftet)

Die DON-Konzentrationen zeigten nach der Aggregataufbauphase einen Konzentrationsanstieg von  $13 \mu\text{M N}$  auf  $17 \mu\text{M N}$ . Bis zum Tag 10 fiel die Konzentration auf  $14 \mu\text{M N}$  ab und stieg bis zum Versuchsende dann auf  $15 \mu\text{M N}$  an. Die TDAA-Konzentrationen dagegen nahmen während der Versuchsdauer kontinuierlich von  $4$  (Tag 2) auf  $7 \mu\text{M}$  (Tag 23) zu (Abb. 19).

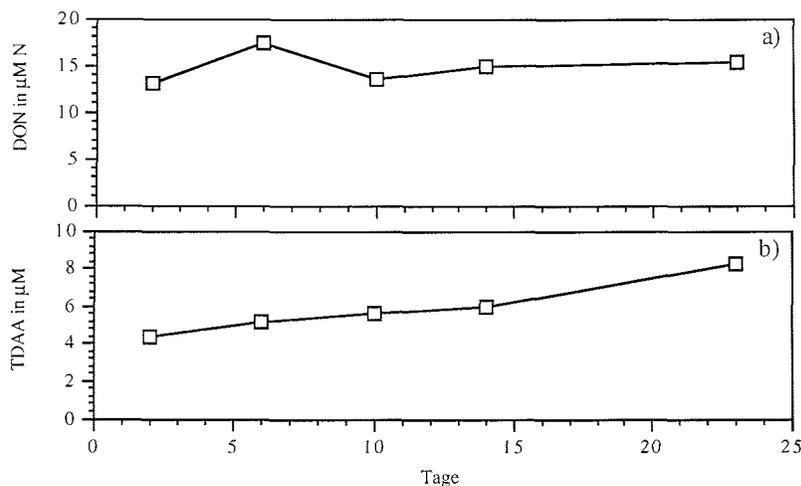


Abb. 19: Verlauf der DON- und TDAA-Konzentrationen während der Dunkelinkubation mit  $\text{HgCl}_2$ , a) DON, b) TDAA

Der Anteil der TDAA am DON lag nach der Aggregataufbauphase bei 34%. Bis zum Tag 6 blieb der Anteil annähernd konstant, obwohl die DON-Konzentration zunahm. Im weiteren Versuchsverlauf stieg der Anteil der AA am DON von 41% auf 54% an, was durch eine kontinuierliche Zunahme der TDAA-Konzentration hervorgerufen wurde.

DOC-Werte konnten für die mit Quecksilber(II)chlorid versehenen Rolltanks nicht ermittelt werden, da es einerseits zu einer Vergiftung des Katalysators und andererseits zu Interferenzen der Hg-Ionen mit dem Detektor kam.

#### **5.1.4 Aminosäuremuster des partikulären und gelösten Materials**

Die Aminosäuren asp, glu, ser, gly und ala wurden für die Aminosäuremuster des Aggregatabbauversuches mit *Melosira arctica* ausgewählt, da sie in allen marinen und terrestrischen Systemen dominieren (Ittekkot et al., 1983; Lee und Cronin, 1984; Simon und Rosenstock, 1992; Cowie und Hedges, 1992) und somit den Hauptanteil der Gesamtaminosäurekonzentration ausmachen. Da die Konzentrationsänderungen dieser AA während des Aggregatabbauversuches mit den Konzentrationsänderungen der PAA- und TDAA-Gesamtkonzentrationen übereinstimmten (siehe Abb. 10-19), wurden im Folgenden nur die prozentualen Anteile der einzelnen AA an der AA-Gesamtkonzentration wiedergegeben.

##### **5.1.4.1 Lichtinkubation**

Im partikulären Material blieben die prozentualen Anteile der AA asp, glu, ser, gly und ala während der Aggregatabbauphase annähernd konstant und zeigten keine nennenswerten Tendenzen (Abb. 20a). Sie lagen zwischen 10-12% für die einzelnen AA und machten 59-60% der PAA-Gesamtkonzentration aus. Im gelösten Material machten sie zwischen 62-72% der TDAA aus. Auffallend war der hohe prozentuale Anteil von gly (32%) zu Versuchsbeginn, der dann aber kontinuierlich auf 18% während des Versuches abnahm (Abb. 20b).

##### **5.1.4.2 Dunkelinkubation**

Die Anteile der einzelnen Aminosäuren an der PAA-Gesamtkonzentration blieben bei der Dunkelinkubation bis auf die Werte bei Tag 18 konstant (Abb. 21a). Während asp, ser und ala am Tag 18 einen geringeren Anteil ausmachten, erhöhte sich der Anteil für glu

und gly. Insgesamt machten diese AA 58-61% der PAA-Gesamtkonzentration aus. Für den gelösten Pool variierten die Anteile der einzelnen AA zwischen 8 und 25% (Abb. 21b), wobei gly wieder den größten Anteil ausmachte.

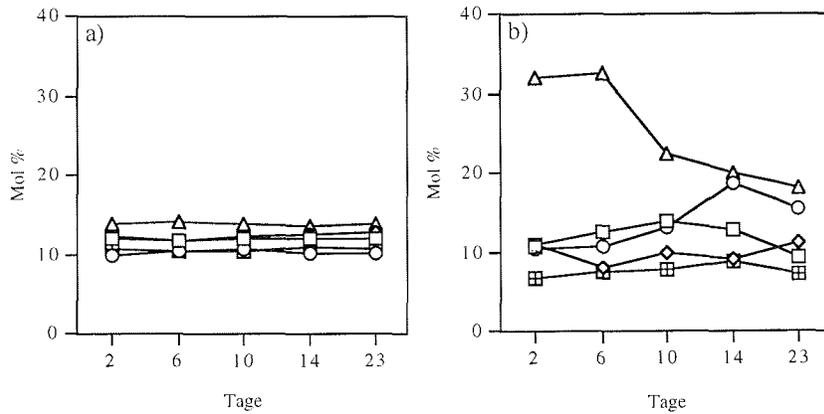


Abb. 20: Prozentualer Anteil der AA asp, glu, ser, gly und ala im partikulären (a) und gelösten (b) Material, -□- = asp, -◇- = glu, -O- = ser, -△- = gly, -▣- ala während der Lichtinkubation

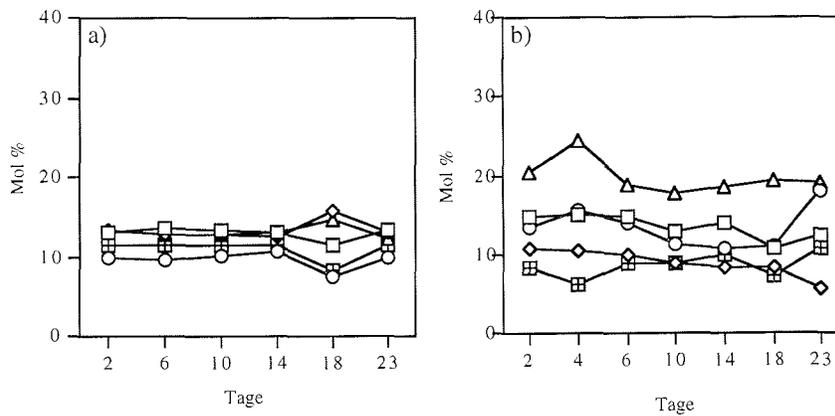


Abb. 21: Prozentualer Anteil der AA asp, glu, ser, gly und ala im partikulären (a) und gelösten (b) Material, -□- = asp, -◇- = glu, -O- = ser, -△- = gly, -▣- ala während der Dunkelinkubation

#### 5.1.4.3 Dunkelinkubation mit Protozoen

Die Anteile der fünf AA bei dieser Inkubation machten 72-76% der PAA-Gesamtkonzentration aus. Während bei der Licht- und Dunkelinkubation die Anteile der

einzelnen AA sehr dicht beieinander lagen, variierten sie hier (Abb. 22a). Ser schwankte zwischen 8-10%, asp zwischen 14 und 16%, ala und glu lagen zwischen 16-22% und gly zwischen 8 und 15%. Im gelösten Material betrug der Anteil dieser AA 76-84% der TDAA-Gesamtkonzentration. Der Anteil von asp und ala blieb während der Versuchsdauer annähernd konstant und lag zwischen 8 und 12% (Abb. 22b). Glu nahm dagegen kontinuierlich von 31 auf 5 % ab. Ser und gly zeigten ein sehr heterogenes Verhalten. Während ser am Tag 10 einen maximalen Anteil von 36 % erreichte und dann kontinuierlich abfiel, ergab sich für gly an diesem Tag nur ein Anteil von 7%, der sich zum Versuchsende auf 21% steigerte.

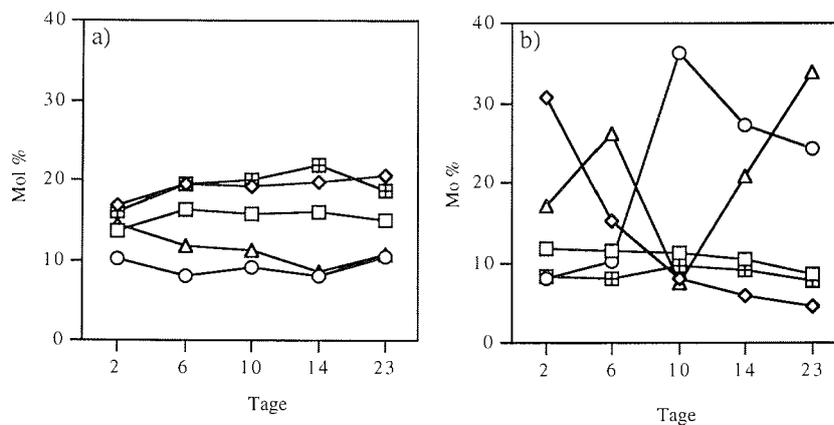


Abb. 22: Prozentualer Anteil der AA asp, glu, ser, gly und ala im partikulären (a) und gelösten (b) Material, -□- = asp, -◇- = glu, -○- = ser, -△- = gly, -▣- = ala während der Dunkelinkubation mit Protozoen

#### 5.1.4.4 Dunkelinkubation mit *Calanus hyberboreus*

An der PAA-Gesamtkonzentration machten asp, glu, ser, gly und ala 64-71% aus. Ser machte zwischen 8-10% an der Gesamtkonzentration aus und blieb über den Versuch gesehen konstant (Abb. 23a). Die AA asp, glu und ala machten zu Versuchsbeginn einen Anteil von 13% aus, der dann am Tag 11 auf 18% anstieg und dann wieder abfiel. Gly zeigte ein entgegengesetztes Verhalten. Am Tag 2 lag es mit einem Anteil von 14 % im Bereich der anderen AA, fiel dann aber auf 9% (Tag 11) ab und stieg zum Versuchsende auf 15% an. Bei den gelösten AA ergaben sich sehr unterschiedliche Tendenzen (Abb. 23b). Während die Anteile von ala und gly ab Tag 11 innerhalb des Versuches zunahmen, fielen sie für glu und asp ab. Der Anteil von ser schwankte zwischen 9 und 16%.

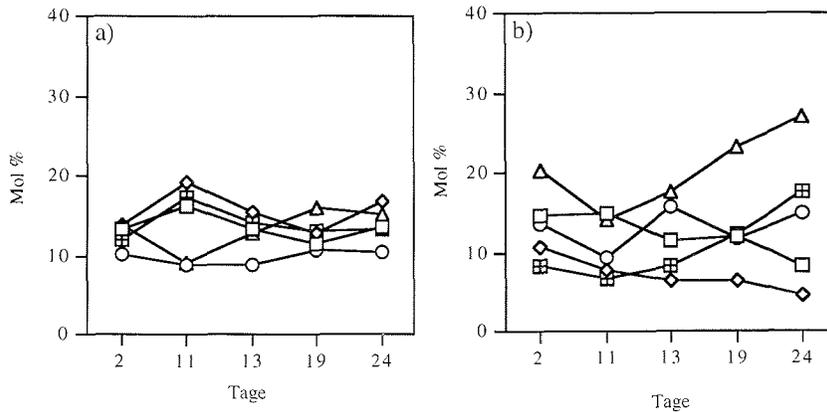


Abb. 23: Prozentualer Anteil der AA asp, glu, ser, gly und ala im partikulären (a) und gelösten (b) Material, -□- = asp, -◇- = glu, -O- = ser, -△- = gly, -▣- = ala während der Dunkelinkubation mit *Calanus hyperboreus*

#### 5.1.4.5 Kontrollinkubation (HgCl<sub>2</sub> vergiftet)

Die fünf AA machten an der PAA-Gesamtkonzentration durchgehend 60% aus. Die Anteile der einzelnen AA blieben während der Versuchsdauer konstant (Abb. 24a). Gly hatte mit 18-19% den höchsten Anteil. Im gelösten Material lag der Anteil der AA an der TDAA-Konzentration mit 74-83% etwas höher. Auch hier zeigten die einzelnen AA, mit Ausnahme von glu keine nennenswerten Unterschiede (Abb. 24 b).

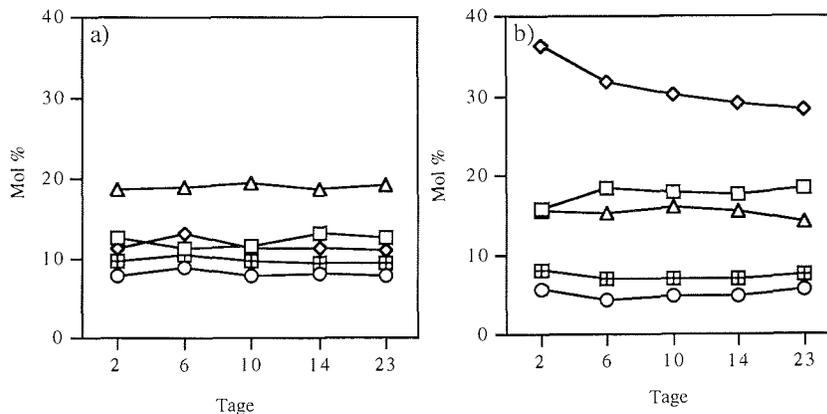


Abb. 24: Prozentualer Anteil der AA asp, glu, ser, gly und ala im partikulären (a) und gelösten (b) Material, -□- = asp, -◇- = glu, -O- = ser, -△- = gly, -▣- = ala während der Dunkelinkubation mit HgCl<sub>2</sub>

### 5.1.5 Abschließende Betrachtung

Nach Abschluß der Aggregataufbauphase ergaben sich für alle partikulären Parameter nahezu identische Konzentrationen in den verschiedenen Inkubationen. Ausnahmen waren die PAA-Konzentration in der Dunkelinkubation mit Protozoen und die mit  $\text{HgCl}_2$  vergifteten Rolltanks, die in allen Parametern etwas niedrigere Werte aufwiesen. Bei der Lichtinkubation kam es in den ersten sechs Tagen noch zu einem Aufbau an POM, was sich vor allem an den POC-Konzentrationen erkennen ließ. Die PAA-Konzentrationen blieben konstant. Bei der Dunkelinkubation kam es dagegen in den ersten 14 Tagen zu einem Abbau des POM. Die Konzentrationen der PAA blieben aber wiederum annähernd konstant. In denen mit Protozoen versehenen Rolltanks kam es auch bis zum Tag 14 zu einem POM-Abbau. Die Konzentrationen an diesem Tag entsprachen denen in der Dunkelinkubation. Auffallend bei dieser Inkubation war die sehr niedrige PAA-Konzentration, die auch hier konstant blieb. Bei der Dunkelinkubation mit Copepoden wurden die größten Konzentrationsunterschiede beobachtet. Für alle drei Parameter kam es zu einem drastischen Abbau durch die Copepoden.

Im gelösten Material ergaben sich nur für die DOC-Konzentrationen nahezu identische Anfangskonzentrationen. Die DON- und TDAA-Werte variierten je nach Inkubation. Während bei der Licht- und "Protozoeninkubation" Anfangswerte von  $2 \mu\text{M N}$  für DON ermittelt wurden, zeigten sich bei der Dunkel- und "Copepodeninkubation"  $4 \mu\text{M N}$ . Für die Lichtinkubation war die anfängliche Konzentration der TDAA mit  $0,3 \mu\text{M}$  am niedrigsten und für die "Protozoeninkubation" mit  $0,8 \mu\text{M}$  am höchsten. Die mit  $\text{HgCl}_2$  versehenen Rolltanks wiesen erheblich höhere Anfangskonzentrationen auf ( $13 \mu\text{M N}$  für DON und  $4 \mu\text{M}$  für TDAA). Die DOC-Werte schwankten in allen Inkubationen, zeigten aber keine eindeutigen Tendenzen während der Versuche. Die DON-Konzentrationen blieben bei der Licht- und "Protozoeninkubation" annähernd konstant, fielen bei der Dunkelinkubation kontinuierlich ab und stiegen bei der Inkubation mit Copepoden an. Die TDAA-Konzentrationen nahmen, mit Ausnahme der Dunkelinkubation zu.

## 5.2 Abbauversuche mit *Phaeocystis* sp.-Aggregaten

Für die Abbauversuche mit *Phaeocystis* sp. wurde Wasser aus der Deutschen Bucht aus 35 m Tiefe verwendet. Anhand der Chlorophylldaten (Sievert, 1996) lag der Hauptteil der Phytoplanktonbiomasse unterhalb 20 m Wassertiefe und war von *Phaeocystis* sp. dominiert. Viele intakte, runde Kolonien mit Zellen an der Peripherie konnten hier beobachtet werden.

### 5.2.1. Partikuläres organisches Material (POC, PON, PAA)

Bei der Dunkelinkubation mit *Phaeocystis*-Kolonien zeigte sich innerhalb der ersten 34 Stunden ein linearer Konzentrationsanstieg von 17 auf 37  $\mu\text{M C}$  für POC und von 2 auf 5  $\mu\text{M N}$  für PON (Abb. 25a und b). Nach weiteren 46 Stunden fielen die Konzentrationen ab. Für POC blieb die Konzentration dann bis zum Versuchsende konstant. Die PON-Werte zeigten dagegen nach 180 Stunden nochmals einen Abfall auf 3  $\mu\text{M N}$ .

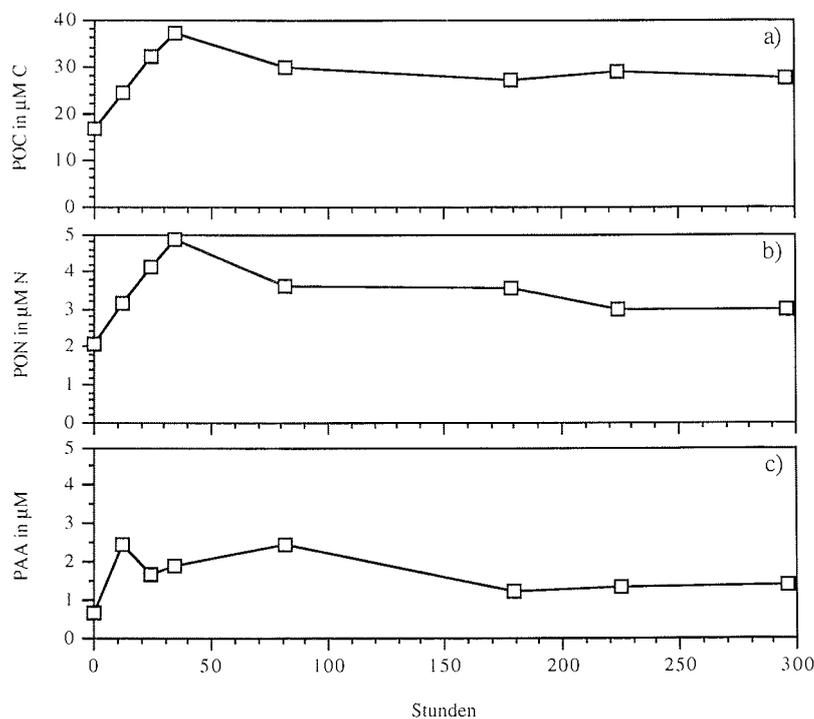


Abb. 25: Verlauf der POC-, PON- und PAA-Konzentrationen während der Dunkelinkubation mit *Phaeocystis* sp., a) POC, b) PON, c) PAA

Die partikulären Aminosäuren zeigten bis auf zwei Probenahmen (nach 24 und 34 Stunden) den gleichen Verlauf (Abb. 25c). Nach einem Anstieg der Konzentration von 0,7 auf 2,5  $\mu\text{M}$  fiel die PAA-Konzentration nach 81 Stunden auf 1,2  $\mu\text{M}$  ab und blieb bis zum Versuchsende konstant. Der Anteil des Aminosäurestickstoffs am PON war sehr unterschiedlich. Im Schnitt lag er zwischen 42 und 53%. Ausnahmen sind die Proben bei 24 h mit 98% und bei 81 h mit 80%. Die sehr hohen Anteile waren mit einer Zunahme der PAA-Konzentration verbunden.

### 5.2.2 Gelöstes organisches Material (DOC, DON, TDAA)

Am Versuchsbeginn lag die DOC-Konzentration bei  $85 \mu\text{M C}$ , stieg innerhalb von 24 h auf  $148 \mu\text{M C}$  an und blieb bis zum Versuchsende annähernd konstant (Abb. 26a). Die DON-Werte dagegen fielen in den ersten 12 h von 9 auf  $6 \mu\text{M N}$  ab, blieben dann konstant und fielen gegen Versuchsende auf  $5 \mu\text{M N}$  ab (Abb. 26b).

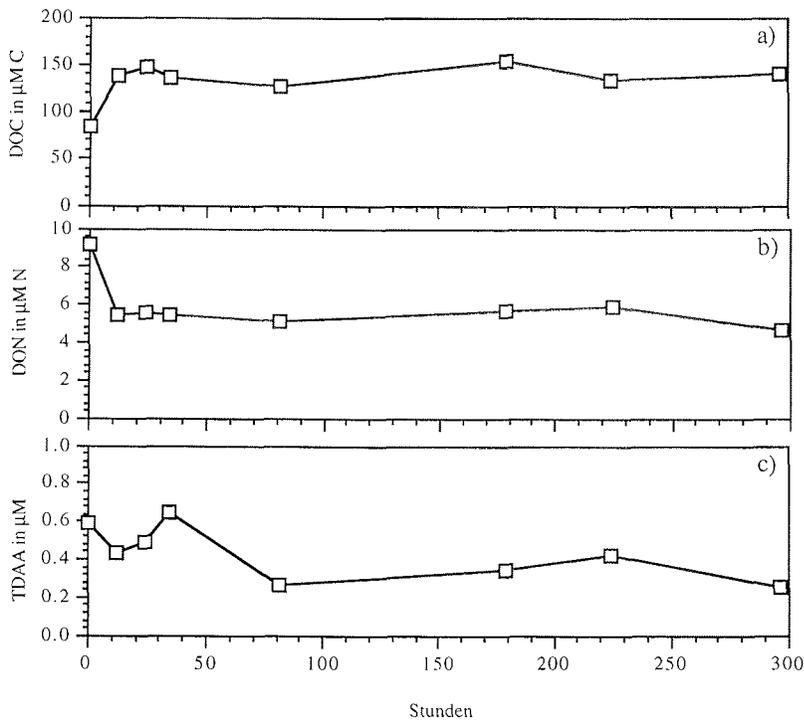


Abb. 26: Verlauf der DOC-, DON-, TDAA-Konzentrationen während der Dunkelinkubation mit *Phaeocystis* sp., a) DOC, b) DON, c) TDAA

Die gelösten Aminosäuren fielen ebenfalls innerhalb der ersten 12 h von  $0,6$  auf  $0,4 \mu\text{M}$  ab (Abb. 26c). Im Gegensatz zum DOC und DON stieg die Konzentration der TDAA jedoch nach 34 h auf  $0,7 \mu\text{M}$  an. Im weiteren Verlauf des Versuches fiel die TDAA Konzentration auf  $0,3 \mu\text{M}$  ab und blieb bis zum Ende des Versuches relativ konstant. Der Anteil der TDAA am DON lag bei Versuchsbeginn bei 7%, erhöhte sich dann kontinuierlich auf 15% (81 h), fiel dann auf 6% (180 h) ab und blieb bis zum Versuchsende konstant.

### 5.2.3 Aminosäuremuster des partikulären und gelösten Materials

Wie für den Aggregatabbau mit *Melosira arctica* wurden die Aminosäuren asp, glu, ser, gly und ala gewählt (siehe 5.1.4), um eine Veränderung im Aminosäuremuster während des Abbaues zu beschreiben.

Die oben erwähnten AA machten während der Versuchsdauer zwischen 71-77% der PAA-Gesamtkonzentration aus. Für asp, glu und ala betrug der Anteil zwischen 8 und 13%, der annähernd konstant blieb (Abb. 27a). Für ser lag der Anteil am Versuchsbeginn bei 2%, der aber dann auf 7% anstieg und konstant blieb. Den Hauptanteil an der PAA-Konzentration machte gly aus. Am Anfang lag der Anteil bei 9%, der sich dann kontinuierlich auf 23% erhöhte und bis auf das Maximum nach 180 h (27%) konstant blieb. Im gelösten Pool dominierte mit 34-46% eindeutig gly (Abb. 27b). Insgesamt machten die fünf AA 72-86% der TDAA-Konzentration aus.

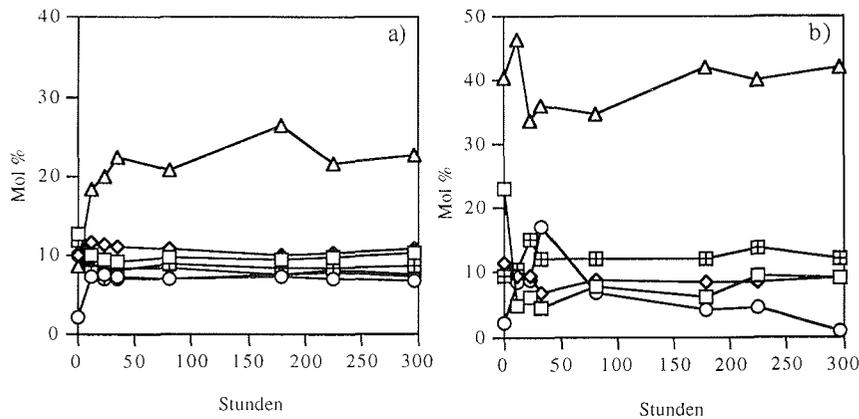


Abb. 27: Prozentualer Anteil der AA asp, glu, ser, gly und ala im partikulären (a) und gelösten (b) Material, -□- = asp, -◇- = glu, -○- = ser, -△- = gly, -■- = ala

### 5.2.4 Abschließende Betrachtungen

Die koloniebildenden Alge *Phaeocystis* sp. zeigte in den ersten 34 h einen Aufbau des POM. Wie bei der Lichtinkubation mit *Melosira arctica* ließ sich dies an den POC- und PON-Konzentrationen erkennen. Die PAA-Konzentrationen stiegen nur in den ersten 12 h an. Überraschend war, daß die DOC-Konzentrationen bei diesem Abbauesuch, trotz einer POC-Zunahme, in den ersten 12 Stunden anstieg und dann annähernd konstant blieb. Die DON- und TDAA-Konzentrationen zeigten dagegen einen Konzentrationsabfall zu Versuchsbeginn.

### 5.3 Felduntersuchungen im Atlantischen Ozean

Für die in den Tabellen 11-23 angegebenen mittleren Konzentrationen wurden die Werte in Tiefenklassen eingeteilt (18-25 m, 100 m, 400 m, 600-800 m, 1200-1600 m, > 3000 m) und gemittelt ( $\pm$  Standardabweichung).

#### 5.3.1 Partikulärer und gelöster organischer Kohlenstoff

In Tabelle 11 sind die POC-Konzentrationen der einzelnen Stationen sowie die mittleren Daten zusammengefaßt. Die mittleren Daten ergaben, daß der partikuläre organische Kohlenstoff von  $4,3 \mu\text{M C}$  im Oberflächenwasser kontinuierlich bis 800 m auf  $1,3 \mu\text{M C}$  abnahm. In 1200-1600 m Tiefe erhöhte sich die POC-Konzentration auf  $1,8 \mu\text{M C}$  und fiel bei den Tiefen > 3000 m wieder auf  $1,3 \mu\text{M C}$  ab. Die Ergebnisse der einzelnen Stationen zeigten, daß im Oberflächenwasser (18 und 25m) die POC-Konzentrationen stark variierten. Der höchste POC-Wert ergab sich für Station 5. In 100 m Wassertiefe blieb die POC-Konzentration, außer für Station 3 (nahe dem Äquator), konstant und lag im Schnitt bei  $2 \mu\text{M C}$ . Im Gebiet des AAIW (600-800m) blieben die Konzentrationen mit  $1,0$ - $1,5 \mu\text{M C}$  annähernd konstant.

Tab. 11: POC-Konzentrationen in  $\mu\text{M C}$  im Atlantik

Tiefe	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	mittlere Konzentration
18-25	2,5	1,9	3,5	3,3	10,1	$4,3 \pm 3,4$
100	2,0	2,1	1,2	-	2,05	$1,8 \pm 0,4$
400	2,0	-	-	1,0	-	$1,5 \pm 0,7$
600	-	-	1,5	-	-	
800	-	1,0	-	1,1	1,3	$1,3 \pm 0,2$
1200	2,9	-	-	-	-	
1500	-	-	-	-	1,5	
1600	-	-	1,1	-	-	$1,8 \pm 0,9$
3500	-	0,8	-	-	-	
4500	-	-	-	1,7	-	$1,3 \pm 0,7$

Wie für die POC-Konzentrationen ergaben sich für die DOC-Konzentrationen im Oberflächenwasser (18 und 25m) starke Konzentrationsunterschiede (Tab. 12). Die Werte variierten zwischen  $83$  und  $152 \mu\text{M C}$ . In 100 m Wassertiefe kam es bei allen

Stationen zu einer Abnahme der DOC-Konzentration, die über die Wassersäule dann annähernd konstant blieb. Im Bereich des AAIW (600-800m) zeigten auch die DOC-Werte mit 75-83  $\mu\text{M C}$  relativ konstante Konzentrationen. Die mittleren DOC-Konzentrationen zeigten das gleiche Bild wie die POC-Daten. Nach einer Abnahme der DOC-Konzentration von 109  $\mu\text{M C}$  im Oberflächenwasser auf 80  $\mu\text{M C}$  in 800 m Tiefe, ergab sich bei 1200-1600 m eine leichte Konzentrationserhöhung auf 84  $\mu\text{M C}$ , die mit zunehmender Tiefe auf 77  $\mu\text{M C}$  abnahm.

Tab. 12: DOC-Konzentrationen in  $\mu\text{M C}$  im Atlantik

Tiefe	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	mittlere Konzentration
18-25	152	83	108	115	90	109 $\pm$ 27
100	95	77	88	-	84	86 $\pm$ 8
400	100	-	-	64	-	82 $\pm$ 26
600	-	-	82	-	-	
800	-	83	-	75	81	80 $\pm$ 4
1200	105	-	-	-	-	
1500	-	-	-	-	79	
1600	-	-	70	-	-	84 $\pm$ 18
3500	-	79	-	-	-	
4500	-	-	-	75	-	77 $\pm$ 3

### 5.3.1.1 Isotopenzusammensetzung des partikulären organischen Kohlenstoffs

Im Oberflächenwasser (18 - 25 m) wurden die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Norden bzw. von Süden Richtung Äquator negativer (von -23 zu -24 ‰, bzw. von -21 zu -25 ‰) und stiegen dann nahe dem Äquator (Station 3) auf -22 ‰ an (Tab. 13). In den darunterliegenden Wassermassen variierten die Isotopenverhältnisse zwischen - 24 und - 27 ‰. Für die Stationen 2 und 5 wurden die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit der Tiefe negativer, d.h. es kam zu einer Verarmung an  $^{13}\text{C}$ . Für alle anderen Stationen variierten die Isotopenwerte. Auffallend war der extrem niedrige Wert in 1200 m für Station 1. In dieser Wassertiefe kam es zu einer Anreicherung des schwereren Kohlenstoffisotopes. Für Station 4 ergab sich eine Abnahme der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit steigender Tiefe. In 4500 m Wassertiefe erhöhte sich der Werte dann auf -26 ‰, was damit zusammenhängen könnte, daß die Probe kurz über dem Meeresboden gesammelt worden war. Die mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurden im

allgemeinen mit zunehmender Tiefe negativer, das heißt, daß das partikuläre Material innerhalb der Wassersäule an  $^{13}\text{C}$  verarmte. Wie bei den POC und DOC-Werten stellte der gemittelte Wert in 1200-1600 m Tiefe eine Ausnahme dar. Bei dieser Tiefe fiel der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert um 2 ‰ ab.

Tab. 13:  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (in ‰) des POM im Atlantik

Tiefe	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	mittlere Konzentration
18-25	-23	-24	-22	-25	-21	$-23 \pm 2$
100	-26	-24	-24	-	-26	$-25 \pm 1$
400	-25	-	-	-25	-	$-25 \pm 0,1$
600	-	-	-24	-	-	
800	-	-26	-	-27	-26	$-26 \pm 1$
1200	-20	-	-	-	-	
1500	-	-	-	-	-26	
1600	-	-	-26	-	-	$-24 \pm 4$
3500	-	-26	-	-	-	
4500	-	-	-	-26	-	$-26 \pm 0,5$

### 5.3.2 Partikulärer und gelöster organischer Stickstoff

In Tabelle 14 sind die Daten der einzelnen Stationen und die mittleren Konzentrationen für PON wiedergegeben. Im Oberflächenwasser (18 und 25 m) lagen die PON-Konzentrationen zwischen 0,3 und 1,6  $\mu\text{M N}$ , wobei wiederum (siehe POC-Werte) der höchste Wert bei Station 5 zu finden war. In 100 m Wassertiefe lagen die Konzentrationen für Station 1 und 5 mit 0,4 und 0,5  $\mu\text{M N}$  am höchsten, nahmen dann aber Richtung Äquator ab. Zwischen 600 und 800 m, im Bereich des AAIW, variierten die PON-Konzentrationen stark. Eine relative Konstanz der Werte in dieser Wassermasse, wie beim POC und DOC konnte nicht gefunden werden. In den tieferen Wasserschichten (> 800 m) waren die Konzentrationen, je nach Wassermasse und Probenahmestation sehr unterschiedlich und lagen zwischen 0,3 und 0,1  $\mu\text{M N}$ . Die mittleren PON-Konzentrationen ergaben eine kontinuierliche Abnahme der Konzentration von 0,6  $\mu\text{M N}$  im Oberflächenwasser auf 0,2  $\mu\text{M N}$  in 400 m Wassertiefe. Bei 600 - 800 m erhöhte sich die Konzentration auf 0,3  $\mu\text{M N}$ , die dann wieder auf 0,2  $\mu\text{M N}$  abnahm und konstant blieb.

Tab. 14: PON-Konzentrationen in  $\mu\text{M N}$  im Atlantik

Tiefe	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	mittlere Konzentration
18-25	0,3	0,24	0,5	0,5	1,6	$0,6 \pm 0,5$
100	0,4	0,26	0,2	-	0,5	$0,3 \pm 0,1$
400	0,2	-	-	0,2	-	$0,2 \pm 0,01$
600	-	-	0,2	-	-	
800	-	0,1	-	0,2	0,4	$0,3 \pm 0,1$
1200	0,2	-	-	-	-	
1500	-	-	-	-	0,3	
1600	-	-	0,1	-	-	$0,2 \pm 0,08$
3500	-	0,1	-	-	-	
4500	-	-	-	0,3	-	$0,2 \pm 0,1$

Tab. 15: DON-Konzentrationen in  $\mu\text{M N}$  im Atlantik

Tiefe	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	mittlere Konzentration
18-25	8,0	7,3	5,7	6,6	5,4	$6,6 \pm 1,1$
100	6,2	6,3	3,4	-	4,9	$5,2 \pm 1,4$
400	10,5	-	-	5,2	-	$7,8 \pm 3,7$
600	-	-	8,8	-	-	
800	-	6,2	-	6,5	4,9	$6,6 \pm 1,6$
1200	7,2	-	-	-	-	
1500	-	-	-	-	3,7	
1600	-	-	4,5	-	-	$5,1 \pm 1,8$
3500	-	5,2	-	-	-	
4500	-	-	-	4,0	-	$4,6 \pm 0,8$

Bei den DON-Daten konnte man im Oberflächenwasser (18 und 25 m) ein "Nord- Süd-Gefälle" erkennen (Tab. 15). Im Norden (Station 1) lag die Konzentration bei  $8,0 \mu\text{M N}$  und fiel Richtung Süden auf  $5,4 \mu\text{M N}$  (Station 5) ab. Wie auch bei den DOC-Konzentrationen ergaben sich die größten Konzentrationsabnahmen zwischen 18 und 100 m. In 100 m Tiefe zeigte sich an den nördlichen Stationen (1 und 2) im Mittel eine DON-

Konzentration von  $6,25 \mu\text{M N}$ , die dann Richtung Äquator auf  $3,4 \mu\text{M N}$  abnahm und sich im Süden auf  $4,9 \mu\text{M N}$  erhöhte. Im Bereich des AAIW (600-800 m) variierten die DON-, wie die PON-Daten. Die mittleren DON-Werte zeigten in den ersten 100 m eine Abnahme der Konzentration von  $6,6$  auf  $5,2 \mu\text{M N}$ . Bei 400 m lag mit  $7,8 \mu\text{M N}$  ein Maximum vor, das durch den sehr hohen DON-Wert bei Station 1 hervorgerufen wurde. In Tiefen  $< 3000$  m war eine durchschnittliche DON-Konzentration von  $4,6 \mu\text{M N}$  vorhanden.

### 5.3.3 C/N-Verhältnisse des partikulären und gelösten Materials

Die mittleren C/N-Verhältnisse des partikulären und des gelösten Materials zeigten keine eindeutigen Tendenzen (Tab. 16 und 17). In beiden Fällen blieben die C/N-Verhältnisse mit der Tiefe relativ homogen. Im partikulären Material wurden im Vergleich zum gelösten Material niedrige C/N-Verhältnisse ermittelt. Sie lagen zwischen fünf und sieben, während sie beim DOM zwischen 11 und 18 variierten.

Für Station 1 ergab sich mit steigender Tiefe eine Zunahme des C/N-Verhältnisses für das partikuläre organische Material, während für die Stationen 2, 3, 4 und 5 die C/N-Verhältnisse über die Wassersäule relativ konstant blieben (Tab. 16). Das C/N-Verhältnis im gelösten Material zeigte für Station 1 bis 400 m eine gegenläufige Tendenz (Tab. 17). Während es im partikulären Material mit der Tiefe zunahm, nahm es im gelösten Material mit der Tiefe ab.

Tab. 16: C/N-Verhältnisse des partikulären Materials im Atlantik

Tiefe	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	mittlere Konzentration
18-25	8	8	7	7	7	$7 \pm 1$
100	5	8	6	-	4	$5 \pm 2$
400	12	-	-	6	-	$9 \pm 4$
600	-	-	7	-	-	
800	-	9	-	6	3	$6 \pm 3$
1200	14	-	-	-	-	
1500	-	-	-	-	5	
1600	-	-	4	-	-	$8 \pm 6$
3500	-	9	-	-	-	
4500	-	-	-	7	-	$8 \pm 2$

Tab. 17: C/N-Verhältnisse des gelösten Materials im Atlantik

Tiefe	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	mittlere Konzentration
18-25	19	11	19	18	17	17 ± 3
100	15	12	26	-	17	18 ± 6
400	10	-	-	12	-	11 ± 2
600	-	-	9	-	-	
800	-	13	-	11	16	13 ± 3
1200	15	-	-	-	-	
1500	-	-	-	-	21	
1600	-	-	16	-	-	17 ± 4
3500	-	15	-	-	-	
4500	-	-	-	-	-	15 ± 0

#### 5.3.4 Hochaufgelöste DOC- und DON-Tiefenprofile

Für die Stationen A, B und C ist die Verteilung des DOC und DON in der Wassersäule in Abb. 28 dargestellt. Von der euphotischen Zone in Richtung tiefere Wasserschichten nahmen die Konzentrationen der beiden gelösten organischen Komponenten ab. In der euphotischen Zone ergab sich innerhalb der ersten 75 m für die Stationen A, B und C zunächst ein DOC-Konzentrationsanstieg. Für Station A stieg die DOC-Konzentration von 96 auf 165  $\mu\text{M C}$ , für Station B von 111 auf 132  $\mu\text{M C}$  und für Station C von 107 auf 139  $\mu\text{M C}$  an. Dies könnte mit der subtropischen bzw. saisonalen Sprungschicht im Atlantik zusammenhängen, die hier bei ca. 100 m liegt. Für die DON-Werte konnte in der Deckschicht der saisonalen Sprungschicht keine Anreicherungen ermittelt werden. Im Vergleich zu den Stationen A und B wurde an der Station C ein weiteres DOC-Maximum in 3500 m Wassertiefe erreicht. Diese hohe DOC-Konzentration (173  $\mu\text{M C}$ ) kann nicht eindeutig zugewiesen werden.

Die C/N-Verhältnisse in 10 bis 50 m Wassertiefe lagen bei allen Stationen zwischen 16 und 20, die sich dann bei 75 m auf 24-28 erhöhten. Diese Erhöhung wurde durch größere DOC-Konzentrationen hervorgerufen, die auf die saisonale Sprungschicht zurückgeführt wurden. In Tiefen >75 m nahmen die C/N-Verhältnisse wieder ab. Insgesamt ergaben sich mit Ausnahme der Werte in 75 m Wassertiefe keinen nennenswerten Veränderungen in den C/N-Verhältnissen.

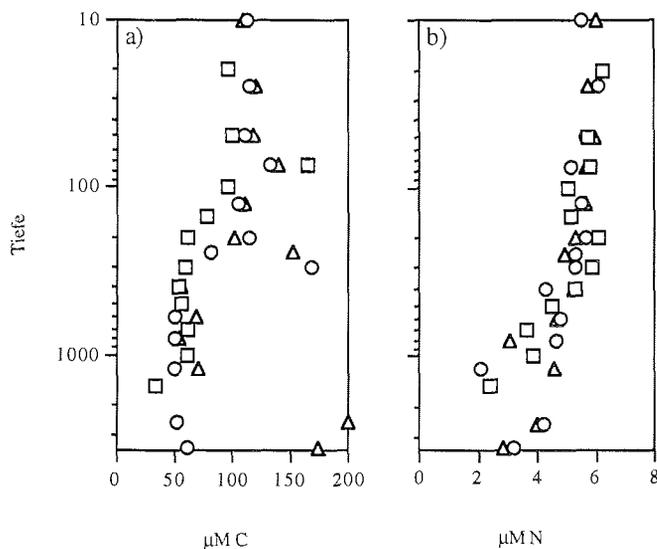


Abb. 28: Tiefenprofil des DOC und DON für Station A, B und C a) DOC in  $\mu\text{M C}$ , b) DON in  $\mu\text{M N}$ ;  $\square$  = Station A, O = Station B,  $\Delta$  = Station C

### 5.3.5 Partikuläre und gelöste Aminosäuren

Die mittlere Verteilung der partikulären Aminosäuren (Tab. 18) zeigte eine kontinuierliche Abnahme der Konzentration mit der Tiefe. Im Oberflächenwasser lag die durchschnittliche Konzentration bei 320 nM, die dann innerhalb der euphotischen Zone auf 102 nM abnahm. Bei Tiefen > 3000 m wurde dann nur noch 29 nM ermittelt. Die Konzentrationen der PAA für die einzelnen Stationen zeigten im Oberflächenwasser starke Schwankungen. Für Station 2 ergab sich mit 19 nM die niedrigste Konzentration, wogegen für Station 5 die höchste Konzentration zu finden war (856 nM). Mit zunehmender Tiefe nahmen die Konzentrationen ab. Eine Ausnahme stellte die Station 5 dar, bei der in 800 m Tiefe die Konzentrationen, im Vergleich zu 100 m größer waren. Im Bereich des AAIW (600-800m) konnte keine Konstanz der Konzentrationen beobachtet werden.

Die mittleren Gesamtkonzentrationen der TDAA zeigten, wie die PAA in den ersten 100 m eine starke Abnahme von 504 auf 389 nM (Tab. 19). Bei 400 m kam es zu einer Konzentrationserhöhung auf 438 nM, die dann bei Tiefen > 3000 m auf 236 nM abnahm. Die Konzentrationen für die einzelnen Stationen waren im Oberflächenwasser sehr heterogen. Die höchste TDAA-Konzentration wurde für Station 3 mit 737 nM ermittelt und die niedrigste mit 399 nM für Station 2. Mit zunehmender Tiefe ergab sich für alle

Stationen eine Abnahme der TDAA-Konzentrationen. Eine Ausnahme stellte, wie für die partikulären Aminosäuren, die Station 5 dar. In 800 m kam es zu einer Erhöhung der Konzentration im Vergleich zu der Probe in 100 m Wassertiefe. In 600 - 800 m Tiefe, der Bereich des AAIW, wurden keinen konstanten Werte beobachtet.

Tab. 18: PAA-Konzentrationen in nM im Atlantik

Tiefe	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	mittlere Konzentration
18-25	175	19	287	258	856	320 ± 317
100	149	73	68	-	115	102 ± 38
400	143	-	-	31	-	87 ± 80
600	-	-	49	-	-	
800	-	37	-	29	136	63 ± 49
1200	59	-	-	-	-	
1500	-	-	-	-	32	
1600	-	-	31	-	-	41 ± 16
3500	-	34	-	-	-	
4500	-	-	-	20	-	29 ± 14

Tab. 19: TDAA-Konzentrationen in nM im Atlantik

Tiefe	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	mittlere Konzentration
18-25	455	399	737	533	398	504 ± 141
100	391	348	541	-	276	389 ± 112
400	383	-	-	493	-	438 ± 78
600	-	-	282	-	-	
800	-	490	-	316	575	412 ± 140
1200	372	-	-	-	-	
1500	-	-	-	-	131	
1600	-	-	148	-	-	217 ± 135
3500	-	370	-	-	-	
4500	-	-	-	101	-	236 ± 190

### 5.3.6 Freie (FAA) und gebundene (CAA) Aminosäuren im gelösten organischen Material

In Tabelle 20 sind die Daten der einzelnen Stationen und die mittleren Konzentrationen für die FAA wiedergegeben. Die mittleren Konzentrationen blieben, mit Ausnahme des Wertes bei 400 m, über die Wassersäule relativ konstant und lagen zwischen 71 und 97 nM. Der prozentuale Anteil der FAA an den TDAA nahm tendenziell mit der Tiefe zu. In der euphotischen Zone lag der Anteil bei 16-19% und erreichte in 1200-1600 m mit 49% sein Maximum. Die Konzentrationen der FAA, die sich für die einzelnen Stationen ergaben, waren sehr heterogen. Sie variierten zwischen 45 und 173 nM.

Tab. 20: FAA-Konzentrationen in nM im Atlantik

Tiefe	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	mittlere Konzentration
18-25	111	75	94	64	56	80 ± 23
100	78	45	86	-	75	71 ± 18
400	173	-	-	117	-	145 ± 39
600	-	-	46	-	-	
800	-	158	-	63	60	82 ± 51
1200	136	-	-	-	-	
1500	-	-	-	-	60	
1600	-	-	96	-	-	97 ± 38
3500	-	133	-	-	-	
4500	-	-	-	38	-	86 ± 67

Im Vergleich zu den FAA zeigten die mittleren Konzentrationen der CAA eine Abnahme mit zunehmender Tiefe (Tab. 21). Im Oberflächenwasser ergab sich eine Konzentration von 424 nM, die bei Tiefen > 3000 m auf 150 nM abnahm. Der prozentuale Anteil der CAA an den TDAA fiel mit der Tiefe ab. Während in den ersten 100 m der CAA-Anteil noch bei 81-84% lag, machte er in 1200-1600 m Tiefe nur noch 51% aus. Die Konzentrationen der CAA für die einzelnen Stationen zeigten das gleiche Muster, wie die TDAA-Konzentrationen (siehe auch 5.3.5, Tab. 19). In der euphotischen Zone war die höchste Konzentration mit 643 nM bei Station 3. Für die anderen Stationen lagen die Werte zwischen 324 und 467 nM. Mit zunehmender Tiefe wurde eine Abnahme der CAA-Konzentration ermittelt. Eine Ausnahme stellte wieder Station 5 (800 m) dar.

Tab. 21: CAA-Konzentrationen in nM im Atlantik

Tiefe	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	mittlere Konzentration
18-25	344	324	643	467	342	424 ± 135
100	313	303	455	-	201	318 ± 104
400	213	-	-	376	-	295 ± 115
600	-	-	236	-	-	
800	-	332	-	253	515	334 ± 128
1200	237	-	-	-	-	
1500	-	-	-	-	71	
1600	-	-	56	-	-	121 ± 100
3500	-	237	-	-	-	
4500	-	-	-	62	-	150 ± 124

### 5.3.7 Anteile des Aminosäurestickstoffs am partikulären und gelösten Gesamtstickstoff

Der mittlere Beitrag des Aminosäurestickstoffs zum partikulären organischen Stickstoff (Tab. 22) betrug in den Oberflächenwassern 57% und nahm innerhalb der euphotischen Zone auf 39% ab. In 400 m Wassertiefe erhöhte sich der Anteil auf 63%, fiel dann auf 32% ab und blieb nahezu konstant. Der hohe Anteil bei 400 m ergab sich dadurch, daß bei Station 1 in dieser Tiefe sämtlicher partikulärer Stickstoff auf Aminosäuren zurückzuführen war.

Im Oberflächenwasser zeigten die Anteile der PAA am PON konstante Werte. Eine Ausnahme war der Wert für Station 2, der durch eine stark abweichende Aminosäurekonzentration verursacht wurde. Mit zunehmender Tiefe war der Anteil der PAA am PON sehr unterschiedlich. Mit Ausnahme von der Station 2, bei der mit steigender Tiefe der Anteil zunahm, wurde tendenziell eine Abnahme des Prozentanteils mit der Tiefe beobachtet.

Der mittlere Anteil der TDAA am DON war, im Vergleich zum partikulären Material sehr gering (Tab. 23). Er lag zwischen 5 und 11%. Eine prozentuale Abnahme der TDAA am DON mit der Tiefe konnte nicht beobachtet werden. Im Oberflächenwasser ergaben sich konstante Werte. Ausnahme war der Wert für Station 3. Wie für den Anteil des PAA-N am PON, wurde dieser Wert durch einen abweichenden TDAA-Wert hervorgerufen.

Auch im gelösten Material variierten die Anteile der TDAA am DON mit steigender Wassertiefe. Für Station 1 blieben sie, außer in 400 m Tiefe relativ konstant, für Station 3 nahmen sie mit der Tiefe ab und für die Stationen 2, 4 und 5 nahmen sie zu. Nur die jeweils tiefsten Tiefen ergaben für diese Stationen kleine Anteile.

Tab. 22: Prozentualer Anteil des partikulären Aminosäurestickstoffs (PAA-N) am PON im Atlantik

Tiefe	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	mittlere Konzentration
18-25	70	10	70	67	70	$57 \pm 27$
100	48	34	41	-	31	$39 \pm 8$
400	103	-	-	23	-	$63 \pm 57$
600	-	-	27	-	-	
800	-	42	-	18	42	$32 \pm 12$
1200	37	-	-	-	-	
1500	-	-	-	-	14	
1600	-	-	28	-	-	$26 \pm 12$
3500	-	47	-	-	-	
4500	-	-	-	10	-	$29 \pm 26$

Tab. 23: Prozentualer Anteil des gelösten Aminosäurestickstoffs (TDAA-N) am DON im Atlantik

Tiefe	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	mittlere Konzentration
18-25	7	6	16	9	9	$9 \pm 3$
100	7	6	18	-	9	$10 \pm 5$
400	0,4	-	-	10	-	$5 \pm 7$
600	-	-	4	-	-	
800	-	9	-	15	14	$11 \pm 5$
1200	6	-	-	-	-	
1500	-	-	-	-	4	
1600	-	-	4	-	-	$5 \pm 1$
3500	-	8	-	-	-	
4500	-	-	-	3	-	$6 \pm 4$

### 5.3.8 Aminosäuremuster im partikulären und gelösten Material

Die Aminosäuren asp, glu, ser, gly und ala wurden für die Darstellung der Aminosäuremuster ausgewählt, da sie die dominierenden Aminosäuren sind (siehe 5.1.4). Zur besseren Übersicht wurden die Konzentrationen und die prozentualen Anteile, die die einzelnen Aminosäuren an den Aminosäurekonzentrationen ausmachten, in Tiefenklassen eingeteilt und über alle Stationen gemittelt.

Mit einem Anteil von 51% bis 1600 m und 47% bei Tiefen >3000 m waren asp, glu, ser, gly und ala im partikulären Material die wichtigsten Aminosäuren (Abb. 29). Die Anteile der einzelnen Aminosäuren blieben mit der Tiefe relativ konstant, obwohl die mittleren Konzentrationen dieser Aminosäuren kontinuierlich mit der Tiefe abnahmen. Asp, glu, ser und ala machten jeweils zwischen 7 und 11% an der PAA-Gesamtkonzentration aus, gly lag mit 12 bis 16% etwas höher.

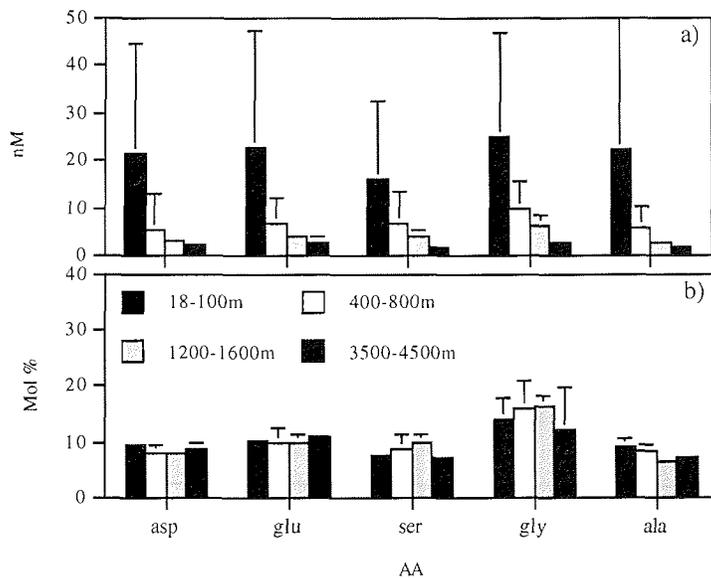


Abb. 29: Konzentrationen (a) und prozentuale Anteile (b) der Aminosäuren asp, glu, ser, gly und ala im partikulären Material

Der Anteil der TDAA im gelösten Material lag mit 77-79% in Tiefen bis 1600 m und 63% > 3000 m höher als im partikulären Material. Dies wurde vor allem durch die sehr hohen Anteile von gly hervorgerufen, die zwischen 40 und 51% der TDAA-Gesamtkonzentration ausmachten (Abb. 30). Die anderen Aminosäuren hatten einen Anteil von 3 bis 12%.

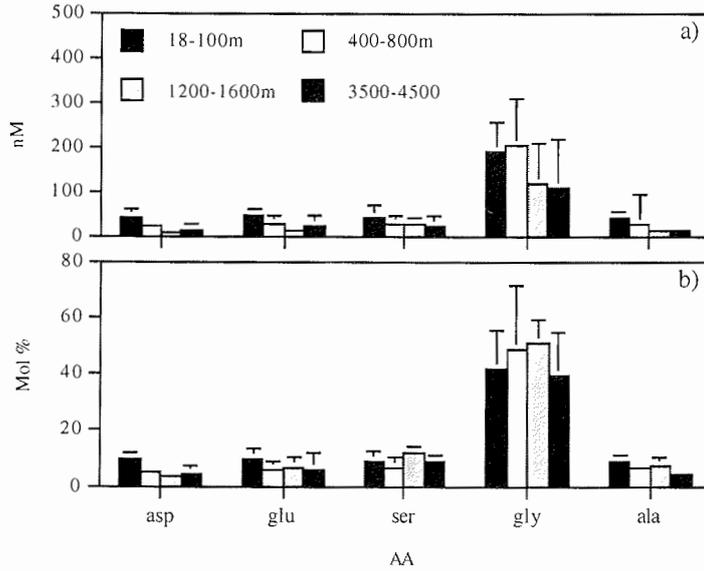


Abb. 30: Konzentrationen (a) und prozentuale Anteile (b) der Aminosäuren asp, glu, ser, gly und ala im gelösten Material

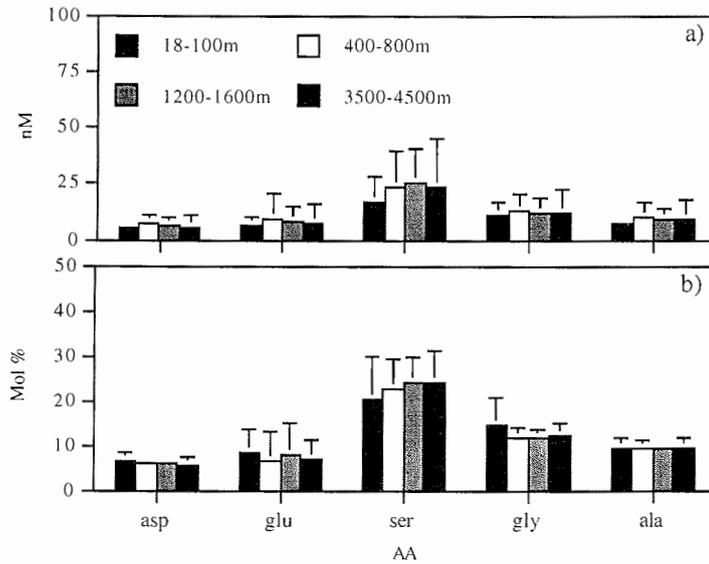


Abb. 31: Konzentrationen a) und prozentuale Anteile b) der Aminosäuren asp, glu, ser, gly und ala in den FAA

Mit einem Anteil von 58-71% waren asp, glu, ser, gly und ala auch in den FAA die dominanten AA (Abb. 31). Der Anteil der einzelnen AA blieb mit der Tiefe relativ

konstant. Gly machte zwischen 12 und 15% an der FAA-Gesamtkonzentration aus und lag somit im Bereich des Anteils in den PAA. Auffallend war, daß bei den FAA ser die höchsten Konzentrationen besaß und 21-24% an der FAA-Gesamtkonzentration ausmachte.

Die CAA zeigten im Vergleich zu den FAA einen sehr hohen Anteil von Gly (Abb. 32). Während die Konzentrationen der anderen AA zwischen 0-36 nM schwankten, ergaben sich für gly Konzentrationen von 96 bis 191 nM. Der relative Anteil von gly an den CAA-Gesamtkonzentrationen betrug 48-88%.

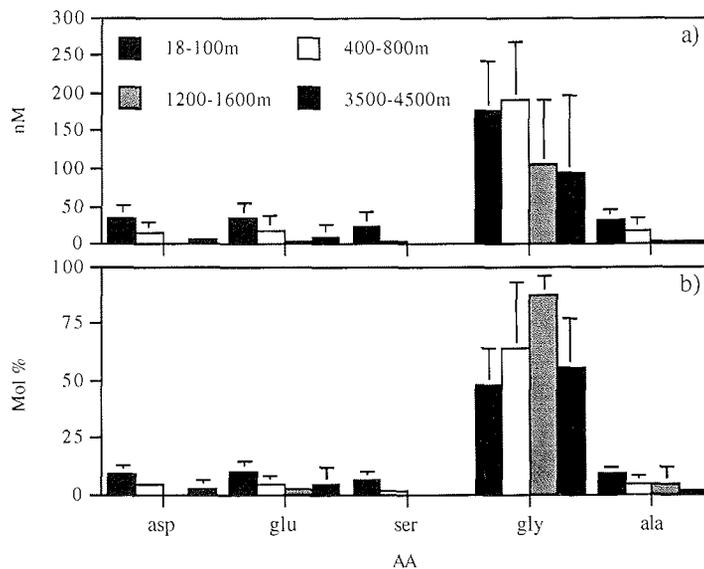


Abb. 32: Konzentrationen a) und prozentuale Anteile b) der Aminosäuren asp, glu, ser, gly und ala in den CAA

### 5.3.9 Molekülgrößenverteilung des gelösten organischen Kohlenstoffs und Stickstoffs durch Ultrafiltration

In Abb. 33 sind die Konzentrationen des DOC in den verschiedenen Molekulargewichtsklassen für die Stationen 1-5 wiedergegeben. Für alle Stationen ergaben sich die höchsten Werte in den Molekularbereichen < 0,5 kD und zwischen 0,5 und 1 kD. Mit zunehmender Molekülgröße nahmen die Konzentrationen des DOC ab. Im Bereich zwischen 300 und 1 kD wurden keine bzw. nur geringe Konzentrationen für alle Stationen ermittelt. Erst im hochmolekularen Bereich stiegen die DOC-Werte wieder leicht an. Im hochmolekularen Bereich (>300 kD) ergaben sich aber nur für Station 1 und 4

nennenswerte DOC-Konzentrationen. Für Station 1 lagen sie zwischen 5 und 18  $\mu\text{M C}$  und für Station 4 zwischen 2 und 9  $\mu\text{M C}$ .

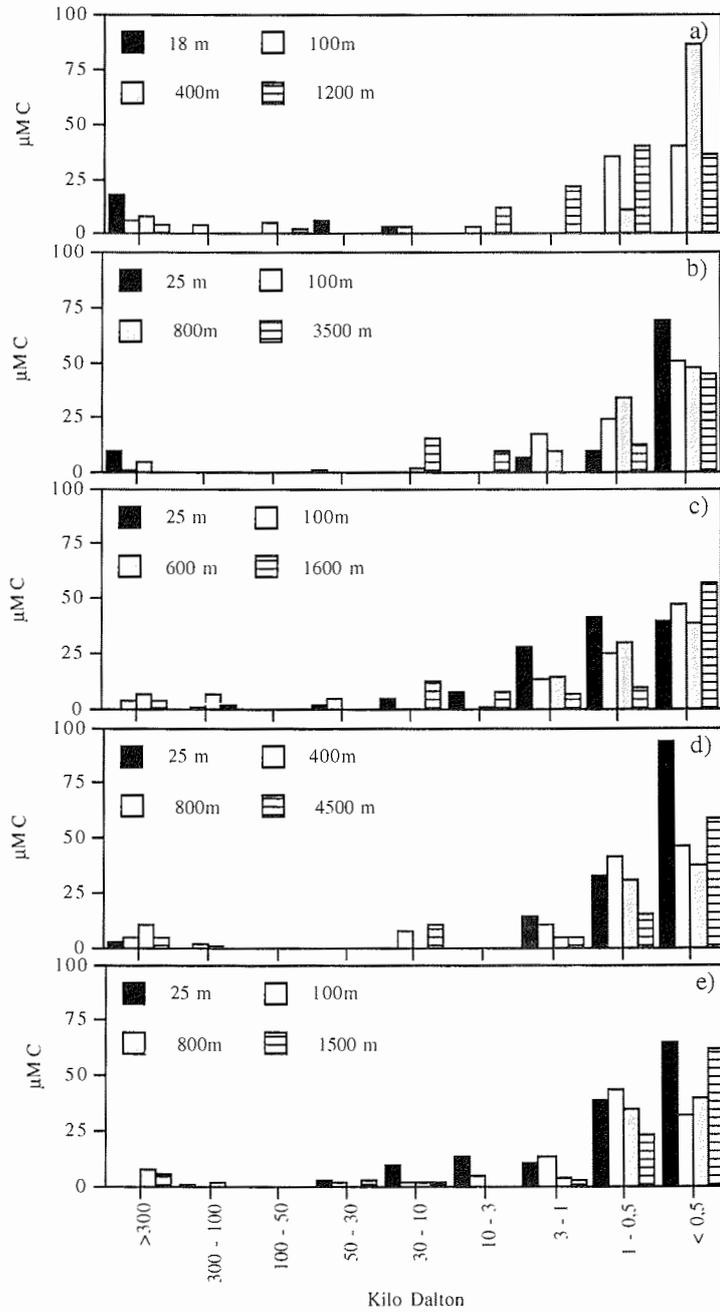


Abb. 33: Molekülgrößenfraktionierung des DOC für die Stationen 1-5 im Atlantik; a) Station 1, b) Station 2, c) Station 3, d) Station 4, e) Station 5

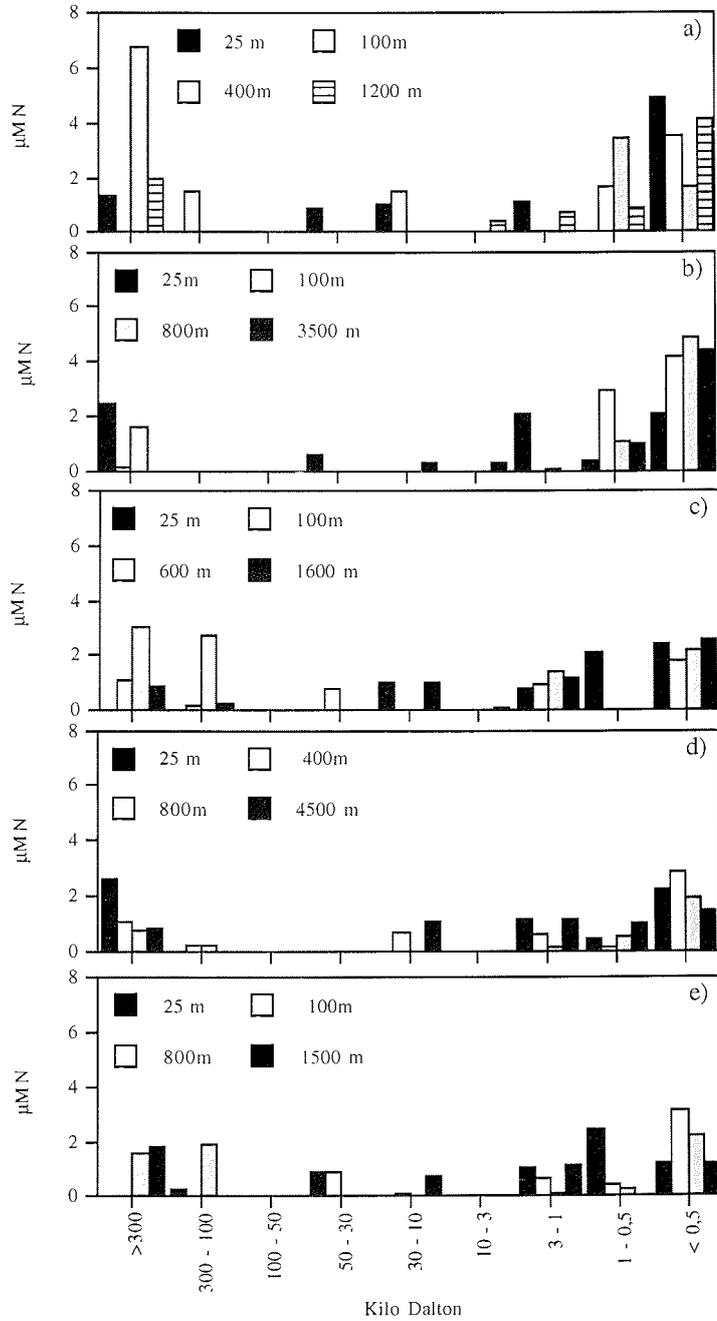


Abb. 34: Molekülgrößenfraktionierung des DON für die Stationen 1-5 im Atlantik; a) Station 1, b) Station 2, c) Station 3, d) Station 4, e) Station 5

Auch beim gelösten organischen Stickstoff wurde der größte Teil im Bereich  $<1$  kD gefunden (Abb. 34). Im Vergleich zu den DOC-Werten zeigten sich aber auch erhöhte Konzentrationen des DON im Molekularbereich  $>300$  kD. Je nach Station und Wassertiefe lagen die DON-Konzentrationen in diesem hochmolekularen Bereich zwischen  $1$  und  $7 \mu\text{M N}$ .

In Abbildung 35 sind die gemittelten prozentualen Anteile des DOC und DON in den Molekularbereichen, auf die Gesamtkonzentration bezogen, dargestellt. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der überwiegende Teil des DOC im Atlantischen Ozean im niedermolekularen Bereich liegt. Mit einem prozentualen Anteil von  $58 \pm 18 \%$  an der DOC-Gesamtkonzentration wurden im Bereich  $<0,5$  kD die höchsten DOC-Konzentrationen ermittelt. Mit zunehmender Molekülgröße nahm der prozentuale Anteil ab. Im Bereich  $> 300$  kD steigt die Konzentration von DOC leicht an, leistet aber mit  $6 \pm 4 \%$  keinen wesentlichen Beitrag.

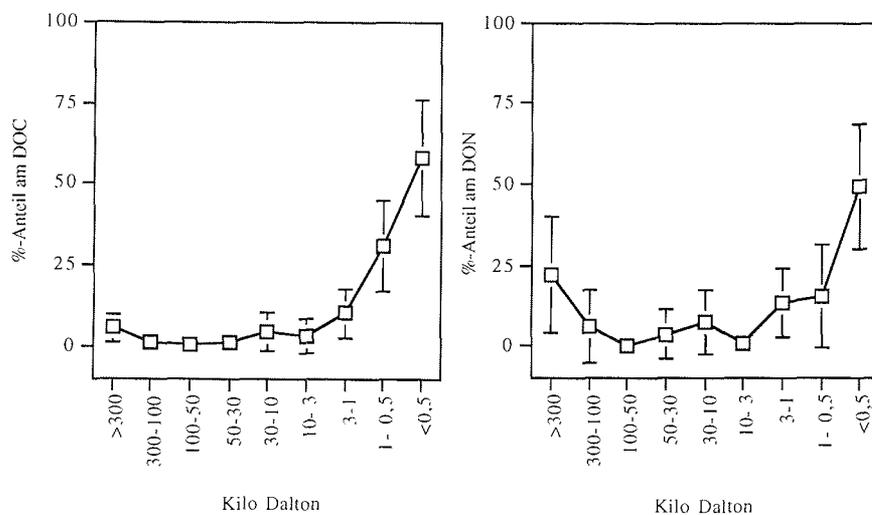


Abb. 35: Molekülgrößenverteilung des DOC für alle Stationen und Tiefen

Im Vergleich zu den DOC-Daten lassen sich bei den DON-Werten zwei Maxima erkennen, im Bereich  $<0,5$  kD und  $>300$  kD. Die höchsten Konzentrationen liegen aber auch hier im niedermolekularen Bereich vor.  $50 \pm 19 \%$  der DON-Gesamtkonzentration sind in der Fraktion  $<0,5$  kD zu finden.

### 5.3.10 Huminstoffe im Atlantischen Ozean

#### 5.3.10.1 DON in den Huminstofffraktionen

Eine detaillierte Charakterisierung des DON lieferte seine Fraktionierung durch spezifische Adsorption an XAD-Harzen. Da die verwendeten XAD-Harze 7, 4 und 2 sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften unterscheiden (siehe 3.3.2), wurden die Proben einmal nur über XAD-2 und dann über eine Kombination aus allen drei Harztypen fraktioniert. Zur besseren Übersicht wurden die Daten sowohl einzeln für die Tiefen 18-25 m und 800-4500 m, als auch gemeinsam gemittelt.

Die DON-Konzentrationen im Seewasser und in den Huminstoffeluatens der XAD-2-Fraktionen nahmen in der Wassersäule ab (Tab. 24). In der hydrophob sauren Fraktion (HbA) betrug die mittlere DON-Konzentration  $309 \pm 121$  nM, was 6% des DON entsprach. Der mittlere DON-Wert in der hydrophob neutralen Fraktion (HbN) besaß mit 497 nM eine etwas höhere Konzentration und machte 9% des DON aus. Die mittlere Konzentration des DON im Seewasser war mit  $5,6 \pm 2$   $\mu$ M deutlich höher als die in den Huminstofffraktionen.

Tab. 24: DON in Seewasser und in den hydrophoben XAD-Fraktionen, die Probenanzahl beträgt jeweils fünf.

Tiefe (m)	Fraktionen mit XAD-2			Fraktionen mit XAD-7-4-2	
	DON $\mu$ M	DON-HbA nM	DON-HbN nM	DON-HbA nM	DON-HbN nM
18-25	$6,6 \pm 1$	$394 \pm 160$	$528 \pm 274$	$349 \pm 44$	$1035 \pm 417$
800-4500	$4,5 \pm 2$	$223 \pm 147$	$465 \pm 173$	$182 \pm 41$	$833 \pm 267$
Mittelwert	$5,6 \pm 2$	$309 \pm 121$	$497 \pm 45$	$266 \pm 118$	$934 \pm 143$

Auch in den Huminstofffraktionen, die aus der Kombination der Harze gewonnen wurden, nahmen die DON-Konzentrationen in den HbA- und HbN-Fraktionen innerhalb der Wassersäule ab. Die mittlere DON-Konzentration in der HbA-Fraktion (266 nM, 5% des DON) stimmte gut mit dem entsprechenden Wert überein, der mit XAD-2-Harz ermittelt wurde. Für DON-HbN ergaben sich dagegen deutlich höhere Konzentrationen. Die mittlere Konzentration lag bei 934 nM, was 17% des DON entsprach.

### 5.3.10.2 Aminosäuren in den Huminstofffraktionen

In der hydrophob sauren Fraktion, die mit XAD-2 gewonnen wurde, lagen im Oberflächenwasser nur 35 nM TDAA vor, die in der Tiefe auf 4 nM abnahmen (Tab. 25). In der HbN-Fraktion lagen höhere Konzentrationen vor, die in der Wassersäule aber relativ konstant blieben. Die Aminosäurekonzentrationen, die mit der Kombination aus allen drei Harztypen gewonnen wurden, zeigten für die HbA-Fraktion im Oberflächenwasser beinahe identische Konzentrationen, im Vergleich zu XAD-2. Bei größeren Tiefen lag die Konzentration mit 12 nM aber drei mal höher. Die TDAA-HbN ergaben, wie bei den DON-Werten erheblich größere Konzentrationen. Im Oberflächenwasser lag die Konzentration bei 409 nM, die dann in tieferen Wasserschichten auf 368 nM abnahm. Die mittleren Konzentrationen der HbA-Fraktionen waren für die mit XAD-2 und XAD-7-4-2 gewonnenen Proben mit  $20 \pm 22$  und  $26 \pm 19$  nM nahezu identisch. Für die HbN-Fraktionen ergaben sich deutlich höhere Konzentrationen mit der Kombination der Harze ( $389 \pm 29$ ), die der mittleren Konzentration des unfraktionierten Seewassers ( $409 \pm 35$ ) entsprach.

Tab. 25: TDAA in Seewasser und in den hydrophoben XAD-Fraktionen, die Probenanzahl beträgt jeweils fünf.

Tiefe (m)	Fraktionen mit XAD-2			Fraktionen mit XAD-7-4-2	
	TDAA nM	TDAA-HbA nM	TDAA-HbN nM	TDAA-HbA nM	TDAA-HbN nM
18-25	504± 41	35 ± 25	162 ± 28	39 ± 13	409 ± 129
800-4500	313±192	4 ± 2,2	189 ± 126	12 ± 10	368 ± 137
Mittelwert	409± 35	20 ± 22	176 ± 19	26 ± 19	389 ± 29

Der Anteil, den die TDAA im Seewasser und in den Huminstofffraktionen am DON ausmachten, ist in Tabelle 26 wiedergegeben. Für das unfraktionierte Seewasser ergaben sich nahezu identische Anteile in der Wassersäule. Im Gesamtmittel stellten die TDAA 10% des DON. Für die HbA-Fraktionen stimmten die Anteile in der XAD-2-Fraktion und in der Kombination (XAD-7-4-2) überein. Im Oberflächenwasser lag der Anteil der TDAA-HbA am DON noch bei 12 %, nahm aber in tieferen Wasserschichten auf 4 bzw. 7 % ab. Auch in den HbN-Fraktionen ergaben sich für XAD-2 und XAD-7-4-2 nahezu identische Werte. Der mittlere Anteil lag bei 48 und 53%.

Tab. 26: Prozentualer Anteil der Aminosäuren am DON in Seewasser und in den hydrophoben Fraktionen, die Probenanzahl beträgt jeweils fünf.

Tiefe (m)	Fraktionen mit XAD-2			Fraktionen mit XAD-7-4-2	
	Seewasser	in HbA	in HbN	in HbA	in HbN
	%	%	%	%	%
18-25	9 ± 3	12 ± 10	44 ± 16	12 ± 4	50 ± 9
800-4500	11 ± 7	4 ± 2	52 ± 23	7 ± 4	57 ± 13
Mittelwert	10 ± 1	8 ± 6	48 ± 6	9 ± 3	53 ± 5

### 5.3.10.3 Freie (FAA) und gebundene (CAA) Aminosäuren in den Huminstofffraktionen

Die Konzentrationen der FAA und CAA in den hydrophoben Fraktionen sind in Tabelle 27 und 28 wiedergegeben. Bei der Fraktionierung mit XAD-2 waren die Konzentrationen der FAA-HbA und CAA-HbA, im Vergleich zu den HbN-Fraktionen niedrig. Für FAA-HbA ergab sich eine mittlerer Konzentration von 5 nM und für CAA-HbA eine von 15 nM. In den HbN-Fraktionen lag die mittlere Konzentration bei 65 nM für FAA-HbN und bei 111 nM für CAA-HbN. Während in den HbA-Fraktionen die Konzentrationen mit der Tiefe abnahmen, stiegen sie für FAA-HbN an (von 57 auf 72 nM) und blieben bei CAA-HbN relativ konstant (105 und 117 nM).

Tab. 27: Mittlere Konzentrationen der FAA und CAA in den hydrophoben XAD-2-Fraktionen

Tiefe (m)	Fraktionen mit XAD-2			
	FAA-HbA in nM	FAA-HbN in nM	CAA-HbA in nM	CAA-HbN in nM
18-25	7 ± 3	57 ± 38	28 ± 22	105 ± 26
800-4500	3 ± 0,5	72 ± 31	2 ± 2	117 ± 96
Mittelwert	5 ± 3	65 ± 10	15 ± 18	111 ± 8

Die mit der Kombination aus XAD-7, 4 und 2 gewonnenen Proben ergaben, bis auf CAA-HbA höhere Konzentrationen (Tab. 28), als die mit XAD-2. Für FAA-HbA lag die mittlere Konzentration bei 17 nM, für FAA-HbN bei 169 nM und bei CAA-HbN bei 220

nM. CAA-HbA zeigte mit 9 nM eine etwas niedrigere Konzentration mit der Kombination, als mit XAD-2. Im Gegensatz zu den XAD-2 Proben kam es hier bei allen Fraktionen zu einer Konzentrationsabnahme mit zunehmender Tiefe.

Tab. 28: Mittlere Konzentrationen der FAA und CAA in den hydrophoben XAD-7-4-2-Fraktionen

Tiefe (m)	Fraktionen mit XAD-7-4-2			
	FAA-HbA in nM	FAA-HbN in nM	CAA-HbA in nM	CAA-HbN in nM
18-25	24 ± 6	174 ± 85	15 ± 8	234 ± 130
800-4500	10 ± 9	163 ± 108	2 ± 2	205 ± 88
Mittelwert	17 ± 10	169 ± 8	9 ± 9	220 ± 21

Die Anteile der FAA und CAA an der TDAA-Gesamtkonzentration in den hydrophoben Fraktionen sind in Tabelle 29 zusammengefasst. Sowohl bei den mit XAD-2 als auch bei den mit XAD-7-4-2 erhaltenen HbA-Fraktionen stieg der Anteil der FAA mit zunehmender Tiefe. Die Anteile der CAA in den HbA-Fraktionen nahm dagegen mit der Tiefe ab. In den XAD-2-Fraktionen machten die CAA 74 und 34% an der TDAA-Gesamtkonzentration aus und in der Kombination 34 und 14%. Die FAA dominierten also in der Kombination, während die CAA in dem mit XAD-2 fraktionierten Seewasser überwogen. In den HbN-Fraktionen dominierten in beiden Fällen die CAA. Mit XAD-2 machten sie 76 und 57% an der TDAA-Konzentration aus und in der Kombination jeweils 56%. Die FAA machten mit XAD-2 33 und 43% und mit XAD-7-4-2 44% aus.

Tab. 29: Prozentuale Anteile der FAA und CAA an der TDAA-Gesamtkonzentration in den hydrophoben Fraktionen

Tiefe (m)	Fraktionierung mit XAD-2				Fraktionierung mit XAD-7-4-2			
	% - Anteil FAA an TDAA		% - Anteil CAA an TDAA		% - Anteil FAA an TDAA		% - Anteil CAA an TDAA	
	HbA	HbN	HbA	HbN	HbA	HbN	HbA	HbN
18-25	26±12	33±18	74±13	76±18	66±17	44±21	34±19	56±21
800-4500	66±31	43±13	34±31	57±13	87±16	44±21	14±16	56±21

### 5.3.10.4 Aminosäuremuster der TDAA in den hydrophoben Fraktionen

Für die Darstellung der Aminosäuremuster wurden wiederum die dominierenden Aminosäuren asp, glu, ser, gly und ala ausgewählt. Da die Konzentrationsänderungen der einzelnen Aminosäuren, den Änderungen der TDAA-Gesamtkonzentrationen entsprachen, wurden nur die prozentualen Anteile betrachtet.

In Abbildung 36 sind die Anteile der fünf Aminosäuren in den HbA- und HbN-Fractionen, die mit XAD-2 gewonnen wurden, wiedergegeben. In der HbA-Fraktion im Oberflächenwasser (18-25 m) machten die ausgewählten AA 69% und in der HbN-Fraktion 53% von der TDAA-Gesamtkonzentration aus. Der Mol-Anteil der einzelnen AA variierten zwischen 7 und 17%, wobei asp und gly mit 16-17% in der HbA-Fraktion und gly und ala mit 16 und 13% in der HbN-Fraktion dominierten. Auffallend war, daß die Anteile der AA in der HbA-Fraktion höher waren als in der HbN-Fraktion. Mit steigender Tiefe (800-4500 m) erfolgte eine Zunahme des relativen Anteils von gly (38% in HbA und 25% in HbN). Die anderen AA machten zwischen 4 und 9% an der TDAA-Gesamtkonzentration aus. Eine Ausnahme war ala, die in der HbN-Fraktion mit 14% vertreten war.

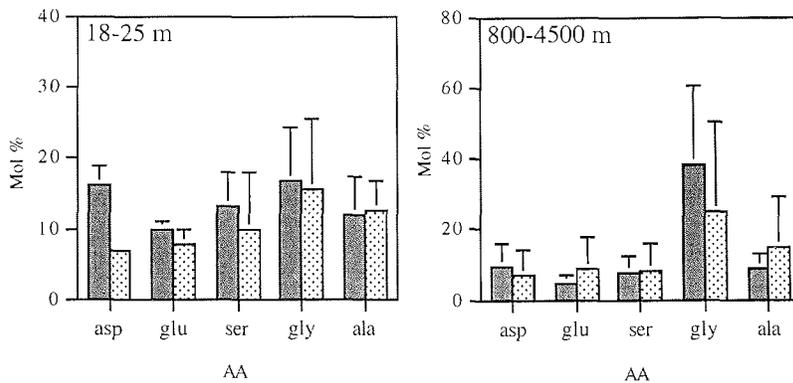


Abb. 36: Prozentualer Anteil der AA asp, glu, ser, gly und ala in den hydrophoben XAD-2 Fraktionen, ▨ = HbA-Fraktion, ▩ = HbN-Fraktion

Die Huminstoffeluatete aus der Fraktionierung mit der Kombination aus XAD-7, 4 und 2 zeigten im Oberflächenwasser (18-25 m) und in der Tiefe (800-4500 m) eine Anreicherung von gly gegenüber den XAD-2-Fractionen (Abb. 37). Gly machte 35% in der HbN- und sogar 51% in der HbA-Fraktion im Oberflächenwasser aus. In der Tiefe zeigte sich für gly ein Anteil von 37% in der HbN-Fraktion, der identisch war mit dem Anteil in 18-25 m. In der HbA-Fraktion ergab sich für gly ein Anteil von 60% und zeigte

somit eine Zunahme des relativen Anteils mit der Tiefe in dieser Fraktion. Insgesamt machten die AA 77% (HbA) und 70% (HbN) im Oberflächenwasser und 83% (HbA) und 72% (HbN) in tieferen Wasserschichten der TDAA-Gesamtkonzentration aus.

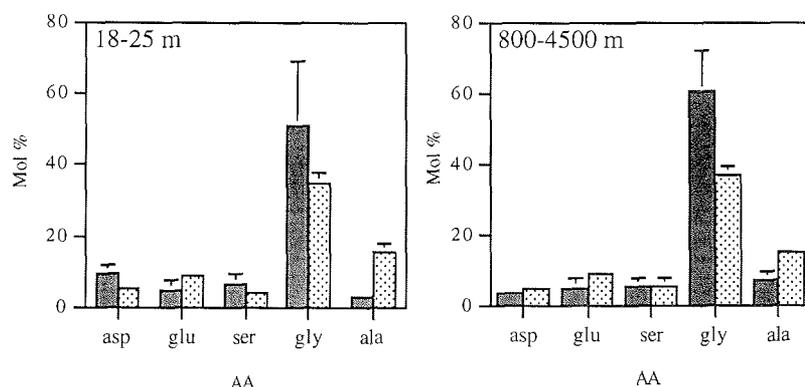


Abb. 37: Prozentualer Anteil der AA asp, glu, ser, gly und ala in den hydrophoben XAD-7-4-2 Fraktionen, ■ = HbA-Fraktion, ▨ = HbN-Fraktion

### 5.3.10.5 Aminosäuremuster der FAA und CAA in den hydrophoben Fraktionen

Für die Betrachtung der Aminosäuremuster in Mol % wurden wieder die repräsentativen AA asp, glu, ser, gly und ala ausgewählt. Zur besseren Übersicht sind die Daten über alle Tiefen gemittelt worden.

In Abbildung 38 sind die Anteile der AA in den HbA- und HbN-Fractionen, die mit XAD-2 gewonnen wurden, aufgeführt. Sie machten zwischen 88% (FAA-HbA) und 85% (FAA-HbN) an den FAA- und zwischen 42% (CAA-HbA) und 45% (CAA-HbN) an den CAA-Gesamtkonzentrationen aus. Bei den FAA überwog in beiden hydrophoben Fraktionen gly. In FAA-HbA lieferte es einen Beitrag von 56% und in FAA-HbN einen von 46%. Alle anderen AA lagen im Schnitt zwischen 6 und 12%. Bei den CAA lieferte gly überraschenderweise mit 1-3% nur einen geringen Anteil an der CAA-Gesamtkonzentration. Asp und ser waren mit 14 bzw. 11% in der HbA-Fraktion am stärksten vertreten, während ala mit 14% in der HbN-Fraktion dominierte.

Wie bei XAD-2 zeigte sich auch in den Eluaten, die mit der Kombination aus XAD-7-4-2 gewonnen wurden, in den FAA ein hoher Anteil von gly (Abb. 39). In der HbA-Fraktion machte gly 67% und in der HbN-Fraktion 53% der jeweiligen FAA-Gesamtkonzentration aus. Asp, glu und ser machten zwischen 4-7% aus. Nur ala zeigte mit 13% in der HbN-

Fraktion einen erhöhten Anteil. Insgesamt machten die FAA in der HbA-, sowie in der HbN-Fraktion 87% an der FAA-Gesamtkonzentration aus.

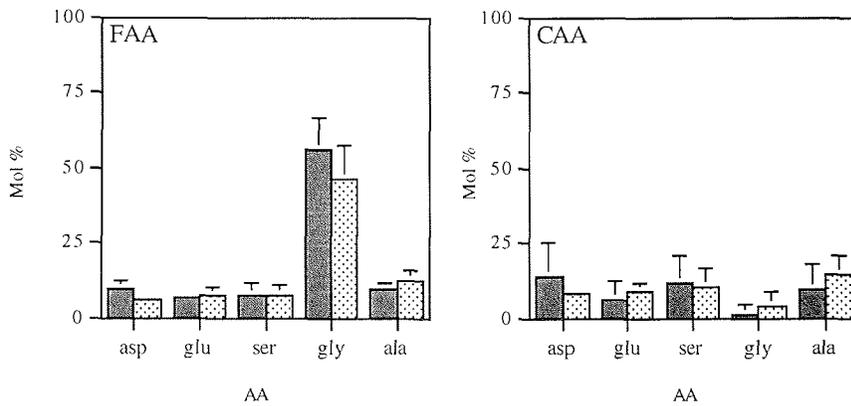


Abb. 38: Prozentualer Anteil der FAA und CAA asp, glu, ser, gly und ala in den hydrophoben XAD-2 Fraktionen, ■ = HbA-Fraktion, ▨ = HbN-Fraktion

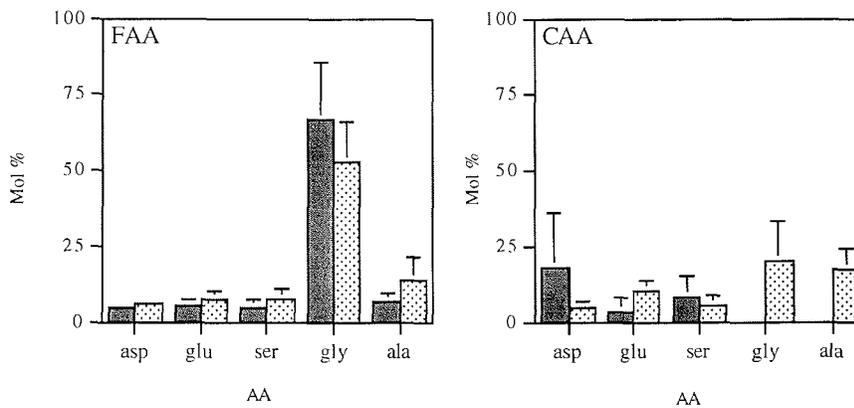


Abb. 39: Prozentualer Anteil der FAA und CAA asp, glu, ser, gly und ala in den hydrophoben XAD-7-4-2 Fraktionen, ■ = HbA-Fraktion, ▨ = HbN-Fraktion

Bei den CAA, die rechnerisch aus der Differenz  $TDAA - FAA = CAA$  bestimmt wurden, zeigte sich bei der Fraktionierung mit XAD-7-4-2, daß gly und ala in der HbA-Fraktion nicht mehr enthalten waren. In der HbN-Fraktion machten sie dagegen 20 bzw. 17% aus. Asp dominierte mit 18% in der HbA-Fraktion, was mit den Daten für XAD-2 übereinstimmte. Glu und ser machten zwischen 5 und 7% der CAA-Konzentration in den jeweiligen hydrophoben Fraktionen aus. Der Anteil, den asp, glu, ser, gly und ala an der CAA-Gesamtkonzentration ausmachten, lag in der HbA-Fraktion nur bei 29% und in der

HbN-Fraktion bei 56%. Im Vergleich zu den Proben, die mit XAD-2 erhalten wurden, zeigte sich, daß bei der Kombination der Anteil der sonst so dominierenden AA gering war.

#### 5.4 Bestimmung von DOC, DON und AA im Regenwasser

##### 5.4.1 DOC und DON im Regenwasser

Die DOC- und DON-Konzentrationen der verschiedenen Regenereignisse sind in Abb. 40 wiedergegeben. Die DOC-Konzentrationen der einzelnen Regenschauer waren sehr unterschiedlich und lagen zwischen 37 und 446  $\mu\text{M C}$ . Extrem hohe DOC-Werte ergaben sich für die Regenereignisse RG1, R12, RG2, R32+33 und für R34+35. Die Konzentrationen lagen dort zwischen 181 und 446  $\mu\text{M C}$ . Ein anderes Extrem stellte R 21a dar. Mit 37  $\mu\text{M C}$  war dieses die niedrigste DOC-Konzentration. Alle anderen Regenproben schwankten um einen Mittelwert von  $81 \pm 28 \mu\text{M C}$ .

Die Regenereignisse R21 und R21a stammten aus der selben Wolkenfront und sind somit ein gutes Beispiel, um die Auswaschung von organischer Materie aus der Atmosphäre durch den Regen zu untersuchen. Im ersten Regenschauer (R21) lag die DOC-Konzentration noch bei 61  $\mu\text{M C}$ , im zweiten nur noch bei 37  $\mu\text{M C}$ .

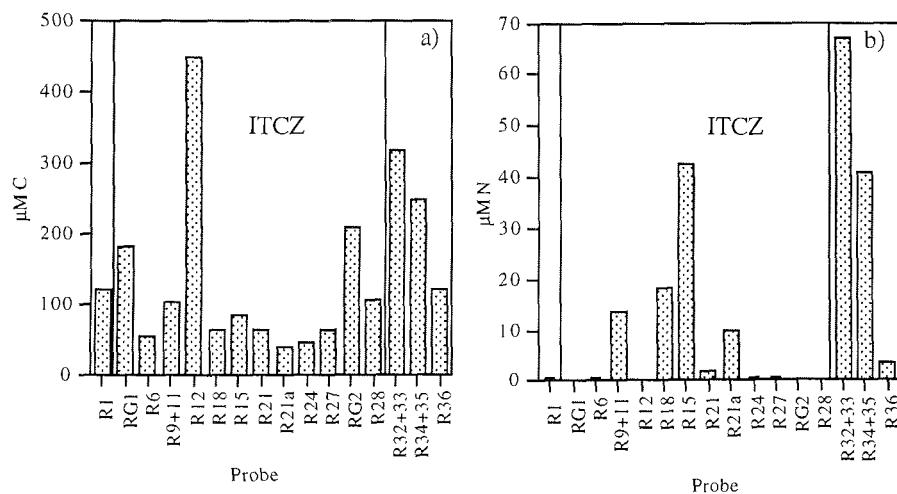


Abb. 40: DOC- und DON-Konzentrationen in den verschiedenen Regenereignissen im Atlantik, a) DOC in  $\mu\text{M C}$ , b) DON in  $\mu\text{M N}$

Aufgrund der unterschiedlichen Niederschlagsmengen in den einzelnen Regenschauern war es leider nicht möglich für alle Proben DON-Werte zu ermitteln. Extrem niedrige DON-Konzentrationen ( $0,3 - 5 \mu\text{M N}$ ) wurden in R1, R6, R21, R24, R27 und in R36 bestimmt. R9+11, R18 und R21a hatten im Mittel eine DON-Konzentration von  $17 \pm 4 \mu\text{M N}$ . R15 und R34+35 zeigten mit  $45$  und  $42 \mu\text{M N}$  nahezu identische Konzentrationen und R32+33 hatte mit  $70 \mu\text{M N}$  den höchsten DON-Wert. Im Vergleich zu den DOC-Werten wurde bei den Regenereignissen R21 und R21a der größte Teil des DON in der Atmosphäre erst mit dem zweiten Regenschauer ausgewaschen.

#### 5.4.2 Aminosäuren im Regenwasser im Bereich der ITCZ

Die TDAA, FAA und CAA-Konzentrationen der einzelnen Regenproben in der ITCZ waren, wie bei den DOC und DON-Werten sehr unterschiedlich (Abb. 41). Die TDAA-Konzentrationen variierten zwischen  $150$  und  $960 \text{ nM}$ , die der FAA zwischen  $50$  und  $520 \text{ nM}$  und die der CAA zwischen  $40$  und  $440 \text{ nM}$ . Die höchste Konzentration lag für alle drei Parameter in der Probe R21 vor. In der Probe R21a wurden, mit Ausnahme des CAA-Wertes die geringsten Konzentrationen gemessen. Wie auch bei den DOC-Werten konnte man an diesem Beispiel gut die Auswaschung der AA aus der Atmosphäre durch den Regen erkennen. Insgesamt wurden  $810 \text{ nM AA}$  aus der Atmosphäre ausgewaschen, wovon  $470 \text{ nM}$  auf die FAA und  $340 \text{ nM}$  auf die CAA entfielen. Auffallend war die hohe Konzentration an freien Aminosäuren im Regen, die zwischen  $33$  und  $79\%$  der Gesamtaminosäurekonzentrationen ausmachten.

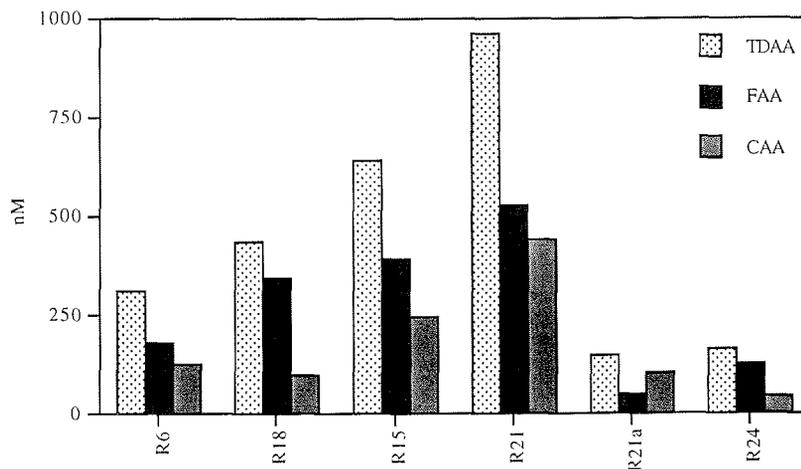


Abb. 41: AA-Konzentrationen in den verschiedenen Regenereignissen in der ITCZ

### 5.4.2.1 Aminosäuremuster im Regenwasser

Für die Aminosäuremuster der Regenproben in der ITCZ wurden die Konzentrationen und die Mol % der einzelnen AA gemittelt (Abb. 42). Im Regen dominierten die Aminosäuren asp, glu, ser, gly, thr und ala. Bei den TDAA machten sie 74% aus, 70% bei den FAA und 73% bei den CAA. Alle anderen Aminosäuren machten zwischen 1-6 % der Gesamtkonzentrationen aus. Eine Ausnahme stellte Lysin dar, die zwischen 5-10% an den Gesamtkonzentrationen ausmachte. Auffallend war der hohe Anteil der polaren AA Serin. Sie machte 26% der TDAA, 27% der FAA und 17 % der CAA aus.

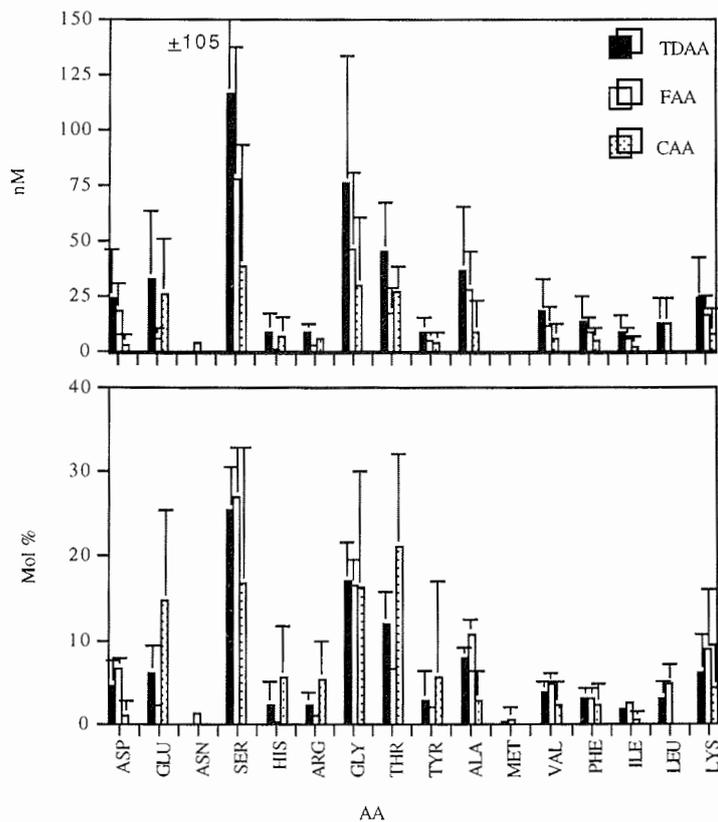


Abb. 42: Aminosäuremuster der TDAA, FAA und CAA im Regen in nM und Mol %, die Probenanzahl beträgt jeweils sechs.

### 5.4.3 Jährlicher Eintrag von DOM durch Naßdeposition in den Atlantik

Anhand der Konzentrationen der verschiedenen organischen Komponenten und der jährlichen Niederschlagsmengen (Tschernia, 1980) für den Atlantik, kann man den jährlichen atmosphärischen Eintrag der organischen Komponenten in den Ozean berechnen. Bezieht man diesen errechneten Wert auf die Konzentration im Meerwasser, unter der Annahme einer homogenen Durchmischung bis zur saisonalen Sprungschicht in einer Tiefe von 100 m, läßt sich der prozentuale Anteil der atmosphärischen Naßdeposition von DOM, an der im Oberflächenwasser gemessenen Konzentration berechnen (Tab. 30, 31 und 32). Die jeweiligen Konzentrationen im Meerwasser wurden aus den Daten der Stationen 1-4 genommen.

Der abgeschätzte jährliche Eintrag von DOC durch den Regen in den Atlantik war regional sehr unterschiedlich (Tab. 30). In der nördlichen Hemisphäre wurden  $716 \text{ mg/m}^2 \text{ a}$  DOC eingetragen, wogegen in der südlichen Hemisphäre 1350 bis  $2700 \text{ mg/m}^2 \text{ a}$  eingetragen wurden. Der 2-4 mal höhere Eintrag im Süden ergab sich aufgrund der größeren Konzentration an DOC im Regenwasser, da die jährlichen Niederschlagsmengen annähernd vergleichbar sind. Dieses spiegelt sich auch im prozentualen Anteil an der im Oberflächenwasser gemessenen DOC-Konzentration wieder. Für den nördlichen Atlantik errechnete sich ein Anteil von 0,5%, wogegen im südlichen Atlantik 1-2% des DOC durch Naßdeposition eingetragen wurden. Im Bereich der ITCZ ergaben sich mit 3000 bis  $4500 \text{ mg/m}^2 \text{ a}$  die höchsten Einträge, was 3-4% der Oberflächenwasserkonzentration ausmachte.

Tab. 30: Jährlicher Eintrag und der Anteil am Oberflächenwasser für DOC

Gebiet	DOC-Konzentration Meerwasser (mg/L)	Niederschläge ( $\text{L/m}^2 \text{ a}$ )	jährlicher Eintrag ( $\text{mg/m}^2 \text{ a}$ )	Anteil am Oberflächenwasser (%)
Nördl. Atlantik	1,4	500	716	0,5
ITC	1,5	2000-3000	3000-4500	3-4
Südl. Atlantik	2,7	500-1000	1350-2700	1-2

Der jährliche DON-Eintrag ins Meerwasser lag im Norden bei  $2,4 \text{ mg/m}^2 \text{ a}$  und erhöhte sich Richtung Süden auf  $280-600 \text{ mg/m}^2 \text{ a}$  (ITCZ und Südl. Atlantik) (Tab. 31). Wie bei den DOC-Daten ergab sich der höhere jährliche Eintrag bei relativ gleicher

Niederschlagsmenge im Süden durch die erheblich höhere DON-Konzentration. Während der Anteil im Norden bei 0,02% lag, erhöhte er sich über den Atlantik gesehen auf 3-7%.

Tab. 31: Jährlicher Eintrag und der Anteil am Oberflächenwasser für DON

Gebiet	DON-Konzentration Meerwasser (mg/L)		Niederschläge (L/m <sup>2</sup> a)	jährlicher Eintrag (mg/m <sup>2</sup> a)		Anteil am Oberflächenwasser (%)
Nördl. Atlantik	0,005		500	2,4		0,02
ITC	0,2		2000-3000	400-600		1-2
Südl. Atlantik	0,6		500-1000	280-600		3-7

Um den jährlichen Eintrag der AA ins Meerwasser zu berechnen, wurden die Konzentrationen der AA auf Aminosäurekohlenstoff und -stickstoff bezogen (Tab. 32). Der Eintrag der TDAA-C ins Oberflächenwasser betrug 42-63 mg/m<sup>2</sup> a, was 2-3% der Konzentration im Oberflächenwasser entsprach. Für die TDAA-N ergab sich mit 14-21 mg/m<sup>2</sup> a ein wesentlich niedriger Eintrag, der aber den gleichen prozentualen Anteil ausmachte. Der Eintrag der FAA-C durch den Regen ins Oberflächenwasser lag zwischen 25 und 37 mg/m<sup>2</sup> a, der der FAA-N zwischen 8-12 mg/m<sup>2</sup> a. Der Anteil lag in beiden Fällen zwischen 6 und 9 %. Die geringere Konzentration der CAA im Regen (siehe 5.4.2) spiegelte sich auch in dem jährlichen Eintrag in den Atlantik wieder. Er betrug 17-25 mg/m<sup>2</sup> a für den CAA-C und 6-9 mg/m<sup>2</sup> a für den CAA-N. Dies machte jeweils 0,6-1% der CAA-Konzentration im Oberflächenwasser aus.

Tab. 32: Jährlicher Eintrag und der Anteil am Oberflächenwasser für AA in der ITCZ

AA	Konzentration (µg/L) Meerwasser		Niederschläge (L/m <sup>2</sup> a)	Eintrag (mg/m <sup>2</sup> a)		Anteil am Oberflächenwasser (%)	
	AA-C	AA-N		AA-C	AA-N		
TDAA	21	7	2000-3000	42-63	14-21	2-3	2-3
FAA	13	4	2000-3000	25-37	8-12	6-9	6-8
CAA	8	3	2000-3000	17-25	6-9	0,6-1	0,6-1

Der Anteil, den die AA am DOC ausmachten, ergab für die TDAA 1,4% und für die FAA und CAA Werte < 1%. Am DON waren die Anteile der Aminosäuren größer und lagen bei 3,5% für TDAA, bei 2% für FAA und bei 1,5 % für CAA.

#### 5.4.4 Anreicherung und Quellen

In der Schwermetallanalytik wird zur Spezifizierung der Quellen einzelner Elemente ein einfaches Rechenmodell nach Duce et al. (1976) verwendet. Danach lassen sich die Anreicherungsfaktoren (AF) der Elemente gegenüber der Erdkruste und dem Meerwasser berechnen, und man erhält somit Informationen über die Herkunft der Spurenelemente. Mögliche Quellen sind der Austrag aus dem Meer durch Seaspraybildung, Verwitterung der Erdkruste und anthropogene Einflüsse. Um die Quellen für die hohen DOC- und DON-Konzentrationen im Regenwasser zu ermitteln, wurde dieses Modell auf gelöste organische Materie angewendet.

Aluminium, das mit 81300 g/t am Aufbau der Erdkruste beteiligt ist, wird als Tracer für die Verwitterung der Erdkruste verwendet (Gleichung 1), wogegen Natrium mit einem durchschnittlichen Gehalt im Meerwasser von 10300 g/t zur Berechnung des Anreicherungsfaktors gegenüber dem Meerwasser benutzt wird (Gleichung 2).

$$AF_{\text{Kruste}} = (C_x/CAI_{\text{Regen}}) / (C_x/CAI_{\text{Kruste}}) \quad (\text{Gl. 1})$$

$$AF_{\text{Meer}} = (C_x/CNa_{\text{Regen}}) / (C_x/CNa_{\text{Meerwasser}}) \quad (\text{Gl. 2})$$

In den Gleichungen bedeutet  $C_x/CAI_{\text{Regen}}$  bzw.  $C_x/CNa_{\text{Regen}}$  das Verhältnis der Konzentration von DOC oder DON zur Al- oder Na-Konzentration im Regen und  $C_x/CAI_{\text{Kruste}}$  bzw.  $C_x/CNa_{\text{Meer}}$  das Verhältnis der Konzentrationen von DOC oder DON zum Al-Gehalt in der oberen Erdkruste oder zur Na-Konzentration im Meerwasser. Liegt keine Anreicherung vor, wäre  $AF = 1$ . Durch Schwankungen in der Zusammensetzung der Erdkruste und des Meerwassers wurde nicht 1 sondern 10 als Richtwert vorgegeben. Ergibt sich also für  $AF_{\text{Kruste}}$  ein Anreicherungsfaktor  $>10$  dann ist ein Eintrag von DOC und DON durch Verwitterung der Erdkruste nicht gegeben. Um zu überprüfen ob der Eintrag der organischen Komponenten durch das Seewasser erfolgt ist, muß dann  $AF_{\text{Meer}}$  errechnet werden. Ist  $AF_{\text{Meer}}$  dann auch  $>10$  werden anthropogene Einträge angenommen. Ist der Anreicherungsfaktor aber  $< 10$  wird als Quelle für DOC und DON das Meer angesehen.

Für die Berechnung der Anreicherungsfaktoren der organischen Komponenten DOC und DON wurde die stark vereinfachte Annahme gemacht, daß das DOC und DON als elementarer Kohlenstoff bzw. Stickstoff vorliegt. Der Kohlenstoffgehalt der Erdkruste

wird nach Mason und Moore (1985) mit 200 g/t angegeben und der des Stickstoffs mit 20 g/t. In Tabelle 33 sind die berechneten Anreicherungsfaktoren zusammengefaßt.

Tab. 33: Anreicherungsfaktoren AF<sub>Kruste</sub> und AF<sub>Meer</sub> für die Regenproben im Atlantik

Probe	DOC		DON	
	AF <sub>Kruste</sub>	AF <sub>Meer</sub>	AF <sub>Kruste</sub>	AF <sub>Meer</sub>
RG1	140	8500	-	-
R12	1200	17580	-	-
R15	-	-	4300	740000
RG2	170	2500	-	-
R32+33	440	530	1000	2000
R34+35	1900	270	360	1000

Beide Anreicherungsfaktoren waren erheblich größer als 10, so daß anthropogene Einträge angenommen werden können. Die Berechnungen ließen damit den Schluß zu, daß die hohen DOC- und DON-Konzentrationen auf anthropogenen Einträgen basierten. Da Blei als Tracer für anthropogene Einträge herangezogen wird, wurden die DOC-Konzentrationen mit den Pb-Werten (unveröffentlichte Daten, Kriews) in den einzelnen Regenereignissen verglichen. Wie man Abb. 43 entnehmen kann, waren erhöhte DOC-Konzentrationen mit erhöhten Blei-Werten verbunden, so daß neben den obigen Berechnungen auch der DOC/Pb-Vergleich für anthropogen eingetragenes DOC/DON spricht.

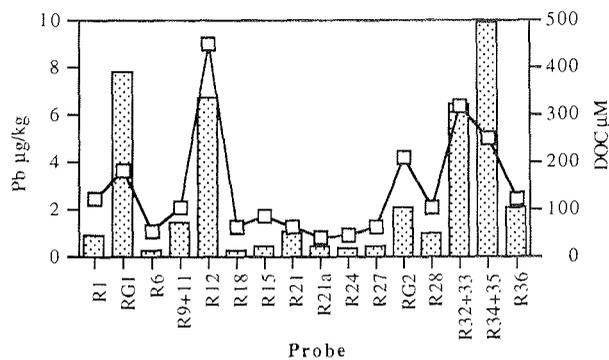


Abb. 43: Vergleich der DOC- und Pb-Werte in den verschiedenen Regenereignissen, Balken = Pb-Konzentrationen, □ = DOC-Konzentrationen

## 6 Diskussion

### 6.1 Entstehung und Abbau von makroskopischen Aggregaten ("Marine Snow")

"Marine Snow" spielt in den biogeochemischen Kreisläufen der Ozeane eine wichtige Rolle (Alldredge und Silver, 1988). Es ist weitgehend bekannt, daß makroskopische Aggregate ("Marine Snow") von entscheidender Bedeutung für den Vertikaltransport von partikulärem Material aus dem Oberflächenwasser in tiefere Wasserschichten sind (Alldredge und Silver, 1988). Die Entstehung und das Absinken von diesen Aggregaten stellt einen bedeutenden Stoffaustausch-Mechanismus in der Wassersäule dar, welcher eine Vielzahl von biologischen Prozessen (Produktion, Zersetzung, Nährstoffrecycling, Nahrungsquelle für Zooplankton) wesentlich beeinflusst (Alldredge und Silver, 1988; Kawakita und Kajihara, 1990).

Diatomeen sind die Hauptkomponenten von Marine Snow. Sie sind bekannt dafür, große Mengen von "Schleim" und anderem exopolymerem Material zu produzieren. Smetacek (1985) vermutete, daß dieser "Schleim" als biologischer Klebstoff die Diatomeen und andere Partikel zu Aggregaten bindet. Viele Diatomeen scheiden während ihrer Wachstumsphase große Mengen von Polysacchariden aus (Decho, 1990). Diese gelösten Polysaccharide schließen sich zusammen und bilden lange Bündel von organischen Makromolekülen (Fasern) (Leppard et al., 1977; Leppard et al., 1990). Viele Studien bezeichnen diese biogenen Ausscheidungen als Agenz für die Aggregatbildung (Alldredge und Silver, 1988; Decho, 1990). Passow et al. (1994) stellten einen Zusammenhang zwischen den von Diatomeen ausgeschiedenen Polysacchariden und transparenten extrazellulären Partikeln (TEP) her. Ihre Untersuchungen ergaben, daß die Ausscheidung von Polysacchariden, in Form von kolloidalen Fasern zu einer Akkumulation von gelösten Kohlenhydraten führt und daß TEP aus diesen gebildet wird. Weiterhin postulierten sie, daß TEP bedingt durch seine Häufigkeit, Größe und hohe Klebrigkeit maßgeblich an der Flockenbildung und somit an der Aggregatbildung beteiligt ist. Die abiotische Bildung von TEP aus Exopolymeren hat weitreichende Bedeutung für die Bildung von "Marine Snow" und damit für den Kohlenstoffkreislauf in marinen Systemen. Kiørboe und Hansen (1993) zeigten in Laboruntersuchungen allerdings auf, daß die Wechselwirkungen zwischen Algen und TEP artenabhängig ist. Manche Arten

benötigten kein TEP um zu aggregieren und andere aggregierten nur, wenn TEP zugegen war.

Neben den Diatomeen, die wie oben beschrieben "biologischen Klebstoff" produzieren und so zur Aggregatbildung befähigt sind, wird die Aggregatbildung der Prymnesiophyceae *Phaeocystis* noch intensiv diskutiert. *Phaeocystis* ist eine der wenigen marinen Phytoplanktonarten, die eine Phasenumwandlung zwischen freilebenden Zellen und gelartigen Kolonien aufweist. Die Kolonieform stellt den größten Anteil der *Phaeocystis*-Biomasse dar. Ein weiteres Charakteristikum dieser Phytoplanktonspezies ist die Produktion von großen Mengen von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) (Eberlein et al., 1985), der bis zu 90% der gesamten Algenbiomasse betragen kann (Rousseau, 1990). Eine Konsequenz dieser Produktion, welche mit einem großen Eintrag von DOM in das marine System verbunden ist, zeigt sich in der Bildung von Schaum an den Küsten (Bätje und Michaelis, 1986). Da die Kolonieform durch große Mengen von kohlenstoffreichem und stickstoffarmem Schleim charakterisiert ist (Lancelot et al., 1987), sollte beim Absterben der *Phaeocystis*-Biomasse dieser Schleim als Klebstoff fungieren können, um Aggregate zu bilden. Dennoch wird *Phaeocystis*-Material kaum in Sedimentfallen gefunden (Wassmann, 1994; Riebesell, 1993), was darauf schließen läßt, daß diese Phytoplankter nicht zum Vertikaltransport von POM in der Wassersäule, in Form von "Marine Snow", beitragen.

Zwar konnten Wassmann et al. (1990) durch das Ausbringen von Sedimentfallen in der Barents See knapp unterhalb der euphotischen Zone eine massive Sedimentation von *Phaeocystis*-Kolonien feststellen, allerdings nahm ihr Anteil am Vertikalfluß von POM unterhalb der euphotischen Zone stark ab. Sie vermuteten, daß das Aggregationspotential von *Phaeocystis*-Kolonien durch eine erhöhte Klebrigkeit der seneszenten Kolonien hervorgerufen wird. Dieses Ergebnis konnte Riebesell (1993) bei Untersuchungen in der südlichen Nordsee nicht bestätigen. Auch Passow und Wassmann (1994) zeigten auf, daß Kolonien einer seneszenten Population im Gegensatz zu einer wachsenden Population keine erhöhte Klebrigkeit aufwiesen. Die Aggregation und die damit verbundene Sedimentation von *Phaeocystis*-Material wurde nicht nur in der Barents See beobachtet. Auch in der Nordsee (Riebesell, 1993; Rousseau et al., 1994) und in der marginalen Eiszone des Weddellmeeres (Riebesell et al., 1991) kam es zu Sedimentationen der *Phaeocystis*-Biomasse. Trotz dieser Ergebnisse kommt es vorwiegend zu einem Verlust von *Phaeocystis*-Material kurz unterhalb der euphotischen Zone. Dieser Sachverhalt weist auf eine Auflösung bzw. Ingestion des Materials hin (Wassmann et al., 1990).

Untersuchungen in der südlichen Nordsee zeigten, daß die Beendigung von *Phaeocystis*-Blüten vor allem auf eine Autolyse der Zellen in Folge einer Nährsalzlimitierung zurückzuführen ist und die Sedimentation der seneszenten Blüte nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Autolyse von *Phaeocystis*-Zellen hat die Überführung von partikulärem in gelöstes Material zur Folge, was ebenso zu einer Verminderung des Vertikaltransportes beiträgt, wie die Auswanderung von Zellen aus der Kolonie. Beide Prozesse führen jedoch dazu, daß die Koloniematrix in der Wassersäule verbleibt. Nach weiteren Untersuchungen kommt der Koloniematrix, die nach der Autolyse in der Wassersäule verbleibt, eine besondere Bedeutung für den Vertikaltransport zu (Passow und Wassmann, 1994; Riebesell et al., 1995). Danach wirkt die Koloniematrix, sowie deren Fragmente als Kondensationskern für die Anlagerung von Partikeln, was zur Bildung von Aggregaten führt, die nach einer Blüte absedimentieren könnten. Würde es zu einer Aggregation an der Koloniematrix kommen, könnte das den Mangel an *Phaeocystis*-Material in Sedimentfallen erklären, da das absedimentierende Material nicht mehr als *Phaeocystis*-Material identifiziert werden kann.

Neben den Prozessen, die zur Aggregatbildung führen, ist auch das Schicksal dieser Aggregate in der Wassersäule Gegenstand vieler Untersuchungen (Alldredge und Silver, 1988; Decho, 1990; Grossart und Simon, 1993; Müller-Nicklas et al., 1994; Alber und Valiela, 1994). Das Absinken von Marine Snow innerhalb der Wassersäule stellt eine energiereiche Nahrungsquelle für Organismen in tieferen Wasserschichten dar. Die Zusammensetzung dieser Partikel wird durch mikrobielle Prozesse und Wechselwirkungen der Aggregate mit Zooplankton während des Sinkprozesses beeinflusst. Es ist bekannt, daß marine Aggregate eine hohe Konzentration an heterotrophen und phototrophen Bakterien, Mikroalgen und Mikroflagellaten beherbergen (Alldredge und Silver, 1988; Turley und Mackie, 1994). Cho und Azam (1988) konnten aufzeigen, daß Bakterien und nicht das Partikel fressende Zooplankton die Hauptnutzer der energiereichen, kohlenstoffhaltigen Aggregate sind. Weiterhin stellten sie fest, daß mehr als 95% der mesopelagischen Bakterien freilebende Bakterien waren. Diese Ergebnisse führten zu der These, daß große Teile der absinkenden Aggregate in den gelösten Pool überführt werden müssen, um für die freilebenden Bakterien als Nahrungsquelle verfügbar zu sein. Ein Mechanismus, der diese DOM-Freisetzung erklärt, ist die Produktion von Exoenzymen durch die an den Aggregaten anheftenden Bakterien, die einen Teil des partikulären Materials (POM) hydrolysieren und so in den gelösten Pool überführen können. Smith et al. (1992) untermauerten die von Cho und Azam (1988) aufgestellte Hypothese. Sie zeigten auf, daß Aggregate "Orte" mit intensiver Aktivität von hydrolytischen Enzymen sind, welche organisches Material aus Aggregaten in den gelösten Pool überführen. Dabei wird aber nur ein geringer Teil dieser Hydrolysate

von den auf den Aggregaten anheftenden Bakterien aufgenommen und das gelöste organische Material (DOM) stände somit für die freilebenden Bakterien zur Verfügung.

Obwohl heterotrophe Bakterien die Hauptnutzer der kohlenstoffreichen Aggregate sind und diese auch stark kolonisieren, ist ihr Kohlenstoffbedarf so gering, daß Monate bis Jahre erforderlich wären, um den Aggregatkohlenstoff zu konsumieren (Cho und Azam, 1988; Simon et. al., 1990; Karl et al., 1988). Dies hat zu der Schlußfolgerung geführt, daß marine Aggregate teilweise resistent gegenüber dem Abbau durch anheftende Bakterien sind und dadurch als refraktäre Träger von Kohlenstoff in die Tiefsee anzusehen sind (Smith et al., 1992).

Die Rolle, die das Zooplankton am Abbau von Diatomeen-Aggregaten einnimmt, wird noch diskutiert. Da Aggregate, bestehend aus Diatomeen, relativ intakt in tiefere Wasserschichten gelangen, scheint ein Verbrauch der Biomasse durch Zooplankton eine untergeordnete Rolle zu spielen. Malej und Harris (1993) haben die Verfügbarkeit von Diatomeen-Exudaten für Copepoden untersucht. Ihre Ergebnisse führten zu der These, daß die Produktion von Muco-Polysacchariden die Freßaktivität der Copepoden verhindert und daß Diatomeen so in der Lage sind, ihre Biomasse zu erhalten. Weiterhin führt die Bildung von Polysacchariden zu einer erhöhten Viskosität, was mit einer Reduzierung der Turbulenzen im Wasser einhergeht. Da Copepoden relativ viel Energie zum Schwimmen aufwenden müssen, wäre durch die erhöhte Viskosität im Wasser ein beträchtlicher Energieaufwand zum Fressen erforderlich. Dieser müßte durch eine erhöhte Nahrungsaufnahme kompensiert werden. Diese Faktoren, die Diatomeen vor Copepodenfraß schützen, haben wichtige Auswirkungen für die Phytoplanktodynamik während der Blüte. Aufgrund der geringen Freßraten der Copepoden kommt es kaum zu einem Verlust der Biomasse, was mit der Produktion von Polysacchariden zu einer erhöhten Aggregatbildung führen könnte.

Die Rolle von Protozoen bei der Zersetzung von sedimentierenden Diatomeen-Aggregaten ist kaum bekannt. Es wurde zwar festgestellt, daß die Zersetzung von POM und die Produktion von Ammonium größer ist, wenn aktive Zooflagellaten anwesend sind, aber der Mechanismus ist noch weitgehend unbekannt (Lochte, 1991 und darin enthaltene Literatur).

Der Einfluß von Zooplanktonfraß auf die Entwicklung und Beendigung von *Phaeocystis*-Blüten wird kontrovers diskutiert (Weisse et al., 1994). In vielen Laboruntersuchungen wurde festgestellt, daß herbivores Zooplankton in der Lage ist freilebende Zellen sowie Kolonien von *Phaeocystis* zu fressen. Diese Ergebnisse wurden von Sargent und Falk-Petersen (1989) bestätigt. Durch Untersuchungen von Markerfettsäuren in Zooplankton

konnten sie aufzeigen, daß die von *Phaeocystis* aufgebaute Biomasse in die Nahrungskette einbezogen wird. Über die Bedeutung eines Vertikaltransportes von *Phaeocystis* -Biomasse durch die Inkorporation in absinkende Kotballen ist nur wenig bekannt (Wassmann, 1994). Die Aufnahme von *Phaeocystis* -Material durch Protozoen ist dagegen kaum untersucht. Es steht jedoch fest, daß freilebende *Phaeocystis* -Zellen aufgrund ihrer geringen Größe aktiv von Protozoen aufgenommen werden können (Rousseau et al., 1994; Weisse et al., 1994).

### 6.1.1 Abbau von Aggregaten in Laboruntersuchungen

In dieser Arbeit wurde der Abbau von Aggregaten ("Marine Snow") an der arktischen Diatomee *Melosira arctica* und an der Prymnesiophyceae *Phaeocystis* sp. aus der Deutschen Bucht untersucht. Während im ersten Fall ein detaillierter Versuchsaufbau auch die Zersetzung der Aggregate durch Protozoen und Copepoden (*Calanus hyperboreus*) berücksichtigte, wurde bei dem Versuch mit Phytoplankton aus der Deutschen Bucht lediglich der Gesamtabbau unter Lichtausschluß untersucht. Der Abbau des partikulären Materials in den Rolltanks sollte Informationen über die Entstehung von DOM liefern.

In der Versuchsreihe mit *Melosira arctica* kam es zu einer Aggregation der homogenisierten Phytoplanktonmasse. Innerhalb von zwei Tagen aggregierte in allen Rolltanks das Planktonmaterial zu einem einzigen großen Klumpen, der in den verschiedenen Versuchsansätzen dann unterschiedlich abgebaut wurde.

Neben dem Verhalten in einer wachsenden Kultur (Lichtinkubation) wurden die verschiedenen Abbauprozesse (Dunkelinkubationen) in den Rolltanks unter folgenden Bedingungen untersucht:

- a) Welche Rolle spielen Bakterien am POM-Abbau ?
- b) Ändert sich der mikrobielle POM-Abbau durch einen erhöhten Fraßdruck auf die Bakterien durch Protozoen?
- c) Ist ein direkter Fraß des POM durch Copepoden zu beobachten?

Bei der Lichtinkubation blieb der Großteil des aggregierten Materials bis zum Versuchsende intakt und war keinem oder nur einem geringen Abbau unterlegen. Auch die Chlorophyll-a-Konzentrationen des aggregierten Materials (Burkhardt, unveröffentlichte Daten) weisen auf keinen Abbau hin. Innerhalb der ersten sechs Tage stiegen die Chlorophyll-a-Konzentrationen an und blieben dann bis zum Versuchsende annähernd konstant, was durch eine Nährstofflimitierung von Phosphat und Nitrat

verursacht wurde. Da es nicht zu einem Abbau des aggregierten Materials kam, zeigen auch die Konzentrationen der partikulären Parameter. Während die PON- und PAA-Gesamtkonzentrationen über die gesamte Versuchsdauer konstant blieben, ergab sich für die POC-Werte insgesamt gesehen ein Anstieg der Konzentration um 27% gegenüber der ursprünglichen POC-Konzentration.

Der Anstieg der POC-Konzentrationen in den ersten sechs Tagen kann durch unterschiedliche Prozesse hervorgerufen worden sein. Es ist bekannt, daß lebende Diatomeenzellen Polysaccharide produzieren und ausscheiden die die Zelloberfläche klebrig machen und dadurch die Aggregation fördern (Kjørboe und Hansen, 1993). Dieser Prozeß wird jedoch kontrovers diskutiert, da die Freisetzung von diesen energiereichen Substanzen während der Wachstumsphase von Diatomeen widersprüchlich scheint (Passow et al., 1994). Es wird angenommen, daß die Ausscheidung von Polysacchariden eine Anpassung der Diatomeen für die Aggregation ist (z.B. Fraßschutz). Das Polysaccharide während der ersten sechs Tage dieser Versuchsreihe produziert wurden und damit für einen Teil des POC-Konzentrationsanstieges verantwortlich sind, spiegelt sich in einem Anstieg der partikulären Kohlenhydrate wider (Burkhardt, unveröffentlichte Daten). Durch die Produktion von Polysacchariden, die zu einer erhöhten Klebrigkeit der Zelloberflächen führt, wäre auch eine Anheftung der kleineren Partikel, die durch das Abfiltrieren des Kulturmediums (Fraktion II) gewonnen wurden, an das aggregierte Material möglich. Da die POC-Konzentrationen der Partikel der Fraktion II, im Vergleich zu den PON- und PAA-Konzentrationen dieser Partikel, kontinuierlich abnahmen, würde dieser Prozeß im Einklang mit der "Flockenbildungstheorie" (coagulation theory) (Alldredge und Silver, 1988) stehen. Neben der Produktion von Polysacchariden und der Anheftung der kleineren Partikel an das Aggregat tragen auch die angehefteten Bakterien zum Aufbau der Biomasse bei. Ihre Zellzahlen stiegen zu Versuchsbeginn kontinuierlich an und zeigten mit  $3,26 \times 10^6$  Zellen  $\text{ml}^{-1}$  maximale Werte am Tag sechs (Burkhardt, unveröffentlichte Daten).

Während des Anstiegs der POC-Konzentrationen zu Versuchsbeginn kam es zu einem Abfall der DOC-Konzentration. Wie schon erwähnt scheiden Diatomeen während ihrer Wachstumsphase gelöste Polysaccharide aus und nach Cho und Azam (1988) und Smith et al. (1992) hydrolysieren die angehefteten Bakterien das partikuläre Material, führen es in den gelösten Pool über und machen es somit für die freilebenden Bakterien verfügbar. Da es zu Versuchsbeginn zu einem starken Anstieg der Anzahl der freilebenden Bakterien kam (Burkhardt, unveröffentlichte Daten), ist anzunehmen, daß diese Bakterien die Freisetzungsprodukte der Diatomeen und das im Kulturmedium vorhandene DOC aufnahmen, was dann zu einer Abnahme der DOC-Konzentration führte. Auch der

Anstieg der DOC-Konzentration um  $71 \mu\text{M}$  von Tag sechs zu Tag 14, der genau dem Abfall der POC-Konzentration entsprach, läßt sich durch bakteriellen Abbau erklären. Die Anzahl der freilebenden Bakterien nahm zu diesem Zeitpunkt stark ab und es wäre möglich, daß das in den gelösten Pool überführte Material nicht aufgenommen wurde. Die Abnahme der Zellzahlen der freilebenden Bakterien könnte zum Teil durch Fraß hervorgerufen worden sein, da zu diesem Zeitpunkt ein leichter Konzentrationsanstieg von Ammonium und Phosphat zu beobachten war. Aber auch eine Auflösung der Bakterien durch Viren ist nicht auszuschließen.

Im Gegensatz zu der Versuchsreihe unter Lichteinfluß wurde bei den verschiedenen Dunkelinkubationen mit *Melosira arctica* ein Abbau des aggregierten Materials beobachtet. Im Vergleich zur Lichtinkubation machte sich der Abbau des partikulären Materials schon optisch durch einen Zerfall des "Aggregatklumpens" in viele kleine Partikel bemerkbar. Es wird angenommen, daß die angehefteten Bakterien bevorzugt Polysaccharide abgebaut haben, die für den Zusammenhalt der einzelnen Aggregatartikel verantwortlich sind. Gestützt wird dieses Ergebnis durch den Abfall der Konzentrationen der partikulären Kohlenhydrate bei allen Dunkelinkubationsversuchen (Burkhardt, unveröffentlichte Daten).

Bei der Dunkelinkubation und bei der Dunkelinkubation mit Protozoen kam es zu einer Abnahme der POC- und PON-Konzentrationen bis zum Tag 14. Die Konzentrationen des POC und PON und deren Änderungen lagen bei beiden Inkubationen im gleichen Bereich, was einerseits auf eine homogene Befüllung der Rolltanks und andererseits auf gleiche Abbauprozesse schließen läßt. Dies würde aber auch bedeuten, daß Protozoen beim Abbau von POM bzw. "Marine Snow" nur eine untergeordnete Rolle spielen. Da die Anzahl der Protozoen aber in keiner Versuchsreihe ermittelt wurde, ist ihre Rolle am Abbau der Aggregaten schwer abzuschätzen. Die Abnahme der POC- und PON-Konzentrationen sollte demnach in beiden Inkubationen durch die Hydrolyse des partikulären Materials durch die angehefteten Bakterien hervorgerufen (Cho und Azam, 1988; Smith et al., 1992) worden sein. Es ist bekannt, daß diese Bakterien weniger von Protozoen abgegrast werden können als freilebende Bakterien (Decho, 1990 und darin enthaltene Literatur).

Da die Konzentrationsabnahmen von POC und PON in beiden Inkubationen identisch waren, sollte man annehmen können, daß auch die Freisetzung von DOM durch die Hydrolyse der angehefteten Bakterien nahezu identisch ist. Während aber bei der "Protozoeninkubation" die Konzentrationen für DOC und DON annähernd konstant blieben, zeigte sich bei der Dunkelinkubation eine kontinuierliche Abnahme des DON innerhalb der Versuchsdauer und eine Abnahme des DOC bis zum Tag sechs. Die

Aufnahme des im Kulturmediums vorhandenen DOC und DON sowie die Aufnahme der Hydrolysate durch freilebende Bakterien könnte den Abfall der DOC- und DON-Konzentration in der Dunkelinkubation erklären. Die Anzahl der freilebenden Bakterien erreichten in dieser Inkubation am Tag sechs ihr Maximum und lagen um 3-7 Größenordnungen höher als bei der Inkubation mit Protozoen (S. Burkhardt, unveröffentlichte Daten). Die nachfolgende Abnahme der Zellzahlen dieser Bakterien bei der Dunkelinkubation spiegeln sich dann in einem Anstieg der DOC-Konzentrationen wider. Die Konstanz der DOM-Konzentrationen bei der Protozoeninkubation könnte dadurch hervorgerufen worden sein, daß das in den gelösten Pool überführte organische Material vollständig von den freilebenden Bakterien aufgenommen wurde, aber ihre Anzahl durch Protozoenfraß gering blieb.

Obwohl die Anzahl der Protozoen nicht ermittelt wurde, ist anzunehmen, daß ihre Anzahl höher lag, als in den anderen Dunkelinkubationen. Neben den Nährstoffen Phosphat und Ammonium, die während der Abnahme der freilebenden Bakterien anstiegen und somit für den Fraß durch Protozoen sprechen, konnte auch ein Anstieg der TDAA-Konzentrationen, im Vergleich zur Dunkelinkubation, beobachtet werden. Untersuchungen von Nagata und Kirchner (1991) zeigten, daß Protozoen in ihrer Wachstumsphase große Mengen an FAA und CAA freisetzen.

Für die Dunkelinkubation mit Copepoden konnte eine Abnahme der partikulären Materie für alle gemessenen Parameter beobachtet werden. Es wird vermutet, daß das von Diatomeen produzierte und freigesetzte exopolymere Material als Fraßschutz fungiert (Malej und Harris, 1993; Poulet et al., 1991) und damit zur Erhaltung der Biomasse und essentiellen Elementen, wie Stickstoff, Phosphor und Silicat dient. Die Zerstörung des "Aggregatklumpens" durch den Abbau von Polysacchariden vermindert diesen Fraßschutz und dies könnte zu einer erhöhten Freßaktivität der Copepoden führen. Durch die Freßaktivitäten der Copepoden sollten die Aggregatpartikel zum Teil in kleinere Partikel überführt werden. Dieser Sachverhalt ist deutlich in den Konzentrationsänderungen der Partikel der Fraktion II zu erkennen. Am Tag 15 kam es bei allen drei partikulären Parametern zu einer Konzentrationserhöhung in dieser Partikelfraktion. Das ein Fraß durch Copepoden stattgefunden hatte, ist auch deutlich im partikulären organischen Material der Fraktion I zu erkennen. Während für POC und PON ein rapider Konzentrationsabfall erst ab dem Tag 11 zu beobachten war, nahmen die Konzentrationen der PAA gleich von Versuchsbeginn an ab. Der Abbau des POM spiegelt sich vor allem in Konzentrationserhöhungen des DON und der TDAA wider. Der Anstieg der DON- und TDAA-Konzentrationen könnte auf die Exkretion von Copepoden und auf die Zerstörung der Phytoplanktonzellen durch Fraß zurückzuführen sein.

Aminosäuren sind Bestandteile des extra- und intrazellulären Kohlenstoffs der von Phytoplankton produziert wird. Diese Moleküle, die nur <10% des exopolymeren Materials ausmachen, beeinflussen unter anderem das Freßverhalten von einigen calanoiden Copepoden (Poulet et al., 1991 und darin enthaltenen Literatur). Poulet et al. (1991) konnten in Freilanduntersuchungen zeigen, daß die Anzahl (Häufigkeit) der Copepoden in bestimmten Wassertiefen erhöht war, wenn in dieser Tiefe eine Anreicherung von Aminosäuren vorlag. Einerseits führten sie dieses Ergebnis auf die Exkretion durch Copepoden zurück, andererseits stellten sie einen erhöhten Anteil der Aminosäuren Asparaginsäure, Glutaminsäure und Glutamin fest, der auf eine Zerstörung der Phytoplanktonzellen durch Copepodenfraß hindeutet. Es ist bekannt, daß die Proteine der Diatomeenzellwände vorwiegend aus Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin, Glycin und Alanin bestehen (Heckey et al., 1973).

Die Unterschiede der prozentualen Anteile der einzelnen AA am partikulären und gelösten Pool lassen aber nur darauf schließen, daß diese Aminosäuren, wie von Heckey et al. (1973) gefunden, wichtige Bestandteile der Diatomeenzellwände sind und das beim Fraß durch Copepoden diese Aminosäuren freigesetzt werden. Eine Anreicherung von Asparaginsäure und Glutaminsäure im DOM-Pool konnte nicht beobachtet werden, was nach Poulet et al. (1991) auf Copepodenfraß zurückzuführen wäre. Da Aminosäuren aber ein bevorzugtes Substrat für Bakterien sind (Rosenstock und Simon, 1993; Keil und Kirchman, 1993) könnte die Freisetzung von Asparagin- und Glutaminsäure im gelösten Pool durch die Aufnahme dieser Aminosäuren durch freilebende Bakterien überlagert sein.

Das Aggregationsverhalten von *Phaeocystis* sp. ist noch weitgehend ungeklärt. Es konnte zwar in einigen Gebieten eine Aggregation und damit verbunden eine Sedimentation von *Phaeocystis*-Material beobachtet werden, aber in diesen Fällen kam es kurz unterhalb der euphotischen Zone zu einem Verlust der *Phaeocystis*-Biomasse. In dieser Arbeit wurde das Aggregationsverhalten bzw. der Abbau von *Phaeocystis* sp. aus der Deutschen Bucht untersucht. Es sollte aufgezeigt werden, wie der Abbau des partikulären Materials sich auf den gelösten Pool auswirkt und ob es wesentliche Unterschiede zu Diatomeen-Aggregaten gibt.

In den Rolltankversuchen konnte weder eine Aggregation (Hamm, persönliche Mitteilung) noch eine Auflösung von *Phaeocystis*-Material beobachtet werden. Nach dem Befüllen der Rolltanks kam es in den ersten 34 h zu einem Biomasseaufbau, der sich deutlich in den POC- und PON-Konzentrationen widerspiegelte. Die relativ konstanten Konzentrationen für den partikulären (erst nach 34 h) und gelösten organischen Kohlenstoff und Stickstoff während des Versuches weisen nicht auf eine Auflösung bzw.

Ingestion von *Phaeocystis* -Material hin. Gestützt werden diese Ergebnisse durch die Konzentrationsverläufe von Chlorophyll-a und Phaeopigment (Sievert, 1996). Während der gesamten Versuchsdauer nahm die Chlorophyll-a-Konzentration zwar exponentiell ab, aber die Konzentrationen an Phaeopigment änderten sich über die Zeit kaum. Das läßt darauf schließen, daß die Chlorophyll-a-Produktion, die einen erheblichen Energieaufwand erfordert, zum Erliegen kam, daß es aber nicht zu einem Abbau des *Phaeocystis* -Materials kam. Außerdem wurden über die ganze Versuchsdauer intakte *Phaeocystis* -Kolonien beobachtet (Hamm, persönliche Mitteilung). Auch eine Ausscheidung von großen Mengen an DOC von seneszenten *Phaeocystis* -Kolonien, wie es von Eberlein et al. (1985) für die Deutsche Bucht beschrieben wurde, konnte nicht beobachtet werden.

Der Aufbau von Biomasse in den ersten 34 h kann nicht eindeutig geklärt werden. Im Folgenden sollen aber einige der Prozesse diskutiert werden, welche zum Biomasseaufbau zu Beginn der Versuchsreihe beigetragen haben könnten. Es ist bekannt, daß Teile des Kolonie-Materials eine Speicherfunktion besitzen, welche es ihnen erlaubt, Energie erfordernde Prozesse im Dunkeln zu betreiben (Thingstad und Billen, 1994). Teile der aus Polysacchariden bestehenden Kolonie sind dabei als Speicherpolymere anzusehen, die leicht hydrolysiert werden können. Zwei Prozesse, die ihre Energie aus diesen Speicherpolymeren beziehen, sind die Proteinbiosynthese (Lancelot und Mathot, 1985) und die Phosphataufnahme (Veldhuis et al., 1991).

Da *Phaeocystis* in der Lage ist im Dunkeln, d.h. ohne die Lichtreaktion der Photosynthese, die Proteinsynthese für einen gewissen Zeitraum aufrechtzuerhalten, könnte dies den Anstieg der PON-Konzentration zu Versuchsbeginn erklären. Gestützt wird diese These durch die Abnahme der Ammoniumkonzentrationen in den ersten 81 h. *Phaeocystis* nimmt zuerst Ammonium auf, bevor die Nitrat und Nitrit Reserven genutzt werden (Bätje und Michaelis, 1986). Auch die Abnahme der DON-Konzentration innerhalb der ersten 12 h könnte für eine Proteinsynthese im Dunkeln sprechen. Es wäre aber auch möglich, daß die Abnahme der DON-Konzentration durch eine Aufnahme von Harnstoff durch Bakterien hervorgerufen wird, wie es von Kirchman et al. (1991) beschrieben wurde. Ebenso der Anstieg der PAA-Konzentration in den ersten 12 h könnte die Biosynthese von Proteinen belegen.

Wie für Ammonium kam es auch bei den Phosphatwerten in den ersten 81 h zu einer Abnahme der Konzentration. Da Untersuchungen von Veldhuis et al. (1991) eindeutig beweisen konnten, daß es während der Dunkelperiode eines Licht-Dunkel-Versuches zu einer starken Aufnahme von Phosphat in die Kolonieform von *Phaeocystis pouchetii* kommt, wären solche Prozesse auch in den Rolltankversuchen denkbar. Da die für solche

Prozesse benötigte Energie aus den Speicherpolymeren (Polysacchariden) entnommen wird, sollte man eine Abnahme der POC-Konzentration erwarten, wenn die Speicherpolymere zu Kohlendioxid veratmet werden. Werden die Speicherpolymere aber zum Aufbau energieärmerer Zellbestandteile genutzt, dürfte es nicht zu einem Abbau von POC kommen. Wie aus Abb. 25 ersichtlich kommt es wie bei den PON-Daten aber zu einem linearen Anstieg der POC-Konzentrationen in den ersten 34 h. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre die Dunkelreaktion der Photosynthese, bei der mit Hilfe von ATP und NADPH Kohlendioxid zu organischer Materie reduziert wird. Auf jeden Fall leisten die Bakterien einen Beitrag an der steigenden POC-Konzentration. Nach dem Befüllen der Rolltanks nahmen die Bakterienzellzahlen stetig zu und erreichten ihren Maximalwert nach 81 h (Sievert, 1996).

Auffallend war, daß die freilebenden Bakterien das Muster der Gesamtzellzahlen widerspiegeln und somit den Hauptanteil der vorhandenen Bakterien bildeten. Die Zellzahlen der angehefteten Bakterien veränderten sich über die Versuchsdauer nur geringfügig. Da die freilebenden Bakterien in den ersten 81 h des Versuches stetig anstiegen und die DOM-Konzentrationen annähernd konstant blieben, ist ein Turnover von DOM wahrscheinlich, der sich nicht in den gemessenen Parametern widerspiegelt. Nach dem Maximum nach 81 h nahmen die Konzentrationen der freilebenden Bakterien stark ab (Sievert, 1996), was auf einen Fraß als Mechanismus hindeutet, da während der Abnahme der Zellzahlen ein Konzentrationsanstieg von Ammonium und Phosphat zu beobachten war in dessen Folge die Nährstoffe remineralisiert wurden (Goldman und Caron, 1985). Da die freilebenden Bakterien durch Fraß aus den Rolltanks "entfernt" wurden, müßte sich die Hydrolyse des partikulären Materials in einer Zunahme von DOM widerspiegeln, was nach Abb. 26 nicht gegeben ist.

Es ist bekannt, daß gesunde wachsende *Phaeocystis*-Kolonien im frühen Stadium einer Blüte nur zu einem geringen Teil von Bakterien kolonisiert werden, daß sie aber eine hohe Bakteriendichte während der stationären Phase aufweisen (Thingstad und Billen, 1994; Eberlein et al., 1985; Wassmann et al., 1990). Dieser Sachverhalt wird der Acrylsäure zugeschrieben, die eine antibakterielle Wirkung auszuüben scheint (Sieburth, 1961). *Phaeocystis* ist einer der Phytoplankter, die große Mengen von Dimethylsulfid (DMS) freisetzen. Bei der Reaktion von Dimethylsulphopropionat (DMSP) zu DMS werden äquimolare Mengen an Acrylsäure gebildet (Thingstad und Billen, 1994). Es ist jedoch nicht eindeutig nachgewiesen welche Konzentrationen an Acrylsäure freigesetzt werden müssen, damit eine antibakterielle Wirkung besteht. Man hat jedoch in Freilanduntersuchungen festgestellt, daß die Kolonisierung von seneszenten *Phaeocystis*-Kolonien erst mit einer gewissen Zeitverzögerung eintritt. Es wird vermutet, daß die Verdünnung der freigesetzten Acrylsäure durch das Meerwasser einige Zeit benötigt und

dadurch die antibakterielle Wirkung noch wirksam ist. In einem geschlossenen System, wie in den Rolltanks könnte eine derartige Verdünnung aufgrund des geringen Volumens (Füllvolumen 1,2 L ) unterbunden sein. Dies könnte, zusammen mit der Abnahme der Zellzahlen der freilebenden Bakterien verantwortlich sein für die niedrigen und relativ konstanten Zellzahlen der angehefteten Bakterien und somit für den geringen Abbau des *Phaeocystis* -Materials.

## 6.2 Partikuläres und gelöstes organisches Material im Atlantischen Ozean

Große Teile des offenen Atlantiks sind biologisch wenig aktiv und zeigen nur großräumige Veränderungen 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 den unteren Wasserschichten nachgeführt werden können. Dadurch bleibt die biologische Produktivität dieser Gebiete, im Unterschied zu Auftriebsgebieten, äußerst gering (Ott, 1988). Die Veränderungen der partikulären und gelösten organischen Materie in den oligotrophen Gebieten des Atlantischen Ozeans, sowie der Eintrag von DOM in diese Oberflächenwasser durch atmosphärische Auswaschung, sollten untersucht werden.

Partikuläres organisches Material, daß hauptsächlich durch die photosynthetische Fixierung von anorganischem Kohlenstoff durch Phytoplankton im Oberflächenwasser gebildet wird, ist im wesentlichen aus Proteinen, Kohlenhydraten und Lipiden zusammengesetzt (Parson et al., 1977). Im Oberflächenwasser ist die chemische Zusammensetzung des POM von der jeweiligen Phytoplanktonspezies abhängig, während in tieferen Wasserschichten die Änderung der chemischen Zusammensetzung durch die verschiedenen Abbauprozesse bestimmt wird.

Die euphotische Zone ist charakterisiert durch hohe und variable POM-Konzentrationen. Auch die Proben aus dem Atlantik zeigten variable POC-, PON- und PAA-Konzentrationen im Oberflächenwasser. Die Daten stimmen mit denen von Chopin-Montegut und Chopin-Montegut (1983), Jeffrey et al. (1983) und Lee und Cronin (1984) gemessenen Konzentrationen für den Atlantik und Pazifik gut überein. Die höchsten Konzentrationen im Oberflächenwasser (von allen drei partikulären Parametern) wurden für Station 5 ermittelt, die sich am Westrand des südlichen Subtropenwirbels befand. Durch die Messung von Aerosolproben und durch die Berechnung von Trajektorien in diesem Gebiet (Kriews, unveröffentlichte Daten) könnte ein Luftmassentransport vom

südamerikanischen Kontinent in den Atlantik festgestellt werden, der für die hohen Oberflächenkonzentrationen der partikulären Parameter verantwortlich ist. Dieser kontinentale Eintrag läßt sich auch an den Regenwasserproben erkennen. Hohe DOC- und DON-Konzentrationen, die anthropogenem oder auch kontinentalem Einfluß zuzuordnen sind, wurden in diesem Gebiet beobachtet.

Während in der euphotischen Zone das lebende POM (Phytoplankton, Bakterien, Zooplankton) konzentriert ist, nimmt der relative Anteil an Detritus mit zunehmender Wassertiefe zu. Während des Absinkens unterliegt das partikuläre organische Material verschiedenen Abbauprozessen und es kommt zu einem Verlust des POM. Die mittleren Konzentrationen des POC, PON und PAA spiegeln diesen Sachverhalt wider. Während die Konzentrationen der PAA kontinuierlich von 320 nM im Oberflächenwasser auf 29 nM in 3500-4500 m Wassertiefe abnahmen, ergab sich für POC und PON nur eine Abnahme innerhalb der ersten 100 m (euphotische Zone). Mit zunehmender Wassertiefe blieben die Werte annähernd konstant. Die Betrachtung der partikulären organischen Konzentrationen der einzelnen Stationen zeigte das gleiche Bild.

Die POC- und PON-Konzentrationen der Stationen 1 bis 5 zeigten unterhalb der euphotischen Zone (bis 100 m Wassertiefe) nur geringe Unterschiede. Auffallend waren jedoch die POC-Anstiege in 1200 m an Station 1 und in 4500 m an Station 4. Im ersten Fall wird der Anstieg der POC-Konzentration durch lateralen Wassermassentransport vermutet, der durch den niedrigen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert in dieser Wassertiefe gestützt wird. Das im Oberflächenwasser produzierte Phytoplankton besitzt einen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von ungefähr  $-20\text{‰}$  (Libes, 1992). Mit zunehmender Tiefe wird das Isotopenverhältnis negativer, d.h. das absinkende partikuläre Material verarmt an  $^{13}\text{C}$  (Jeffrey et al., 1983; Eadie et al., 1978). Die Änderung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes mit steigender Wassertiefe wird dadurch hervorgerufen, daß isotopisch schwere Komponenten wie Aminosäuren (ca.  $-17\text{‰}$ ) und Zucker (ca.  $-19\text{‰}$ ) schneller abgebaut werden als isotopisch leichte Komponenten, wie Lipide ( $-25$  bis  $-32\text{‰}$ ) (Eadie und Jeffrey, 1973). Die Wassermasse in 1200 m Tiefe ist dem Mittelmeerwasser zuzuordnen (M. Schröder, persönliche Mitteilung). Die von Rau et al. (1990) gemessenen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Mittelmeer stimmen gut mit dem im Atlantik gefundenen Wert überein. Neben den Isotopenwerten sprechen auch die hohen POC-Konzentrationen, die im Mittelmeer gefunden wurden, für den lateralen Eintrag von POC (Chopin-Montegut und Chopin-Montegut, 1983).

Die höhere POC-Konzentration in 4500 m Wassertiefe an der Station 4 ist wahrscheinlich auf den Eintrag von resuspendierten sedimentären Partikeln zurückzuführen, da die aus dieser Wassertiefe vorliegende Probe kurz über dem Boden genommen wurde. Auch in diesem Fall kann diese Annahme durch die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gestützt werden. Es ergab sich

für diese Probe eine leichte Anreicherung des schweren Kohlenstoffisotopes. Sedimente sind angereichert an  $^{13}\text{C}$ . Verantwortlich dafür sind zum Beispiel die von Copepoden produzierten Kotballen, die für einen großen Teil des Flusses von organischer Materie zum Meeresboden verantwortlich sind. Die Kotballen sind an  $^{13}\text{C}$  angereichert, da das leichtere Kohlenstoffisotop vorwiegend veratmet wird. An der Sediment-Wasser-Grenzschicht kommt es dadurch zu einer Anreicherung von  $^{13}\text{C}$ . Eine Resuspension von organischen Partikeln in das darüberliegende Wasser und dadurch bedingt ein positiverer  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert wurde auch von Jeffrey et al. (1983) im Golf von Mexiko beobachtet.

Die relative Konstanz der POC- und PON-Konzentrationen unterhalb der euphotischen Zone spiegelt sich, mit Ausnahme der Station 1, auch in den C/N-Verhältnissen wider. Normalerweise würde man für das POM eine Zunahme des C/N-Verhältnisses mit der Tiefe erwarten, da stickstoffreiche Komponenten schneller abgebaut werden als kohlenstoffreiche (Libes, 1992). Nur an Station 1 wurde eine solche Zunahme beobachtet. An allen anderen Stationen blieben die C/N-Verhältnisse annähernd konstant. Dies läßt darauf schließen, daß ein erheblicher Teil des in die Tiefe absedimentierenden POM schwer abbaubar ist. Eine Konstanz der C/N-Verhältnisse mit zunehmender Tiefe wurde auch von Benner et al. (im Druck) für den Pazifischen Ozean gefunden. Die Abnahme der Konzentrationen der partikulären Aminosäuren an allen Stationen scheint sich demnach nicht auf die C/N-Verhältnisse des partikulären organischen Materials auszuwirken.

Aminosäuren, die Bausteine der Proteinmoleküle, können bis zu 25-50% des partikulären organischen Kohlenstoffs und 40-60% des partikulären organischen Stickstoffs (Lee und Cronin, 1984) im Oberflächenwasser ausmachen. Da sie jedoch labiler sind als andere Kohlenstoffverbindungen, nimmt ihr Anteil am gesamten organischen Kohlenstoff mit der Tiefe ab. Es ist bekannt, daß in sedimentierenden Partikeln stickstoffreiche Komponenten schneller abgebaut werden als kohlenstoffreiche Komponenten, wie Kohlenhydrate und Lipide (Chopin-Montegut und Chopin-Montegut, 1983; Smith et al., 1992). Der Grund dafür liegt in den Bindungsenergien der verschiedenen Moleküle. C-N, C-P und C-O-Bindungen sind zum Beispiel von ihrem Energiehalt her schneller zu spalten als C-C oder C-H-Bindungen (Toth and Lerman, 1977). Im Vergleich zu den polaren Gebieten, in denen PAA-Konzentrationen von 500-1500 nM im Oberflächenwasser gefunden wurden (Liebezeit und Bölter, 1986; Hubberten, 1995), sind die PAA-Konzentrationen im Atlantischen Ozean gering. Dennoch sind die in tieferen Wasserschichten gefundenen PAA-Konzentrationen im Atlantik (29 nM) mit denen von Hubberten (1995) gefundenen Werten (25 nM) nahezu identisch. Lee und

Cronin (1984) und Bishop et al. (1978) konnten aufzeigen, daß die Zersetzung von PAA in Gebieten mit hoher Primärproduktion schneller abläuft, als in Gebieten mit niedrigerer Produktion. Sie vermuteten, daß dieser schnellere Abbau mehr durch Zooplankton hervorgerufen wird als durch Bakterien, und daß in weniger produktiven Gebieten die Bildung von refraktären Verbindungen den langsameren Abbau von partikulären Aminosäuren hervorruft.

Die Anteile der dominanten partikulären Aminosäuren, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin, Glycin und Alanin, zeigten mit zunehmender Tiefe nur geringfügige Änderungen. Eine Zunahme des relativen Anteils von Glycin mit steigender Tiefe, wie es im partikulären Material der polaren Gebiete beobachtet wurde (Hubberten et al. 1995), konnte im Atlantischen Ozean nicht gefunden werden. Es wurde vermutet, daß die selektive "Konservierung" von Glycin im POM mit der Anwesenheit eines Protein-Silicat Komplexes in den Diatomeenzellwänden zusammenhängt, und daß die mit Proteinen assoziierten Zellwände resistenter gegenüber biologischem Abbau sind (Heckey et al., 1973; Siezen und Mague, 1978; Hubberten et al. 1995). Da die Chlorophyll-a-Konzentrationen (0,02 - 0,8 µg/L Chl.a) im Atlantik sehr niedrig waren, ist die Bildung eines Protein-Silicat-Komplexes nicht wahrscheinlich und die Bildung von schwer abbaubarem POM im Atlantik nicht ohne weiteres mit den Ergebnissen für die polaren Gebiete vergleichbar.

Gelöstes organisches Material stellt eines der größten aktiven Reservoirs für Kohlenstoff im Ozean dar und ist für den Hauptteil des im Oberflächenwassers fixierten Stickstoffs verantwortlich (Benner et al., 1993). Es hat sich gezeigt, daß ein beträchtlicher Teil des von Phytoplankton synthetisierten organischen Materials als DOM freigesetzt wird (Lee und Henrichs, 1993 und darin enthaltene Literatur). Die Freisetzungsprodukte des Phytoplanktons bestehen vorwiegend aus niedermolekularen Verbindungen, wie Aminosäuren, die schnell von heterotrophen Organismen aufgenommen werden. Die Konzentrationen des gelösten organischen Materials, angegeben durch deren Hauptkomponente DOC, variieren zwischen 80 und 150 µM C im ozeanischen Oberflächenwasser und  $\leq 50$  µM C in tieferen Wasserschichten. Die in dieser Arbeit ermittelten DOC-Konzentrationen im Oberflächenwasser lagen im oben angegebenen Bereich und wiesen Konzentrationen zwischen 83 und 152 µM C auf. Messungen von DOC im äquatorialem Atlantischen Ozean lagen im Schnitt bei 97 µM C (Thomas et al., 1995) und stimmen gut mit meinen Ergebnissen überein.

Der Hauptteil des im Oberflächenwasser freigesetzten gelösten organischen Kohlenstoffs wird von Bakterien aufgenommen, und es kommt innerhalb der euphotischen Zone zu einer Abnahme der DOC-Konzentration. Für die Stationen 1, 3, 4 und 5 wurde dieser

Sachverhalt beobachtet, während für Station 2 relativ konstante Werte ermittelt wurden. Insgesamt gesehen kam es jedoch für alle Stationen kaum zu nennenswerten Konzentrationsunterschieden in der gesamten Wassersäule, so daß davon ausgegangen werden kann, daß wie beim POM der Hauptteil des DOM im Atlantik schwer abbaubarer Natur ist. Auch die Daten des gelösten organischen Stickstoffs zeigten mit einer Ausnahme keine größeren Konzentrationsunterschiede. Die DOC- und DON-Konzentrationen der hochaufgelösten Tiefenprofile ergaben jedoch eindeutigere Tendenzen. Bei allen drei Stationen wurde, mit Ausnahme der Konzentrationen in 75 m Tiefe, eine kontinuierliche Abnahme der DOC- und DON-Konzentrationen beobachtet. Die erhöhten DOM-Konzentrationen in 75 m, die sich nur im DOC widerspiegelten, könnte mit der subtropischen bzw. saisonalen Sprungschicht zusammenhängen, die im Atlantischen Ozean bei ca. 100 m liegt. Die Dichteschichtung kann so stabil sein, daß der Austausch zwischen der Deckschicht und den tieferen Wassermassen erschwert wird, und es somit zu einer Akkumulation in der Deckschicht kommen kann (Dietrich et al., 1992). Obwohl die DOC- und DON-Konzentrationen kontinuierlich mit der Tiefe abnahmen, waren die Konzentrationsunterschiede zwischen 200-1000 m Wassertiefe nicht wesentlich, so daß dies nicht mit den relativ konstanten Werten der Stationen 1-5 im Widerspruch steht.

Die relativ konstanten DOC- und DON-Konzentrationen und dadurch die Annahme, daß es sich überwiegend um refraktäre Verbindungen handelt, spiegelt sich vorallem in den mittleren C/N-Verhältnissen wider. Eine Ausnahme stellte wieder die Station 1 dar. Während im POM die C/N-Verhältnisse mit der Tiefe anstiegen, fielen sie im DOM bis 400 m ab.

Im Vergleich zu den DOC- und DON-Konzentrationen ergab sich für die gesamten gelösten Aminosäuren (TDAA) tendenziell eine Abnahme der Konzentration mit der Tiefe, vorallem in den oberen 100 m. Die höchste TDAA-Konzentration im Oberflächenwasser wurde an Station 3 ermittelt. Diese Station liegt kurz unterhalb der intertropischen Konvergenzzone. Die in diesem Gebiet untersuchten Regenproben wiesen TDAA-Konzentrationen zwischen 150 und 960 nM auf, die etwa 2-3% der TDAA-Konzentration im Oberflächenwasser ausmachten und wahrscheinlich für den hohen TDAA-Wert im Oberflächenwasser für Station 3 verantwortlich ist.

Die Abnahme der TDAA-Konzentration mit der Tiefe wurde vorallem von den CAA (combined amino acids) hervorgerufen. Die mittleren Konzentrationen der CAA zeigten mit zunehmender Tiefe eine kontinuierliche Abnahme, während die der FAA (free amino acids) annähernd konstant blieben. Gebundene Aminosäuren sind in großen Mengen im Phytoplankton und anderen Mikroorganismen enthalten (Wheeler, 1983) und stellen eine

der größten Komponente des DOC und DON dar (Keil und Kirchman, 1991). In mariner Umgebung ist die Proteinzerlegung durch Bakterien ein mit der Zelle assoziierter Prozeß, der aus vier Schritten besteht: 1) Bindung des Proteins an die Zelle, 2) die Bildung von FAA und kleinen Oligopeptiden durch die Hydrolyse der Peptidbindung, 3) Transport dieser Verbindungen durch die cytoplasmatische Membran und 4) Katabolismus der FAA und Oligopeptide (Keil und Kirchman, 1993). Bei einer hohen Konzentration an FAA spielt dieser energieerfordernde Prozeß nur eine untergeordnete Rolle, da FAA und Oligopeptide mit maximal fünf Monomeren ein bevorzugtes Substrat für Bakterien darstellen (Rosenstock und Simon, 1993 und darin enthaltene Literatur; Keil und Kirchman, 1993).

Die Konzentrationen der FAA sind im Atlantischen Ozean mit 71-97 nM im Vergleich zu anderen Gebieten recht hoch. Sie machten im Schnitt 20% der TDAA-Konzentration in der euphotischen Zone aus und 43% in den tieferen Wasserschichten. Azam et al. (1992) fanden im Santa-Monica-Becken (Pazifischer Ozean) FAA-Oberflächenkonzentrationen von 20 nM, und in den polaren Gebieten wurden 45-55 nM im Oberflächenwasser ermittelt, was ca. 10% der Gesamtaminosäurekonzentration entsprach (Lara, persönliche Mitteilung). Aufgrund der recht hohen FAA-Konzentrationen im Atlantik ist die Abnahme der CAA innerhalb der Wassersäule unklar.

Azam und Smith (1991) und Smith et al. (1992) konnten aufzeigen, daß die von Aggregaten freigesetzten Aminosäuren vorwiegend CAA waren. Da die Bakteriedichte am Größten in der Nähe von partikulärem Material ist (Azam und Smith, 1991), könnte man für den Atlantik annehmen, daß erstens die durch die Hydrolyse freigesetzten FAA sofort von Bakterien aufgenommen werden, so daß sich keine Konzentrationsänderungen der FAA in der Wassersäule ergeben, und daß zweitens die größere Freisetzung der CAA aus den Partikeln und die 2-5fach niedrigeren Konzentrationen der FAA die Bakterien "zwingt" hochmolekulare Proteine mit Hilfe der Peptidase zu hydrolysieren, was einen größeren Energieaufwand bedeutet. Gestützt wird diese Annahme durch die Ergebnisse von Rosenstock und Simon (1993) für den Bodensee. Sie untersuchten die Aufnahme von CAA und FAA durch Bakterien und konnten aufzeigen, daß 90% der CAA direkt von Bakterien aufgenommen wurden.

Wie für die PAA zeigten auch die gelösten Aminosäuren Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin, Glycin und Alanin keine Verschiebung ihres relativen Beitrags an der TDAA-, CAA- oder FAA-Gesamtkonzentration mit zunehmender Tiefe. Der Anteil für die jeweilige AA blieb innerhalb der Wassersäule konstant. Im Vergleich zu den PAA machte Glycin mit 40-51% den Hauptteil der TDAA aus. In den CAA lag der Anteil von Glycin noch höher (48-88%), was darauf schließen läßt, daß Glycin eine der wichtigsten

proteinogenen AA im Atlantischen Ozean ist. Für die FAA ergab sich ein leicht erhöhter Anteil an der Aminosäure Serin, was möglicherweise mit den Einträgen durch das Regenwasser in Zusammenhang stehen könnte. Serin war mit 27% die dominierende FAA in den Regenproben.

Die Konzentrationen des gelösten organischen Kohlenstoffs und Stickstoffs, sowie die C/N-Verhältnisse lassen darauf schließen, daß ein erheblicher Teil des DOM resistent gegenüber biologischem Abbau ist. Im Allgemeinen werden die schwer abbaubaren Verbindungen in der Meeresforschung mit Huminstoffen gleichgesetzt, die als letzte, mehr oder weniger inerte Abbauprodukte des organischen Materials betrachtet werden (Skopintsev, 1981). Die Anreicherung von Huminstoffen aus aquatischem DOM wird überwiegend mit Harzen des XAD-Typs durchgeführt. XAD-Harze haben gegenüber anderen Separationsmethoden den Vorteil, daß sie über größere Adsorptionskapazitäten verfügen, höhere Elutionseffizienz aufweisen und weniger chemische Reaktionen mit den zu adsorbierenden Substanzen zeigen (Fu und Pocklington, 1983).

Es hat sich als sinnvoll erwiesen, neben der Anreicherung von DOM über XAD-2 auch eine über eine Kombination der XAD-Harze 7, 4 und 2 vorzunehmen. Während XAD-2 eine höhere Adsorptionskapazität für hochmolekulare Komponenten hat, zeigt XAD-4 gute adsorptive Eigenschaften für kleine Moleküle, wie niedermolekulare Säuren (Aiken et al.; 1979; Pietrzyk und Chu, 1977). XAD-7 hat dagegen gute Adsorptionseigenschaften für Polypeptide und Enzyme (Lara und Thomas, 1994) und zeigt bei der Elution mit 0,1 N NaOH Wiederfindungsraten von 98% (Aiken et al., 1979). Die Wiederfindung für die Styroldivinylbenzolpolymere XAD-2 und -4 liegt mit diesem Elutionsmittel bei 70-75%. Die Reihenfolge der verschiedenen Harze wurde in Anlehnung an die Arbeit von Lara und Thomas (1994) vorgenommen. Sie untersuchten das sorptive Verhalten für gelösten organischen Kohlenstoff in verschiedenen Sequenzen der XAD-Harze 7, 4 und 2.

Es wurde angenommen, daß marine Huminstoffe große Biopolymere darstellen (Ishiwatari, 1992). Untersuchungen von Ogura (1974) und Wheeler (1976) zeigten, daß 43% des DOC ein Molekulargewicht > 30 000 Dalton hatten und daß 19% in der Fraktion größer 100 000 Dalton vorzufinden war. Spätere Ergebnisse widerlegten diesen Befund. Thurman (1985) fand aquatische Huminstoffe mit einem Molekulargewicht kleiner 2000 Dalton und Carlson (1985) gab an, daß der Hauptteil des gelösten organischen Materials in der Fraktion kleiner 1000 Dalton zu finden war. Diese Ergebnisse wurden von Amon und Benner (1994) bestätigt. Sie zeigten auf, daß der größte Teil des DOM aus kleinen Molekülen (< 1000 D) besteht und das diese niedermolekularen Verbindungen resistent gegenüber bakteriellem Abbau sind. Auch die von mir durchgeführte

Molekülgrößenfraktionierung ergab, daß der überwiegende Teil des DOC und DON im niedermolekularem Bereich vorliegt. Mit  $58\pm 18\%$  für DOC und  $50\pm 19\%$  für DON war mehr als die Hälfte des DOM im Molekularbereich  $< 500$  Dalton vorzufinden. Da anzunehmen ist, daß ein großer Teil des im Atlantischen Ozean vorliegenden DOM refraktär und kleiner  $500$  Dalton ist, muß die Natur der Huminstoffe als große Biopolymere (Ishiwatari, 1992) neu überdacht werden.

Obwohl Huminstoffe einen signifikanten Anteil des DON im Ozean ausmachen (Hubberten et al., 1994), gibt es nur wenige Informationen über die mit Huminstoffen assoziierten Aminosäuren. Detaillierte Untersuchungen in diesem Bereich wurden erstmals von Hubberten (1994) für die Arktis und Antarktis gemacht. Der hohe Anteil von Aminosäuren in den Huminstofffraktionen deutete darauf hin, daß die Aminosäuren im Meer Bestandteile schwer abbaubarer Moleküle sind. Für den Atlantischen Ozean sind bisher keine vergleichbaren Untersuchungen gemacht worden. Weiterhin ist dies die erste Untersuchung über freie und gebundene Aminosäuren in mit XAD-Harzen angereicherten Extrakten in marinen Systemen.

Die DON-Konzentrationen nahmen für alle hydrophoben Fraktionen (XAD-2 und XAD-7-4-2) mit zunehmender Tiefe ab. Dies stimmt mit der Tatsache überein, daß labile und inerte Komponenten im Oberflächenwasser parallel auftreten, während in tieferen Schichten die schwer abbaubaren Komponenten überwiegen (Williams und Druffel, 1987). Der Anteil für DON-HbA in XAD-2 und XAD-7-4-2 wies mit 6 bzw. 5% ähnliche Werte auf, während in den HbN-Fraktionen der Anteil am DON für XAD-7-4-2 mit 17% deutlich höher war, als in XAD-2-HbN. Dies könnte damit zusammenhängen, daß es bei der Kombination der Harze zu einer erhöhten Adsorption von kleineren Molekülen durch XAD-4 kam. Eine Korrelation zwischen DON und der Summe des DON für alle hydrophoben Fraktionen wurde nicht gefunden. Dies stimmt mit den Daten von Hubberten (1994) für die polaren Gebiete überein. Sie führte es darauf zurück, daß das DON in humifiziertem Material älter ist, als daß von Algen und Bakterien frisch produzierte.

Die Konzentrationen der TDAA in den HbN-Fraktion (XAD-2 und XAD-7-4-2) waren annähernd konstant mit steigender Tiefe. Es kann demzufolge angenommen werden, daß eine relativ konstante Menge an Aminosäuren, die in den hydrophoben, schwer abbaubaren Substanzen eingebunden sind, homogen in der Wassersäule verteilt sind. Für die TDAA in den HbA-Fraktionen ergab sich dagegen eine Abnahme der Konzentration mit der Tiefe.

Die Konzentrationen der FAA in den HbA-Fractionen waren im Vergleich zu denen im unfraktionierten Seewasser gering. Im Allgemeinen wird angenommen, daß FAA die innerhalb von Minuten bis Stunden von heterotrophen Organismen aufgenommen werden, nicht lange genug existieren, um abiotische Reaktionen einzugehen (Keil und Kirchman, 1994). Im Vergleich zum DON-HbA und TDAA-HbA, in denen die mittlerern Konzentrationen für XAD-2 und XAD-7-4-2 nahezu konstant waren, zeigten sich für die FAA größere Konzentrationen mit der Kombination der Harze. Dies könnte wiederum auf die größere Adsorptionskapazität des XAD-4-Harzes für kleinere Moleküle zurückzuführen sein. Diese größere Adsorptionskapazität für FAA würde aber auch bedeuten, daß nicht humifizierte organische Substanzen auf der Harzkombination adsorbieren.

Das gleiche Ergebnis spiegelt sich in den Konzentrationen der FAA in den HbN-Fractionen wider. Mit dem mittleren Wert von 65 nM für XAD-2 und sogar 169 nM für XAD-7-4-2 übertrafen sie im letzteren Fall sogar die FAA-Konzentrationen des unfraktionierten Seewassers. Für die HbN-Fraktion, die mit XAD-2 gewonnen wurde, könnte man noch spekulieren, daß ein großer Teil der freien Aminosäuren in der Wassersäule z.B. durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den Huminstoffen assoziiert ist. Ich nehme jedoch für beide Fälle an, daß es zu einer Adsorption von nicht humifizierten Verbindungen, wie es auch von Fu und Pocklington (1983), Stuermer (1977) und Mantoura und Riley (1975) gefunden wurde, kam. Dies würde auch mit der Tatsache übereinstimmen, daß FAA normalerweise nicht mit Huminstoffen assoziiert sind (Keil und Kirchman, 1994). Damit stellt sich natürlich auch wieder die Frage, inwieweit die mit Methanol eluierte Fraktion (HbN) dem Begriff Huminstofffraktion gerecht wird. Nach Aiken et al. (1979) und Mantoura und Riley (1975) ist Methonal nicht für die Elution der Huminstoffe geeignet, bedingt durch die geringe Löslichkeit der Huminstoffe in Methanol.

Die CAA in den HbA-Fractionen zeigten für XAD-2 und XAD-7-4-2 nur geringe mittlere Konzentrationen. In den HbN-Fractionen ergaben sich dagegen höhere Werte. Die mittlere Konzentration für XAD-2-HbN lag bei 111 nM und für XAD-7-4-2-HbN bei 220 nM. Keil und Kirchman (1994) untersuchten in Laborexperimenten die abiotische Bildung von refraktären Proteinen aus labilen Proteinen. Es zeigte sich, daß "alternde" Proteine langsamer durch heterotrophe Organismen genutzt werden konnten, als "junge" Proteine. Sie schlossen daraus, daß eine abiotische Reaktion von labilen Substanzen in weniger labile Komponenten möglich ist. Eine Erklärung wäre, daß Proteine mit anderem DOM "locker" assoziieren und dadurch ihr Abbau verhindert wird. Keil und Kirchman (1993) fanden heraus, daß Protein-Zucker Komplexe langsamer abgebaut werden als Proteine oder Zucker allein. Da Kohlenhydrate eine Hauptkomponente des DOM-Pools

sind, kann man vermuten, daß CAA eine wichtige Rolle bei der Bildung von "altem" DOM spielen, indem der Aminosäurestickstoff mit Kohlenhydraten reagiert.

Im Vergleich zum unfraktionierten Seewasser, wo Glycin mit 40-51% in den TDAA die dominierende Aminosäure war und mit zunehmender Tiefe keine Veränderungen zeigte, konnte in den hydrophoben Fraktionen (XAD-2) eine Zunahme des relativen Anteils von Gly mit der Tiefe beobachtet werden. Der relative Beitrag von Glycin in den tieferen Wasserschichten war vergleichbar mit denen von Hubberten et al. (1995). In den HbA- und HbN-Fraktionen der XAD-7-4-2 Eluate zeigte Glycin dagegen keine Anreicherung mit der Tiefe. Die FAA in den hydrophoben Fraktionen waren an Glycin angereichert. Für XAD-2 ergab sich ein Anteil für Glycin von 56 % (HbA) und 46% (HbN), der sich bei der Kombination der Harze auf 67% (HbA) und 53% (HbN) erhöhte.

Insgesamt gesehen waren die Konzentrationen von DON und TDAA in den hydrophoben Fraktionen im Atlantischen Ozean niedriger als die der Arktis und Antarktis, obwohl die mittleren DON und TDAA-Konzentrationen des unfraktionierten Seewassers in allen Gebieten ähnliche Werte aufwiesen. Eine Erklärung wäre die photochemische Fragmentierung von biologisch refraktärem DOM, die zur Bildung von biologisch labilen LMW-Verbindungen führt (Kieber et al., 1989 und Mopper et al., 1991).

### 6.2.1 Eintrag von DOM durch Naßdeposition in den Atlantik

Die atmosphärische Deposition von organischem Material in die Oberflächenwasser der Ozeane könnte einen Transport von biologisch nutzbaren Komponenten repräsentieren, der ein wichtiger Fluß in den biogeochemischen Kreisläufen darstellt. Für das Verständnis des Stickstoff- und Kohlenstoffkreislaufs ist es wichtig, alle Quellen des DOM zu untersuchen, zu denen, neben den marinen, terrestrischen und anthropogenen Quellen auch die atmosphärische Deposition gehört. Frühere Untersuchungen von organischem Material im Regenwasser beschäftigten sich mit dem Eintrag von gelöstem organischem Stickstoff und Aminosäuren (Fonselius, 1954; Muncak, 1960). Aber erst Mopper und Zika (1987) versuchten die chemische Zusammensetzung dieses DON zu bestimmen. Sie untersuchten FAA und primäre Amine in Niederschlägen in der Saragossa See.

Die DOC- und DON-Konzentrationen der verschiedenen Regenproben waren sehr heterogen und lagen für DOC zwischen 37 und 446  $\mu\text{M C}$  und für DON zwischen 0,3 und 70  $\mu\text{M N}$ . Für beide Parameter ergaben sich sehr hohe Konzentrationen in der ITCZ und in der südlichen Hemisphäre, während in der nördlichen kaum DON vorzufinden war. Das könnte bedeuten, daß die Verteilung von organischem Kohlenstoff, im

Vergleich zum Stickstoff, in der Atmosphäre über dem Atlantischen Ozean relativ homogen verteilt ist, wenn keine anthropogenen Einträge vorhanden sind. Anthropogene Einflüsse in der Atmosphäre konnten aber einerseits durch den Vergleich der DOC- mit den Blei-Konzentrationen in den untersuchten Regenwasserproben (Kriews, unveröffentlichte Daten) und andererseits durch die Berechnung der Anreicherungsfaktoren gegenüber der Erdkruste und dem Meerwasser nachgewiesen werden. Die Berechnung der Anreicherungsfaktoren ergaben in allen Fällen Werte größer 10, was auf anthropogenen und/oder kontinentalen Einfluß schließen läßt. Da die Berechnung der Anreicherungsfaktoren für gelöste organische Materie auf sehr stark vereinfachten Annahmen beruht, ist der Vergleich von DOC mit dem anthropogenem Tracer Blei sinnvoller. Es zeigte sich, daß die sehr hohen DOC-Konzentrationen (208-446  $\mu\text{M C}$ ) mit erhöhten Blei-Werten einhergingen.

Wie für die DOC- und DON-Werte ergaben sich auch für die gelösten Aminosäuren sehr unterschiedliche Konzentrationen. Auffallend waren die relativ hohen Werte der FAA, die 33 bis 79% der Gesamtaminosäurekonzentration ausmachten. Eine Anreicherung von FAA in marinen Regenfällen wurde auch von Mopper und Zika (1987) gefunden. Im Gegensatz dazu ergaben Untersuchungen von Likens et al. (1983), daß in unfiltrierten terrestrischen Regenproben die CAA dominierten (10-40 mal höheren Konzentrationen der CAA, als FAA). Eine mögliche Erklärung für diese Ergebnisse wurde von Mopper und Zika (1987) vorgeschlagen: Terrigenes proteinhaltiges Material (z.B. Pflanzenfragmente, Bakterien, Sporen und Pollen) wird an Land mit Staubpartikeln assoziiert und zum Ozean transportiert. Während des Transportes wird das terrigene Material, aufgrund der "rauh" chemischen Oberfläche der Aerosole hydrolysiert. Die Hydrolyseprodukte wären freie Aminosäuren, primäre Amine und Ammonium. Gestützt wird diese These durch die Untersuchungen von Spitzzy (1990). Er führte eine Größenfraktionierung von Aerosolen durch und stellte fest, daß die kleineren Aerosolpartikel ( $< 0,5 \mu\text{m}$ ) an Aminosäuren angereichert waren. Auch die Messungen des Isotopenverhältnisses für Kohlenstoff an Aerosolen haben ergeben, daß die kleineren Partikel als Träger von terrestrischen organischen Material anzusehen sind, während die groben Partikel ( $> 0,5 \mu\text{m}$ ) Träger für marines Material darstellen (Cachier et al., 1986). Auch für den Atlantischen Ozean ist ein solcher Transportmechanismus von terrigenem organischen Material zum Ozean denkbar, da Trajektorienberechnungen (Kriews, unveröffentlichte Daten) sowie der durch die Anreicherungsfaktoren berechnete kontinentale und/oder anthropogene Einfluß einen Luftmassentransport zum Ozean aufzeigte.

Der Nettotransport von biologisch nutzbaren, stickstoffhaltigen organischen Verbindungen stellt einen wichtigen Aspekt in Bezug auf den globalen Stickstoffkreislauf

dar. Die jährlichen Einträge von DOM durch Naßdeposition zeigten insbesondere für die AA relativ hohe Werte. Da der Atlantischen Ozean zu den weniger produktiven Gebieten gehört und seine Deckschicht an Nährstoffen und DOM verarmt ist, könnte dieser Eintrag von gelöstem organischem Material aus der Atmosphäre wichtig für die oberflächennahe Produktion sein.

## 7. Literaturverzeichnis

- Aiken, R.G., Thurman, E.M., Malcolm, R.L., 1979. Comparison of XAD macroporous resins for the concentration of fulvic acid from aqueous solution. *Anal. Chem.* 51: 1799-1803.
- Aiken, R.G., 1984. Evaluation of ultrafiltration for determining molecular weight of fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.* 18: 978-981.
- Aiken, R.G., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P., 1985. An introduction to humic substances in soil, sediment and water. In *Humic substances in soil, sediment and water*. Wiley-Interscience.
- Alber, M., Valiela, I., 1994. Biochemical composition of organic aggregates produced from marine macrophyte-derived dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 39: 717-723.
- Allredge, A.L., Silver, M.W., 1988. Characteristics, dynamics and significance of marine snow. *Progress in Oceanography* 20: 41-82.
- Allredge, A.L., Gotschalk, C.C., 1990. The relative contribution of marine snow of different origins to biological processes in coastal waters. *Cont. Shelf Res.* 10: 41-58.
- Amon, R.M.W., Benner, R., 1994. Rapid cycling of high-molecular-weight dissolved organic matter in the ocean. *Nature* 369: 549-551.
- Amstrong, F.A.J., Williams, P.M., Strickland, J.D.H., 1966. Photo-oxidation of organic matter in sea water by ultraviolet radiation, analytical and other applications. *Nature* 211: 481-483.
- Amstrong, F.A.J., Stearns, C.R., Strickland, J.D.H., 1967. The measurement of upwelling and subsequent biological processes by means of a Technicon Autoanalyzer and associated equipment. *Deep Sea-Res.* 14: 381-389.

- Azam, F., Smith, D.C., 1991. Bacterial influence on the variability in the ocean's biogeochemical state: A mechanistic view. NATO ASI Series G27: 213-236.
- Azam, F., Smith, D.C., Carlucci, A.F., 1992. Bacterial transformation of organic matter in the Southern California Bight. Prog. Oceanog. 30: 151-166.
- Bätje, M., Michaelis, H., 1986. *Phaeocystis pouchetii* blooms in the East Frisian coastal waters (German Bight, North Sea). Mar. Biol. 93: 21-27.
- Benner, R., Pakulski, J.D., McCarthy, M., Hedges, J.I., Hatcher, P.G., 1992. Bulk chemical characteristics of dissolved organic matter in the ocean. Science 255: 1561-1564.
- Benner, R., Strom, M., 1993. A critical evaluation of the blank associated with DOC measurements by high-temperature catalytic oxidation. Mar. Chem. 41: 153-160.
- Benner, R., von Bodungen, B., Farrington, J., Hedges, J., Lee, C., Mantoura, F., Suzuki, Y., Williams, P.M., 1993. Measurement of dissolved organic carbon and nitrogen in natural waters: Workshop report. Mar. Chem. 41: 5-10.
- Benner, R., Biddanda, B., Black, B., 1996. Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen isotopic compositions of marine organic matter isolated by tangential-flow ultrafiltration. Mar. Chem. Im Druck.
- Bishop, J.K.B., Ketten, D.R., Edmond, J.M., 1987. The chemistry, biology, and vertical flux of oceanic particulate matter from the upper 400 m of the Cape Basin in the southeast Atlantic. Deep-Sea Res. 25: 1121-1162.
- Cachier, H., Buat-Menard, P., Fontugne, M., Chesselet, R., 1986. Long-range transport of continentally-derived particulate carbon in the marine atmosphere: Evidence from stable carbon isotope studies. Tellus 38B: 161-177.
- Carlson, D.J., 1985. Molecular weight distribution of dissolved organic materials in seawater determined by ultrafiltration: A re-examination. Mar. Chem. 16: 155-171.

- Cauwet, G., 1984. Automatic determination of dissolved organic carbon in sea water in the sub-ppm range. *Mar. Chem.* 14: 297-306.
- Cauwet, G., 1994. HTO method for dissolved organic carbon analysis in seawater: Influence of catalyst on blank estimation. *Mar. Chem.* 47: 55-64.
- Cho, B.C., Azam, F., 1988. Major role of bacteria in biogeochemical fluxes in the ocean's interior. *Nature* 332: 441-443.
- Chopin-Montegut, C., Chopin-Montegut, G., 1982. Stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus in marine particulate matter. *Deep-Sea Res.* 30: 31-46.
- Cowie, L.G., Hedges, J.I., 1992. Sources and reactivities of amino acids in a coastal marine environment. *Limnol. Oceanogr.* 37: 703-724.
- Decho, A.W., 1990. Microbial exopolymer secretions in ocean environments: Their role(s) in food webs and marine processes. *Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev.* 28: 73-153.
- Dietrich, G., Kalle, K., Krauss, W., Siedler, G., 1975. *Allgemeine Meereskunde*. 3., neubearbeitete Auflage, Gebrüder Borntraeger, Berlin Stuttgart 222 ff.
- Duce, R.A., Hoffman, G.L., Ray, B.J., Fletscher, I.S., Wallace, G.T., Fasching, J.L., Piotrowicz, S.R., Walsh, P.R., Hoffman, E.J., Miller, J.M., Heffter, J.L., 1976. Trace Metals in the marine atmosphere: Sources and fluxes. In: *Marine Pollution Transfer*, Windom, H.L. and Duce, R.A. (eds.), Lexington Books, Massachusetts.
- Eadie, B.J., Jeffrey, L.M., 1973.  $\delta^{13}\text{C}$  analyses of oceanic particulate matter. *Mar. Chem.* 1: 199-209.
- Eadie, B.J., Jeffrey, L.M., Sackett, W.M., 1978. Some observations on the stable carbon isotope composition of dissolved and particulate organic carbon in the marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 42: 1265-1269.
- Eberlein, K., Leal, M.T., Hammer, K.D., Hickel, W., 1985. Dissolved organic substances during a *Phaeocystis pouchetii* bloom in the German Bight (North Sea). *Mar. Biol.* 89: 311-316.

- Eberlein, K., Kattner, G., 1987. Automatic method for the determination of orthophosphate and total dissolved phosphorus in the marine environment. *Fresenius Z. anal. Chem.* 326: 354-357.
- Erhardt, M., 1969. A new method for the automatic measurement of dissolved organic carbon in sea water. *Deep-Sea Res.* 16: 393-397.
- Fonselius, S., 1954. Amino acids in rain water. *Tellus* 7: 90.
- Fowler, S.W., Knauer, G.A., 1986. Role of large particles in the transport of elements and organic compounds through the oceanic water column. *Prog. Oceanogr.* 16: 147-194.
- Fu, T., Pocklington, R., 1983. Quantitative adsorption of organic matter from seawater on solid matrices. *Mar. Chem.* 13: 255-264.
- Goldman, J.C., Caron, D.C., 1985. Experimental studies on an omnivorous microflagellate: Implications for grazing and nutrient regeneration in the marine microbial food chain. *Deep-Sea Res.* 32: 899-915.
- Gordon, D.C., 1970. A microscopic study of organic particles in the North Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.* 17: 175-185.
- Grossart, H-P., Simon, M., 1993. Limnetic macroscopic organic aggregates (lake snow): Occurrence, characteristics, and microbial dynamics in Lake Constance. *Limnol. Oceanogr.* 38: 532-546.
- Harvey, R.H., Boran, D.A., Chesal, L.A., Tokar, F.M., 1983. The structure of marine fulvic and humic acids. *Mar. Chem.* 12: 119-132.
- Heckey, R.E., Mopper, K., Kilham, P., Degens, E.T., 1973. The amino acid and sugar composition of Diatom cell-walls. *Mar. Biol.* 19: 323-331.
- Hedges, J.I., Hare, P.E., 1987. Amino acid adsorption by clay minerals in distilled water. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 51: 255-259.
- Hubberten, U., 1994. Aminosäuren und Huminstoffe im Stickstoffkreislauf polarer Meere. *Ber. Polarforsch.* 153.

- Hubberten, U., Lara, R.J., Kattner, G., 1995. Refractory organic compounds in polar waters: Relationship between humic substances and amino acids in the Arctic and Antarctic. *J. Mar. Res.* 53: 137-149.
- Ishiwatari, R., 1992. Macromolecular material (humic substances) in the water column and sediments. *Mar. Chem.* 39: 151-166.
- Ittekkot, V., Martins, O., Seifert, R., 1983. Nitrogenous organic matter transported by the major world rivers. *Scope/Unep Sonderband* 55: 119-127.
- Jackson, G.A., 1995. TEP and coagulation during a mesocosm experiment. *Deep-Sea Res.* 42: 215-222.
- Jeffrey, A.W.A., Pflaum, R.C., Brooks, J.M., Sackett, W.M., 1983. Vertical trends in particulate organic carbon  $^{13}\text{C}$ : $^{12}\text{C}$  ratios in the upper water column. *Deep-Sea Res.* 30: 997-983.
- Karl, D.M., Knauer, G.A., Martin, J.H., 1988. Downward flux of particulate organic matter in the ocean; a particle decomposition paradox. *Nature* 332: 438-441.
- Kawakita, M., Kajihara, M., 1990. Effects of static stability and the C/N ratio on aggregation processes of oceanic particles. *J. Oceanogr. Soc. Japan* 46: 1-8.
- Keil, R.G., Kirchman, D.L., 1991. Dissolved combined amino acids in marine waters as determined by a vapor-phase hydrolysis method. *Mar. Chem.* 33: 243-259.
- Keil, R.G., Kirchman, D.L., 1993. Dissolved combined amino acids: Chemical form and utilization by marine bacteria. *Limnol. Oceanogr.* 38: 1256-1270.
- Keil, R.G., Kirchman, D.L., 1994. Abiotic transformation of labile protein to refractory protein in sea water. *Mar. Chem.* 45: 187-196.
- Kieber, D.J., McDaniel, J., Mopper, K., 1989. Photochemical source of biological substrates in sea water: Implications for carbon cycling. *Nature* 341: 637-639.
- Kirchman, D.L., Suzuki, Y., Garside, C., Ducklow, H.W., 1991. High turnover rates of dissolved organic carbon during a spring phytoplankton bloom. *Nature* 352: 612-614.

- Kiørboe, T., Hansen, J.L.S., 1993. Phytoplankton aggregate formation: Observation of patterns and mechanisms of cell sticking and the significance of exopolymeric material. *J. Plankt. Res.* 15: 993-1018.
- Koroleff, F., 1969. Direct determination of ammonia in natural waters as indophenol blue. *Count. Meet. Int. Coun. Explor. Sea C. M.-ICES* 9.
- Koroleff, F., 1977. Simultaneous persulphate oxidation of phosphorous and nitrogen compounds in water. In: Grasshoff, K., Kremling, K., Erhardt, M., Osterroth, C. *Report Baltic Intercal. Workshop, Annex. Compiler Kiel:* 29-31.
- Koroleff, F., 1983. Total and organic nitrogen. In: Grasshoff, K., Erhardt, M., Kremling, K. *Method of seawater analysis.* Verlag Chemie, Weinheim: 162-173.
- Kriews, M., Giese, H., Schrems, O., 1996. Bestimmung von Schwermetallen in Schnee und Eis der Arktis. *CAS, B. Welz (Hrsg.):* 521-529.
- Lancelot, C., Billen, G., Sournia, A., Weisse, T., Colijn, F., Veldhuis, M., Davies, A., Wassmann, P., 1987. *Phaeocystis* blooms and nutrient enrichment in the continental coastal zone of the North Sea. *Ambio* 16: 38-46.
- Lancelot, C., Mathot, S., 1985. Biochemical fractionation of primary production by phytoplankton in Belgian coastal waters during short- and long-term incubation with <sup>14</sup>C-bicarbonat. II *Phaeocystis pouchetii* colonial population. *Mar. Biol.* 86: 227-232.
- Lara, R.J., Thomas, D.N., 1994. Isolation of marine dissolved organic matter: Evaluation of sequential combinations of XAD resins 2, 4, and 7. *Anal. Chem.* 66: 2417-2419.
- Lara, R.J., Thomas, D.N., 1995. Formation of recalcitrant organic matter: humification dynamics of algal derived dissolved organic carbon and its hydrophobic fractions. *Mar. Chem.* 51: 193-199.
- Lee, C., Cronin, C., 1984. Particulate amino acids in the sea: Effects of primary productivity and biological decomposition. *J. Mar. Res.* 42: 1075-1097.
- Lee, C., Heinrichs, S.M., 1993. How the nature of dissolved organic matter might affect the analysis of dissolved organic carbon. *Mar. Chem.* 41: 105-120.

- Liebezeit, G., Bölter, M., 1986. Distribution of particulate amino acids in the Brainsfield Strait. *Polar Biol.* 5: 199-206.
- Leppard, G.G., Massalski, A., Lean, D.R.S., 1977. Electron-opaque microscopic fibrils in lakes: Their demonstration, their biological derivation and their potential significance in the redistribution of cations. *Protoplasma* 92: 289-309.
- Leppard, G.G., Burnison, B.K., Buffle, J., 1990. Transmission electron microscopy of natural organic matter of surface waters. *Analytica Chimica Acta.* 232: 107-121.
- Libes, S. M., 1992. An introduction to marine biogeochemistry. Wiley and sons, Inc.
- Likens, G.E., Edgerton, E.S., Galloway, J.N., 1983. The composition and deposition of organic carbon in precipitation. *Tellus* 35B: 16-24.
- Lochte, K., 1991. Protozoa as makers and breakers of marine aggregates. In: Protozoa and their role in marine processes. Edit by P.C. Reid et al., Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 327-346.
- MacKinnon, M.D., 1978. A dry oxidation method for the analysis of the TOC in sea water. *Mar. Chem.* 7: 17-37.
- Malej, A., Harris, R.P., 1993. Inhibition of copepod grazing by diatom exudates: A factor in the development of mucus aggregates?. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 96: 33-42.
- Mantoura, R.F.C., Riley, D.J., 1975. The analytical concentration of humic substances from natural waters. *Anal. Chim. Acta.* 76: 97-106.
- Mason, B., Moore, C.B., 1985. Grundzüge der Geochemie. Ferdinand Enke Publishers Stuttgart: 46-47.
- McCave, I.N., 1984. Size spectra and aggregation of suspended particles in the deep ocean. *Deep-Sea Res.* 31: 329-352.
- Menzel, D.W., Vaccaro, R.F., 1964. The measurements of dissolved organic carbon and particulate carbon in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 9: 138-142.

- Moore, B., Bolin, B., 1986/87. The oceans, carbon dioxide and global climate change. *Oceanus* 29: 9-15.
- Mopper, K., Lindroth, P., 1982. Diel and depth variations in dissolved free amino acids and ammonium in the Baltic Sea determined by shipboard HPLC analysis. *Limnol. Oceanogr.* 27: 336-347.
- Mopper, K., Zika, R.G., 1987. Free amino acids in marine rain: Evidence for oxidation and potential role in nitrogen cycling. *Nature* 325: 246-249.
- Mopper, K., Zhou, X., Kieber, R.J., Kieber, D.J., Sikorski, R.J., Jones, R.D., 1991. Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle. *Nature* 353: 60-62.
- Müller-Niklas, G., Schuster, S., Kaltenböck, E., Herndl, G.J., 1994. Organic content and bacterial metabolism in amorphous aggregations of the northern Adriatic Sea. *Limnol. Oceanogr.* 39: 58-68.
- Munczak, F., 1960. On the appearance of ninhydrin-positive substances in the atmosphere. *Tellus* 12: 282.
- Nagata, T., Kirchman, D.L., 1991. Release of dissolved free and combined amino acids by bacterivorous marine flagellates. *Limnol. Oceanogr.* 36: 433-443.
- Ogura, N., 1974. Molecular weight fractionation of dissolved organic matter in coastal seawater by ultrafiltration. *Mar. Biol.* 24: 305-312.
- Ogura, N., 1977. High molecular weight organic compounds in seawater. *Mar. Chem.* 5: 535-549.
- Ott, J., 1988. *Meereskunde*. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart.
- Parson, T.R., Takahashi, M., Hardgrave, B., 1977. *Biological oceanographic processes*. Pergamon Press, Oxford: 332 pp.
- Passow, U., Alldredge, A.L., Logan, B.E., 1994. The role of particulate carbohydrate exudates in the flocculation of diatom blooms. *Deep Sea-Res.* 41: 335-357.

- Passow, U., Wassmann, P., 1994. On the trophic fate of *Phaeocystis pouchetii* (Hariot): IV. The formation of marine snow by *P. pouchetii*. Mar. Ecol. Prog. Ser. 104: 153-161.
- Pietrzyk, D.J., Chu, C.H., 1977. Amberlit XAD copolymers in reversed phase gravity flow and high pressure liquid chromatography. Anal. Chem. 49: 757-764.
- Poulet, S.A., Williams, R., Conway, D.V.P., Videau, C., 1991. Co-occurrence of copepods and dissolved free amino acids in shelf sea waters. Mar. Biol. 108: 373-385.
- Rau, G.H., Teyssir, J.-L., Rassoulzadegan, F., Fowler, S.W., 1990.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  variations among size-fractionated marine particles: Implications for their origin and trophic relationships. Mar. Ecol. Prog. Ser. 59: 33-38.
- Riebesell, U., 1991. Particle aggregation during a diatom bloom. I. Physical aspects. Mar. Ecol. Prog. Ser. 69: 273-280.
- Riebesell, U., 1991. Particle aggregation during a diatom bloom. II. Biological aspects. Mar. Ecol. Prog. Ser. 69: 281-291.
- Riebesell, U., 1993. Aggregation of *Phaeocystis* during phytoplankton spring blooms in the southern North Sea. Mar. Ecol. Prog. Ser. 96: 281-289.
- Riebesell, U., Reigstad, M., Wassmann, P., Noji, T., Passow, U., 1995. On the trophic fate of *Phaeocystis pouchetii* (Hariot): VI. Significance of the trophic fate of *Phaeocystis*-derived mucus for vertical flux. Neth. J. Sea Res. 33: 193-203.
- Riley, G.A., 1963. Organic aggregates in seawater and the dynamics of their formation and utilization. Limnol. Oceanogr. 8: 372-381.
- Robertson, K.J., Williams, P.M., Bada, J.L., 1987. Acid hydrolysis of dissolved combined amino acids in seawater: A precautionary note. Limnol. Oceanogr. 32: 996-997.
- Rosenstock, B., Simon, M., 1993. Use of dissolved combined and free amino acids by planktonic bacteria in Lake Constance. Limnol. Oceanogr. 38: 1521-1531.

- Rousseau, V., Mathot, S., Lancelot, C., 1990. Carbon biomass of *Phaeocystis* sp. from microscopic observations. Mar. Biol. 107: 305-414.
- Rousseau, V., Vaulot, D., Casotti, R., Cariou, V., Lenz, J., Gunkel, J., Baumann, M., 1994. The life cycle of *Phaeocystis* (Prymnesiophyceae): Evidence and hypotheses. J. Mar. Syst. 5: 23-29.
- Sargent, J.R., Falk-Petersen, S., 1989. the lipid biochemistry of *Calanus* . Proc. 3rd Int. Conf. Copepoda. Hydrobiologia 167/168: 101-114.
- Skopintsev, B.A., 1981. Decomposition of organic matter of plankton, humification and hydrolysis. In: Dawson, E.K., Duursma, R., Marine organic chemistry Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York: 125-177.
- Skoog, A., 1995. Organic carbon and humic substances in the marine environment. PhD-Theses.
- Sieburth, J.M., 1961. Acrylic acid, an "antibiotic" principle in *Phaeocystis* blooms in Antarctic waters. Science 132: 676-677.
- Sievert, S., 1996. Bakterieller Abbau der von *Phaeocystis* sp. produzierten partikulären und gelösten Kohlenhydrate. Diplomarbeit, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven.
- Siezen, R.J., Mague, T.H., 1987. Amino acids in suspended particulate matter from oceanic and coastal waters of the Pacific. Mar. Chem. 6: 215-231.
- Simon, M., Alldrege, A.L., Azam, F., 1990. Bacterial carbon dynamics on marine snow. Mar. Ecol. Prog. Ser. 65: 205-211.
- Simon, M., Rosenstock, B., 1992. Carbon and nitrogen sources of planktonic bacteria in Lake Constance studied by the composition and isotope dilution of intracellular amino acid. Limnol. Oceanogr. 37: 1496-1511.
- Smetacek, V.S., 1985. Role of sinking in diatom life-history cycles: Ecological, evolutionary and geological significance. Mar. Biol. 84: 239-251.

- Smith, D.C., Simon, M., Alldrege, A.L., Azam, F., 1992. Intense hydrolytic enzyme activity on marine aggregates and implications for rapid particle dissolution. *Nature* 359: 139-142.
- Spitzzy, A., 1990. Amino acids in marine aerosol and rain. In: Ittekkot, V., Kempe, S., Michaelis, W., Spitzzy, A. (eds.), *Facets of modern biogeochemistry*. Springer-Verlag: 313-317.
- Stuermer, D.H., Harvey, G.R., 1977. The isolation of humic substances and alcohol-soluble organic matter from seawater. *Deep-Sea Res.* 24: 303-309.
- Sugimura, Y., Suzuki, Y., 1988. A high temperature catalytic oxidation method of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of liquid samples. *Mar. Chem.* 24: 105-131.
- Thingstad, F., Billen, G., 1994. Microbial degradation of *Phaeocystis* material in the water column. *J. Mar. Sys.* 5: 55-65.
- Thomas, C., Cauwet, G., Minster, J.-F., 1995. Dissolved organic carbon in the equatorial Atlantic Ocean. *Mar. Chem.* 49: 155-169.
- Thurman, E.M., 1985. Organic geochemistry of natural waters. In: *Aquatic humic substances*. Junk, Dordrecht: 273-361.
- Tipping, E., Hurley, M.A., 1992. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 56: 3622-3641.
- Toth, D.J., Lerman, A., 1977. Organic matter reactivity and sedimentation rates in the ocean. *Am. J. Sci.* 277: 465-485.
- Turley, C.M., Lochte, K., 1990. Microbial response to the output of fresh detritus to the deep-sea bed. *Palaeography, Palaeoclimatology, Palaeocology (Global and Planetary Change Section)* 89: 3-23.

- Turley, C.M., Mackie, P.J., 1994. Biogeochemical significance of attached and free-living bacteria and the flux of particles in the NE Atlantic Ocean. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 115: 191-203.
- Tschernia, P., 1980. Descriptive regional oceanography. Pergamon Press New York: 1-253.
- Veldhuis, M.J.W., Colijn, F., Admiraal, W., 1991. Phosphat utilization in *Phaeocystis pouchetii* (Haptophyceae). *P.S.Z.N.I. Mar. Ecol.* 12: 53-62.
- Verity, P.G., Villareal, T.A., Smayda, T.J., 1988. Ecological investigations of blooms of colonial *Phaeocystis pouchetii* -I. Abundance, biochemical composition, and metabolic rates. *J. Plankt. Res.* 10: 219-248.
- Volk, T., Hoffert, M.I., 1985. Ocean carbon pump: Analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmosphere CO<sub>2</sub> changes. In: Sundquist, E.T., Broecker, W.S. (Ed.), 1985. The carbon cycle and atmospheric CO<sub>2</sub>: Natural variations archean to present. *Geophysical Monograph* 32: 99-110.
- Wassmann, P., Vernet, M., Mitchell, B.G., Rey, F., 1990. Mass sedimentation of *Phaeocystis pouchetii* in the Barents Sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 66: 183-195.
- Wassmann, P., 1994. Significance of sedimentation for the termination of *Phaeocystis* blooms. In: C. Lancelot und P. Wassmann, *Ecology of Phaeocystis dominated ecosystems*. *J. Mar. Syst.* 5: 81-100.
- Weisse, T., Tande, K., Verity, P., Hansen, F., Gieskes, W., 1994. The trophic significance of *Phaeocystis* blooms. *J. Mar. Sys.* 5: 67-79.
- Wheeler, R.J., 1976. Fractionation by molecular weight of organic substances in Georgia coastal water. *Limnol. Oceanogr.* 21: 846-852.
- Wheeler, P.A., 1983. Phytoplankton nitrogen metabolism. In: Carpenter, J., Capone, D. (eds.), *Nitrogen in the marine environment*. Academic. 309-346.
- Williams, P.M., Druffel, E.R.M., 1987. Radiocarbon in dissolved organic matter in the central North Pacific Ocean. *Nature* 330: 246-248.

Wolf-Gladrow, D., 1994. The Ocean as part of the global carbon cycle. Environ. Sci. & Pollut. Res. 1 (2): 99-106.

