

**D-Aminosäuren als Tracer für biogeochemische  
Prozesse im Fluß-Schelf-Ozean-System der Arktis**

**D-Amino acids as tracers for biogeochemical  
processes in the river-shelf-ocean-system of the  
Arctic**

---

**Hans Peter Fitznar**

**Ber. Polarforsch. 334 (1999)  
ISSN 0176 - 5027**

Hans Peter Fitznar  
Alfred-Wegener-Institut für Polar und Meeresforschung  
Sektion Biologie II - Chemie  
Am Handelshafen 12  
D - 27570 Bremerhaven  
hfitznar@awi-bremerhaven.de

Die vorliegende Arbeit ist die inhaltlich unveränderte Fassung einer Dissertation, die im Juni 1999 dem Fachbereich 2 (Biologie/Chemie) der Universität Bremen vorgelegt wurde.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	III
<b>Summary</b>	VI
<b>Verzeichnis der Abkürzungen</b>	IX
<b>1 Einleitung</b>	1
1.1 Fragestellung	2
1.2 Die Biogeochemie der Aminosäuren	4
1.2.1 Die Grundlagen: Aminosäuren, Peptide und Proteine	4
1.2.2 Chiralität und Biochemie	5
1.2.3 Vorkommen der D-Aminosäuren	7
1.2.3.1 Abiotische Razemisierung	7
1.2.3.2 Abiotische Abbaureaktionen	8
1.2.3.3 D-Aminosäuren in der bakteriellen Zellwand	9
1.2.3.4 Weitere Quellen für D-Aminosäuren	11
1.2.4 Aminosäuren in limnischen und marinen Gewässern	11
1.3 Die Hydrographie des Arktischen Ozeans	13
<b>2 Material und Methoden</b>	19
2.1 Untersuchungsgebiete	19
2.2 Probennahme und Lagerung	20
2.3 Bestimmung von DIN	21
2.4 Bestimmung von DON	21
2.5 Hydrolyse der gebundenen Aminosäuren	21
2.6 Aminosäureanalytik	22
2.6.1 Geräte und Analysenbedingungen	22
2.6.2 Eichung und Konzentrationsberechnung	23
<b>3 Methodische Untersuchungen</b>	25
3.1 Chromatographie	25
3.2 Chirale Derivatisierungsreagenzien	26
3.3 Vorsäulenderivatisierung mit OPA-IBC	28
3.3.1 Optimierung der Trennung	28
3.3.2 Optimierung der Derivatisierungsreaktion	30
3.3.3 Optimierung der Detektion	35
3.4 Hydrolyse der gebundenen Aminosäuren	37
3.4.1 Quantitative Bestimmung	37
3.4.2 Racemisierung während der Hydrolyse	40
<b>4 Ergebnisse</b>	41
4.1 Charakterisierung des Probengebiets	41
4.1.1 Temperatur und Eisbedeckung	41
4.1.2 Salzgehalt	43
4.2 Anorganischer Stickstoff	44
4.3 Gelöster und partikulärer organischer Stickstoff	45
4.4 Das C/N-Verhältnis in den einzelnen Regionen	48
4.5 Aminosäuren	50
4.5.1 Konzentration der Aminosäuren in Fluß- und Seewasser	50
4.5.2 Vergleich des Aminosäuremusters der verschiedenen Gebiete	52
4.5.2.1 Gelöstes Material	52
4.5.2.2 Partikuläres Material	54
4.5.3 Beitrag der D-Aminosäuren	56
4.5.3.1 Gelöstes Material	56
4.5.3.2 Partikuläres Material	57

## Inhaltsverzeichnis

4.5.4 Einfluß der Vegetation auf das Aminosäuremuster der Flüsse	58
4.5.5 Anteil der Aminosäuren am DON	60
4.5.6 Beitrag von proteinogenem Material und Peptidoglycan zum DON und PON	62
<b>5 Diskussion</b>	<b>65</b>
5.1 Herkunft der D-Aminosäuren	65
5.1.1 Biologische Quellen für D-Aminosäuren: Bakterieller Stoffwechsel und Peptidoglycan	68
5.1.2 Abiotische Racemisierung	72
5.1.3 Chemische Abbaureaktionen	74
5.2 Veränderung des organischen Materials in einem gekoppelten Fluß-Ozean-System	78
5.2.1 Die Sibirischen Flüsse	78
5.2.2 Die Sibirischen Schelfgebiete	83
<b>Literatur</b>	<b>91</b>
<b>Danksagung</b>	<b>101</b>
<b>Anhang</b>	<b>103</b>

## **Zusammenfassung**

In der vorliegenden Arbeit wurde die Veränderung von organischem Material untersucht, das durch sibirische Flüsse in den Arktischen Ozean eingetragen wird. Dazu wurden neben allgemeinen Summenparametern auch DL-Aminosäuren an gelöstem und partikulärem Material aus zwölf sibirischen Flüssen, den angrenzenden Schelfgebieten und einem Transekt in der Laptevsee bestimmt.

Zur Analyse der DL-Aminosäuren wurde eine HPLC-Methode entwickelt, die durch die Möglichkeit einer Doppelbestimmung mit zwei verschiedenen Reagenzien die sichere Identifizierung der einzelnen Verbindungen gewährleistet. Die hohe Empfindlichkeit ermöglichte die Bestimmung von DL-Aminosäuren in See- und Flußwasser ohne eine Aufkonzentrierung des organischen Materials.

Im Gegensatz zum gelösten anorganischen Stickstoff (DIN), der in den einzelnen Gebieten mit Werten um  $2,5 \mu\text{M}$  relativ konstant blieb, war die Konzentration des gelösten organischen Stickstoffs (DON) mit  $11,6 \mu\text{M}$  in den Flüssen etwa doppelt so groß wie in den angrenzenden Schelfgebieten. Partikulärer organischer Stickstoff (PON) nahm von  $11,6 \mu\text{M}$  in den Flußproben auf etwa ein Zehntel in den Schelfgebieten ab.

In den Flüssen lagen ca. 28% des gelösten und 46% des partikulären Stickstoffs in Form von Aminosäuren vor. Diese Werte liegen in einem ähnlichen Bereich wie sie auch in frischer Biomasse gefunden wurden (Cowie & Hedges 1992). Die gelösten Aminosäuren (TDAA) zeigten Konzentrationen von  $3400 \text{ nM}$ , die partikulären Aminosäuren (PAA) von  $5350 \text{ nM}$ . Unterschiede zeigten sich jedoch beim Vergleich der Aminosäuresignaturen. Glycin und Alanin waren im partikulären und besonders im gelösten Material angereichert, was auf eine Überarbeitung des Materials hindeutet. Unterstützt wurde dieses Ergebnis durch die D/L-Verhältnisse. Während man für frische Biomasse sehr niedrige Verhältnisse erwartet, wurde besonders im gelösten Material ein hoher Beitrag von D-Aminosäuren gefunden. Asparaginsäure und Alanin wiesen jeweils den größten Anteil an der D-Form auf, gefolgt von Glutaminsäure und Serin. Asparaginsäure lag in den TDAA zu 21% in der D-Konfiguration vor und Alanin zu 11%. Im partikulären Material waren die Werte mit 12% bzw. 7% niedriger. Neben den genannten

## Zusammenfassung

vier D-Aminosäuren konnten auch geringe Konzentrationen an D-Valin, D-Phenylalanin und D-Leucin detektiert werden.

Beim Übergang des Materials in die sibirischen Schelfgebiete veränderte sich die Signatur der Aminosäuren. Der Anteil der Aminosäuren am gelösten organischen Stickstoff sank von 29% in den Flüssen auf 7% in den Schelfgebieten. Der Beitrag von Glycin und Alanin an den gelösten Aminosäuren stieg auf 44% an. Parallel dazu stiegen auch die D/L-Verhältnisse der gelösten Aminosäuren an. Asparaginsäure und Alanin lagen in der Oberflächenschicht der Laptevsee zu ungefähr 30% in der D-Konfiguration vor. Für Glutaminsäure und Serin lagen die Werte bei 17% bzw. 12%. In den tieferen Schichten der Laptevsee zeigte sich keine Tendenz zu höheren D/L-Verhältnissen, außer bei Alanin. Die partikulären Aminosäuren zeigten hingegen keine wesentliche Veränderung. Der Anteil der Aminosäuren am partikulären organischen Stickstoff tendierte zu etwas höheren Werten, während das Muster weitestgehend konstant blieb. Der Beitrag der D-Aminosäuren war bei den partikulären Aminosäuren niedriger als bei den gelösten Aminosäuren.

In der Natur kommen D-Aminosäuren nur in Bakterien in größerer Menge vor, in allen anderen Organismen spielen sie quantitativ keine Rolle. Bei Bakterien sind D-Aminosäuren ein wesentlicher Bestandteil von Peptidoglycan, woraus die Zellwand aufgebaut ist. Es wurden in der Literatur auch abiotische Prozesse für die Bildung von D-Aminosäuren diskutiert (Bada & Hoopes 1979). Das in den Proben gefundene Muster der D/L-Verhältnisse deutet aber auf eine ausschließlich bakterielle Herkunft hin. Dieser Anteil ist jedoch nicht allein durch lebende Bakterien zu erklären, sondern legt einen hohen Anteil von bakteriellem Detritus im gelösten organischen Material (DOM) nahe. Ein Vergleich der D/L-Verhältnisse von Material, das mit verschiedenen Extraktionsmethoden gewonnen wurde (McCarthy et al. 1998, Lee & Bada 1977), läßt vermuten, daß die Werte in den einzelnen Größenfraktionen relativ ähnlich sind.

In den Flußproben legen sowohl das Aminosäuremuster wie auch die D/L-Verhältnisse nahe, daß das organische Material in den Flüssen große Mengen an terrigenen Huminstoffen enthält. Partikuläres Material zeigte eine größere Ähnlichkeit mit frischer Biomasse und ist weniger stark überarbeitet als gelöstes Material. In den

## Zusammenfassung

Schelfgebieten und der Laptevsee war gelöstes organisches Material (DOM) stärker mikrobiell modifiziert als in den Flüssen. Flußeingetragenes Material wird möglicherweise bereits im Estuar schnell von Bakterien abgebaut.

Anhand der gemittelten Zusammensetzung von Peptidoglycan und der Konzentration von D-Aminosäuren wurde der bakterielle Anteil am DON und an den TDAA für die einzelnen Probengebiete abgeschätzt. Für das gelöste Material ergab sich ein Beitrag von Peptidoglycan von ca. 2-5% zum DON, wobei sich die Flußproben nicht wesentlich von den marinen Proben unterschieden. In den Seewasserproben waren ungefähr 20% der TDAA bakteriellen Ursprungs, in tieferen Wasserschichten stieg dieser Anteil auf bis zu 50%. Der Konzentrationsrückgang der Aminosäuren beim Übergang zum marinen System war in erster Linie auf den Abbau von proteinhaltigem Material zurückzuführen.

Aminosäuren sind die wichtigste Klasse organischer Stickstoffverbindungen und die größte identifizierbare Fraktion in DON und PON. Ist der Anteil des bakteriellen Beitrags zu den Aminosäuren übertragbar auf die Gesamtheit des DON, so stammt ein großer Teil des organischen Materials nicht direkt aus der Primärproduktion, sondern aus bakterieller Produktion. Während der lösliche Zellinhalt von Bakterien nach deren Absterben schnell remineralisiert wird, sind Strukturpolymere wie die Zellwand schwerer abbaubar. Diese Unterschiede in der Reaktivität können zu einer substantiellen Anreicherung im Seewasser führen. Dieses steht in Widerspruch zu der gängigen Auffassung, daß DOM vorwiegend durch Phytoplankton gebildet wird. Die Ergebnisse dieser Arbeit legen nahe, daß DOM, das durch Phytoplankton freigesetzt wurde, innerhalb von kurzer Zeit von Bakterien umgesetzt wird.

## Summary

### Summary

The alteration of organic material discharged by the Siberian rivers into the Arctic Ocean was examined. Therefore several bulk parameters as well as DL-amino acids were analysed in dissolved and particulate material from twelve Siberian rivers, the adjacent shelf areas and a transect in the Laptev Sea.

For analysis of DL-amino acids a method was developed which allows the control of the peak purity by the use of two different reagents. Because of the high sensitivity it was possible to analyse DL-amino acids in sea and river water without further preconcentration of the organic material.

Concentrations of dissolved inorganic nitrogen (DIN) was relatively homogeneous distributed with values in the range of  $2.5\mu\text{M}$  in the different areas. Dissolved organic nitrogen (DON) was twice as high ( $11.6\mu\text{M}$ ) in the riverine samples than in the adjacent shelf areas. Particulate organic nitrogen (PON) decreased from  $11.6\mu\text{M}$  in the riverine samples to  $1.2\mu\text{M}$  in the shelf regions.

About 28% of the dissolved and 46% of the particulate nitrogen in the river samples occurred in form of amino acids. These values were in a similar range as found for fresh biomass (Cowie & Hedges 1992). Total dissolved amino acids (TDAA) and particulate amino acids (PAA) had concentrations of 3400 nM and 5350 nM, respectively. The amino acids compositions of the particulate and dissolved material were different. Glycine and alanine were enriched in the dissolved fraction indicating a higher alteration of this material. This was confirmed by the D/L ratios. While fresh biomass shows very low ratios, a high contribution of D-amino acids was found particularly in the dissolved material. Aspartic acid and alanine showed the highest D/L-ratios, followed by glutamic acid and serine. The contribution of the D-enantiomer was 21% for aspartic acid and 11% for alanine in TDAA of the riverine samples. In the particulate material the values were lower with 12% and 7%, respectively. Besides these four amino acids, traces of D-valine, D-phenylalanine and D-leucine were detected.

Entering the Siberian shelf areas the amino acid signature of the material changed. Amino acids constituted 29% of DON in the rivers and 7% in the shelf areas. The contribution of glycine and alanine to total dissolved amino acids increased to 44%.



## Summary

Simultaneously the D/L-ratios increased. About 30% of dissolved aspartic acid and alanine occurred as D-enantiomer. D-Glutamic acid and D-serine had a contribution of 17% and 12%, respectively. There was no tendency to higher D/L-ratios with depths, except for alanine. Particulate amino acids showed no change with depths. The contribution of amino acids to particulate organic nitrogen tended to higher values in sea water, but the pattern remained mostly constant in the different areas. The values for D-amino acids were lower than in the dissolved fraction.

D-amino acids occur quantitatively only in bacteria, other organisms are of minor importance as source for D-amino acids. D-amino acids are one of the main components of peptidoglycan, which is part of the bacterial cell wall. For the formation of D-amino acids some abiotic processes were discussed in literature (Bada & Hoopes 1979). The pattern of the D/L-ratios suggests an exclusively bacterial origin of the D-amino acids. The occurrence of D-amino acids can not explained by the biomass of living bacteria alone, but implies a high contribution of bacterial detritus in the dissolved organic material. A comparison of D/L-ratios of material extracted by different methods (McCarthy et al. 1998, Lee & Bada 1977) suggests that the D/L-ratios are similar in material of different size classes.

The amino acid pattern and the D/L ratios imply that riverine organic matter is mostly formed of terrigenous humic substances. Particulate material showed a strong similarity to fresh biomass and was less altered than dissolved material. Dissolved organic material in the shelf areas and in the Laptev Sea was more degraded by bacteria than in the Siberian rivers. Material discharged by the rivers was quickly degraded by bacteria in the estuary.

The contribution of bacterial detritus to DON was estimated using the chemical composition of peptidoglycan. In the surface, 2-5% of riverine and marine DON originated from peptidoglycan. About 20% of TDAA in surface sea water originated from bacterial production, increasing with depth up to 50%. The decrease of TDAA with depths was caused by degradation of proteinaceous material.

Amino acids are the most important class of organic nitrogen compounds and the largest identifiable fraction in DON and PON. If the bacterial contribution to DON is in

## Summary

the same order of magnitude as for amino acids, a huge part of organic material derives not directly from primary production but from bacterial production. While the soluble cell content of bacteria is remineralised quickly after death, structural polymers such as cell walls are more heavily degradable and remain for a longer time in the water column. These differences in reactivity may cause a substantial enrichment of these compounds in sea water. This is in contrast to the common opinion that DOM is mainly formed by release and degradation phytoplankton. The results show that DOM, which originates from phytoplankton was modified by bacteria in a short period of time.

## Abkürzungsverzeichnis

### Verzeichnis der Abkürzungen

AA	Amino acids (Aminosäuren)
Chl a	Chlorophyll A
DIN	Dissolved Inorganic Nitrogen (gelöster anorganischer Stickstoff)
DOC	Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
DON	Dissolved Organic Nitrogen (gelöster organischer Stickstoff)
FID	Flame Ionization Detector
FLEC	(+/-)-1-(9-Fluorenyl) ethoxycarbonylchlorid
FMOC	9-Fluorenylmethoxycarbonylchlorid
GC	Gaschromatographie
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IBC	N-Isobutyrylcystein
IBDC	N-Isobutyryl-D-cystein
IBLC	N-Isobutyryl-L-cystein
MeOH	Methanol
NaOAc	Natriumacetat
OPA	ortho-Phthaldialdehyd
p.A.	Zur Analyse
PAA	Particulate Amino Acids (Partikuläre Aminosäuren)
PE	Polyethylen
POC	Particulate Organic Carbon (Partikulärer organischer Kohlenstoff)
PON	Particulate Organic Nitrogen (Partikulärer organischer Stickstoff)
TDAA	Total dissolved amino acids (Gesamte gelöste Aminosäuren)
TSS	Total suspended sediment (Gesamtes suspendiertes Sediment)
UV	Ultraviolett

### Aminosäuren:

ABA	$\alpha$ -Amino-n-buttersäure	Gly	Glycin
Ala	Alanin	His	Histidin
allo-Ile	allo-Isoleucin	Ile	Isoleucin
allo-Thr	allo-Threonin	Leu	Leucin
Arg	Arginin	Lys	Lysin
Asn	Asparagin	Met	Methionin
Asp	Asparaginsäure	NAG	N-Acetylglucosamin
DAP	Diaminopimelinsäure	NAM	N-Acetylmuraminsäure
GABA	$\gamma$ -Aminobuttersäure	Phe	Phenylalanin
Gln	Glutamin	Pro	Prolin
Glu	Glutaminsäure	Thr	Threonin
		Tyr	Tyrosin
		Val	Valin



## 1 Einleitung

Anorganischer Stickstoff in Form von Nitrat und Ammonium ist einer der limitierenden Nährstoffe für die Primärproduktion in den Weltmeeren. Weite Teile der Oberflächenschicht sind oligotroph und anorganischer Stickstoff ist nur in sehr niedrigen Konzentrationen vorhanden (Jackson & Williams 1985, Smith et al. 1986). Nur ein kleiner Teil des gelösten organischen Stickstoffs (DON) liegt in Form von kompakten, von Mikroben und Plankton leicht assimilierbaren Verbindungen wie Aminosäuren, Aminen oder Harnstoff vor (Bronk et al. 1994, Kattner & Becker 1991, Keil & Kirchman 1991). Die Struktur des höhermolekularen DON ist weitgehend unidentifiziert. Gebundene Aminosäuren liefern hierzu nur einen Beitrag von ca. 10-15% (Lara et al. 1993). Bis heute sind also weder die genaue chemische Identität noch die wesentlichen Mechanismen zur Bildung und Umsetzung des DON bekannt. Ein großer Teil des DON, besonders in der Tiefe, besteht aus Substanzen, welche gegenüber biologischem Abbau beständig sind. Eine These für die Entstehung von schwer abbaubaren, marinen Huminstoffen beruht auf der Annahme, daß stabile Biopolymere von Algen oder Bakterien selektiv erhalten bleiben und das Quellenmaterial für Huminstoffe bilden (Tegelaar et al. 1989). <sup>15</sup>N-NMR-Untersuchungen ergaben, daß DON vorwiegend in Amidform gebunden vorliegt (McCarthy et al. 1997). Der hohe Anteil von D-Aminosäuren spricht dafür, daß das Biopolymer Peptidoglycan im DON stark angereichert ist (McCarthy et al. 1998). Peptidoglycan ist einer der Hauptbestandteile der bakteriellen Zellwand. Amine und Heterozyklen scheinen im DON nur eine untergeordnete Rolle zu spielen (McCarthy et al. 1997). Die Kenntnis der chemischen Struktur ist jedoch die Voraussetzung zum Verständnis der Reaktionswege, auf denen dieses Material gebildet wird und sich der Remineralisation entzieht.

Die Ozeane bedecken etwa 70% der Erdoberfläche. Da dort ungefähr 40% der Primärproduktion stattfinden, spielen sie eine tragende Rolle für den globalen geochemischen Stoffkreislauf. Die Primärproduktion ist im wesentlichen durch die Verfügbarkeit des Stickstoffs gesteuert (Williams 1995). Deshalb ist die niedrige biologische Zugänglichkeit des organischen Stickstoffpools möglicherweise ein

## Einleitung und Fragestellung

grundlegender Kontrollmechanismus für den Stoffumsatz von Kohlenstoff in der Meeresoberfläche.

Aufgrund des hohen Temperatur- und Salzgehaltsgradienten kommt es im Arktischen Ozean nicht zu einer Durchmischung der eingetragenen Wassermassen mit tieferen Schichten, sondern zur Ausbildung einer stabilen Stratifikation (Aagaard et al. 1985, Aagaard 1989). Auch wenn die Primärproduktion durch die weitreichende Eisbedeckung eingeschränkt ist (Kinney et al. 1971, Subba Rao & Platt, 1984), kann es dadurch relativ schnell zu einer Stickstofflimitierung des Phytoplanktonwachstums kommen. Da das eingetragene Flußwasser relativ nährstoffarm ist, aber einen hohen Gehalt an terrestrischem DON besitzt (Kattner et al., in Druck), spielt der gelöste organische Stickstoff eine wichtige Rolle. Daher sind die sibirischen Schelfgebiete und der angrenzende Arktische Ozean für die Untersuchung der Dynamik und des Verhaltens von DON besonders prädestiniert.

### 1.1 Fragestellung

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es, mit Hilfe einer umfassenden qualitativen und quantitativen Bestandsaufnahme chemischer, biologischer und physikalischer Parameter Aufschluß über die Modifizierung der chemischen Zusammensetzung des organischen Materials im Arktischen Ozean unter besonderer Berücksichtigung terrigener Einträge zu erhalten. Ergänzt durch wichtige Summenparameter (z.B. DOC, DON, Nährstoffe, Chl a), kann die Bestimmung von DL-Aminosäuren der Beantwortung einer Reihe von Einzelfragen dienen, die sich in zwei Komplexe gliedern:

DL-Aminosäuren als Tracer:

- Sind D-Aminosäuren geeignete Tracer für mikrobielle Abbauprozesse?
- Welche Aminosäuren sind dazu besonders geeignet und welche Aussagen lassen sie zu?
- Welche Aussagen lassen sich über die chemische Struktur und Stabilität des organischen Materials treffen?

## Einleitung

Kohlenstoff und Stickstoff im Arktischen Ozean:

- Welche Mechanismen kontrollieren die Dynamik des Kohlenstoff- und Stickstoffkreislaufs?
- Welchen Einfluß haben mikrobielle und chemische Abbauprozesse auf das gelöste und partikuläre Material?
- Welche Veränderungen finden beim Transport des organischen Materials statt, insbesondere beim Übergang von den sibirischen Flüssen in den Arktischen Ozean?

Einleitung

## 1.2 Die Biogeochemie der Aminosäuren

### 1.2.1 Die Grundlagen: Aminosäuren, Peptide und Proteine

Obwohl mehr als 300 verschiedene natürlich vorkommende  $\alpha$ -Aminosäuren bekannt sind, hat die Untersuchung einer Vielzahl von Proteinen unterschiedlichster Herkunft gezeigt, daß alle Proteine aus einem „Standardsatz“ von nur zwanzig Bausteinen zusammengesetzt sind. Dieses „Alphabet“ ist die Grundlage sämtlicher Proteine in allen Lebensformen, vom Einzeller bis zum Menschen, und existiert schon seit mehr als zwei Milliarden Jahren (Doolittle 1985). Als gemeinsames Merkmal tragen Aminosäuren an ihrem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom jeweils eine Amino- und eine Carboxylgruppe, unterscheiden sich jedoch in ihren Resten (Abb. 1.1). Durch Kondensation einer Aminogruppe mit der Carboxylgruppe einer weiteren Aminosäure können sie zu Peptiden polymerisieren, wobei man ab einer Kettenlänge von 100 Monomeren von Proteinen spricht. Die Aufgaben der Peptide und Proteine lassen sich in zwei Klassen einteilen: „Werkstoffe“ und „Wirkstoffe“. Strukturbildende Proteine wie Keratin, Kollagen und Peptidoglycan, einem der Hauptbestandteile von Bakterienzellwänden, sind Beispiele für solche Werkstoffe. Wirkstoffeigenschaften besitzen dagegen Enzyme und Peptidantibiotika.

Außer als Bausteine für Proteine spielen Aminosäuren als metabolische Zwischenprodukte eine wichtige Rolle wie im Zitronensäure- und im Harnstoffzyklus. Neben den 20 proteinogenen Standard-Aminosäuren findet man in einigen Proteinen noch weitere Aminosäuren, die aber in allen bekannten Fällen Produkte einer posttranslationalen Modifikation sind. Zudem gibt es etliche Aminosäuren, die keine Proteinbestandteile sind, aber eine Vielfalt biologisch relevanter Funktionen besitzen, wie z. B. das Schilddrüsenhormon Thyroxin oder die Neurotransmitter  $\gamma$ -Aminobuttersäure (GABA) und Dopamin.



## Einleitung

Name	Strukturformel*	Masse des Restes (D)	Durchschnittliche Häufigkeit in Proteinen (%) <sup>b</sup>	Name	Strukturformel*	Masse des Restes (D)	Durchschnittliche Häufigkeit in Proteinen (%) <sup>b</sup>
<i>Aminosäuren mit unpolaren Seitenketten</i>				<i>Aminosäuren mit ungeladenen polaren Seitenketten</i>			
Glycin		57.0	7.5	Serin		67.0	7.1
Alanin		71.0	9.0	Threonin		101.1	6.0
Valin		99.1	5.9	Asparagin		114.1	4.4
Leucin		113.1	7.5	Glutamin		128.1	3.9
Isoleucin		113.1	4.6	Tyrosin		163.1	3.5
Methionin		131.1	1.7	Cystein		103.1	2.8
Prolin		97.1	4.6	<i>Aminosäuren mit geladenen polaren Seitenketten</i>			
Phenylalanin		147.1	3.5	Lysin		129.1	7.0
Tryptophan		186.2	1.1	Arginin		157.2	4.7
				Histidin		137.1	2.1
				Asparaginsäure		114.0	5.5
				Glutaminsäure		128.1	6.2

Abb. 1.1: Struktur der proteinogenen Aminosäuren und deren durchschnittliche Häufigkeit in Proteinen (%), abgeschätzt aus den Zusammensetzungen von 207 nicht verwandten Proteinen (Klapper 1977, Voet & Voet 1992).

### 1.2.2 Chiralität und Biochemie

Mit Ausnahme von Glycin, der einfachsten Aminosäure, besitzen alle proteinogenen Aminosäuren ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (in Abb. 1.2 mit \* gekennzeichnet) und liegen daher in zwei stereoisomeren Formen vor, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten (Enantiomere). Diese werden, je nachdem ob sie linear polarisiertes Licht nach links oder recht drehen, als L- (griech.: laevus; links) oder D-Form (griech.: dexter; rechts) bezeichnet. Enantiomere haben weitestgehend die gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt oder

## Einleitung

chemische Reaktivität. Zur Unterscheidung von Enantiomeren muß ein chiraler Faktor eingeführt werden, um eine stereochemische Präferenz zu erzeugen. So entsteht bei normalen chemischen Synthesen stets ein Razemat (gleiche Mengen an Enantiomeren), und unter gewöhnlichen chromatographischen Bedingungen können Enantiomere nicht getrennt werden. Benutzt man jedoch zur Umsetzung eines Razemats ein chirales Enzym oder chromatographiert nach Derivatisierung mit einem chiralen Reagenz, so ist eine Unterscheidung möglich. Die Biosynthese von Substanzen mit asymmetrischem Zentrum führt fast ausnahmslos zu optisch reinen Produkten, beispielsweise besitzen in Proteinen alle Aminosäuren die L-Konfiguration. Zwei proteinogene Aminosäuren haben ein zweites asymmetrisches C-Atom (Ile und Thr). Diese besitzen ein weiteres Paar an Stereoisomeren (D- und L-allo-Isoleucin, D- und L-allo-Threonin), welche diastereomer zum ersten Paar sind (Abb. 1.2). Im Gegensatz zu Enantiomeren können Diastereomere physikalisch und chemisch durch einfache Methoden wie Schmelzpunkt, Spektrum oder chemischer Reaktivität voneinander unterschieden werden.

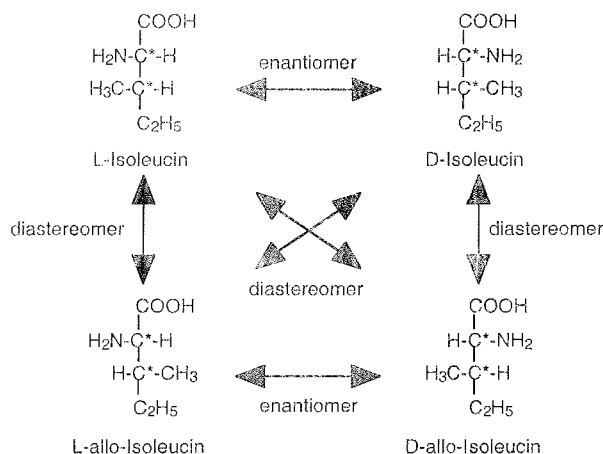


Abb. 1.2: Enantiomere und Diastereomere bei Aminosäuren: Beziehung zwischen DL-Isoleucin und DL-allo-Isoleucin (in Fischerprojektion).

Die Eigenschaft von Lebewesen, selektiv nur eine der beiden Konfigurationen zu bilden, kann zur Unterscheidung der Herkunft einer Substanz genutzt werden. Durch chemische Prozesse entstandene Aminosäuren liegen immer als Razemate vor. Würde man in einem Meteoriten oder in Gestein von einem anderen Planeten einen Überschuss eines Enantiomers finden, wäre dies indirekt ein Beweis für extraterrestrisches Leben. In der Tat ließen sich Aminosäuren aus kohlenstoffhaltigen Meteoriten extrahieren; da sie

aber ausschließlich in Form von Racematen auftraten, sind sie vermutlich chemischer und nicht biologischer Herkunft (Kvenvolden et al. 1971).

### 1.2.3 Vorkommen der D-Aminosäuren

Alle aus Proteinen isolierten Aminosäuren besitzen L-Konfiguration, woraus aber nicht gefolgert werden kann, daß D-Aminosäuren in der Natur nur eine untergeordnete Rolle spielen. Gerade aufgrund ihres seltenen Vorkommens und der hohen stereochemischen Selektivität natürlicher Prozesse sind D-Aminosäuren prädestiniert dazu, hochspezifische Funktionen in bestimmten Organismen zu übernehmen. Neben diesen biologischen „Spezialanwendungen“ werden D-Aminosäuren in der Natur auch durch abiotische Prozesse gebildet.

#### 1.2.3.1 Abiotische Racemisierung

1954 wurde entdeckt, daß in fossilen Kalkschalen noch Proteine nachweisbar sind (Abelson 1954). Die Bildung von Kalkschalen geht von einem Protein-Calciumcarbonat-Komplex aus, welcher als Kristallisationskeim fungiert. Im Lauf des Wachstums wird das Protein eingeschlossen und kann so, quasi in einem geschlossenen System, geologische Zeiträume überdauern. In diesen Zeitspannen spielen thermodynamische Prozesse eine immer größer werdende Rolle, auch wenn sie kinetisch sehr langsam ablaufen. Da ein Racemat thermodynamisch günstiger ist als das ausschließliche Vorkommen der L-Form, kommt es zur Racemisierung der Aminosäuren und damit zur Gleichgewichtseinstellung. Diese Reaktion hat für jede Aminosäure eine individuelle Reaktionsgeschwindigkeit (abhängig auch von der Temperatur und dem chemischen Umfeld), läuft aber generell sehr langsam ab (Schroeder und Bada 1976). Bei Asparaginsäure ist bereits nach einigen hundert Jahren eine Racemisierung nachweisbar, bei Isoleucin und Glutaminsäure dagegen ist der Gleichgewichtszustand erst nach einigen Millionen Jahren erreicht, was es für die Datierung geologischer Proben wertvoll macht (Abb. 1.3) (Schroeder & Bada 1976).

## Einleitung

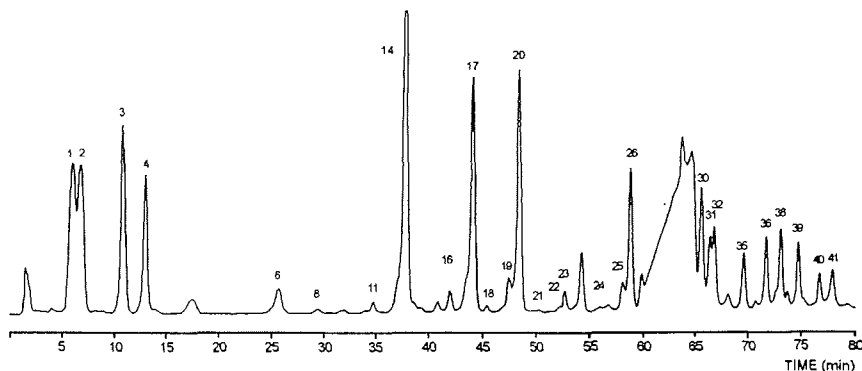


Abb. 1.3: Unterschiede in der Razemisierungsgeschwindigkeit einzelner Aminosäuren: HPLC-Chromatogramm einer fossilen Muschelprobe (Alter ca. 1 Mio. Jahre). L- und D-Asparaginsäure (Peak 1 und 2) liegen bereits razemisch vor, bei Glutaminsäure (Peak 3 und 4) ist der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht (Fitznar et al., 1999).

### 1.2.3.2 Abiotische Abbaureaktionen

Neben der direkten Konfigurationsumkehr von L-Aminosäuren zu den entsprechenden D-Enantiomeren wurden noch weitere Reaktionswege vorgeschlagen. Bada & Hoopes (1979) diskutierten einen Mechanismus zur Bildung von razemischem Alanin bzw.  $\alpha$ -Amino-n-buttersäure (ABA) aus Hydroxyaminosäuren. Im pazifischen Tiefenwasser fanden sie Alanin mit einem D-Anteil von maximal 50%. Da sie hierfür eine biologische Quelle ausschlossen, vermuteten sie eine chemische Reaktion als Ursache.

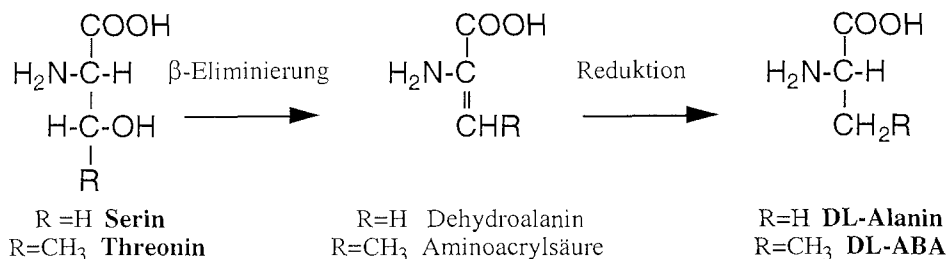


Abb. 1.4 Vorgeschlagene Abbaureaktion der Hydroxyaminosäuren Serin und Threonin: Wasserabspaltung und anschließende Reduktion führen zu einem razemischen Gemisch von Alanin bzw.  $\alpha$ -Amino-n-buttersäure (ABA) (Bada et al. 1978).

Bei Serin und Threonin kann die Hydroxylgruppe durch  $\beta$ -Elimination abgespalten werden, wodurch die Chiralität verloren wird. Durch anschließende abiotische Reduktion kann daraus racemisches DL-Alanin bzw. DL-ABA gebildet werden (Abb. 1.4).

### 1.2.3.3 D-Aminosäuren in der bakteriellen Zellwand

Christian Gram entwickelte Ende des letzten Jahrhunderts eine einfache Färbemethode zur grundlegenden Unterscheidung von Bakterien in zwei verschiedene Gruppen. Bei gram-positiven Bakterien wird der Farbstoff in die Zellwand eingelagert. Diese besteht bei diesen Bakterien aus der Plasmamembran und einer mehrlagigen Schicht Peptidoglycan (40-95 Gew.% der Zellwand), bei gram-negativen Bakterien jedoch nur aus einer einlagigen Schicht Peptidoglycan (10-20 Gew.% der Zellwand), welche jedoch von einer zusätzlichen Außenmembran geschützt wird (Salton 1994).

Peptidoglycan ist ein aus Aminozuckern und Peptiden aufgebautes Biopolymer. Ketten, die abwechselnd aus N-Acetylglucosamin (NAG) und N-Acetylmuraminsäure (NAM) bestehen, sind über Peptidbrücken querverknüpft und bilden so ein Netzwerk. NAM ist an der C-3-Position mit einem Milchsäurerest verestert, an dem über die Carboxylgruppe ein Tetrapeptid gebunden ist (in Abb. 1.5 als Kugeln dargestellt). Dieses Tetrapeptid weist mehrere strukturelle Besonderheiten auf. So besitzen die Aminosäurereste abwechselnd D- und L-Konfiguration. Die terminale Aminosäure ist immer D-Alanin, die andere D-Aminosäure häufig D-Glutaminsäure, welche jedoch nicht über die  $\alpha$ -, sondern über die endständige  $\gamma$ -Carboxylgruppe verknüpft ist. Ebenfalls charakteristisch ist das Vorkommen der nicht proteinogenen Aminosäure Diaminopimelinsäure (DAP), welche in ihrer LL-, DD- oder Meso-Form vorliegen kann. Diese Tetrapeptide sind entweder direkt oder über eine Interpeptidbrücke mit dem Tetrapeptid eines anderen Stranges verknüpft. Diese Interpeptidbrücken enthalten gewöhnlich zwischen ein und fünf Aminosäurereste und sind mit dem C-terminalen D-Alaninrest sowie über die Aminogruppe einer Diaminosäure (i.A. Lysin oder DAP) verbunden (Ghuysen & Shockman 1973, Voet & Voet 1991). Bei gram-negativen Bakterien liegt gewöhnlich eine direkte Verknüpfung der beiden Tetrapeptide ohne Interpeptidbrücke vor.

## Einleitung

Die D-Formen von Alanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure kommen am häufigsten vor, wobei D-Alanin die einzige Aminosäure ist, welche universell inkorporiert wird. Bei Bakterien kann der Anteil von D-Alanin am gesamten Alanin bis zu 42% betragen, im Cytoplasma sogar bis zu 79% (Brückner et al. 1993). In einem an Zellwänden angereicherten Extrakt aus *Synechococcus bacillaris*, einer weit verbreiteten marinen Cyanobakterie, fanden McCarthy et al. (1998) einen Anteil von 28% D-Alanin. In isoliertem Peptidoglycan liegen ca. 40-50% des Alanins in D-Konfiguration vor. Marine Bakterien sind überwiegend gram-negativ. Das Verhältnis von D- zu L-Alanin in der Zellwand kann aufgrund des Fehlens der Interpeptidbrücken als relativ konstant angesehen werden. Auf dieser Annahme und anhand der durchschnittlichen Häufigkeit von Alanin in Proteinen schätzten McCarthy et al. (1998) den Beitrag von Peptidoglycan zum DON auf 40-85% und damit etwa genauso hoch wie den von proteinogenem Material.

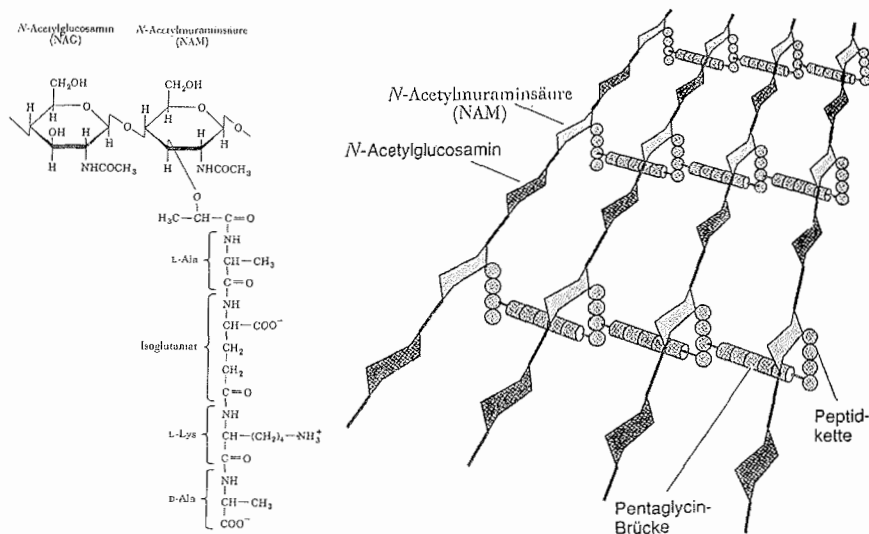


Abb. 1.5: Peptidoglycan aus *Staphylococcus aureus*: Strukturformel (links), schematische Darstellung des zweidimensionalen Aufbaus (rechts): Die Sechsecke stellen eine alternierende Kette aus N-Acetylglucosamin (NAG) und N-Acetylmuraminsäure (NAM) dar, die Kugeln das über einen Milchsäureether verknüpfte Tetrapeptid und die Zylinder eine Pentaglycinbrücke (aus Voet und Voet, 1992).

Da Enzyme sehr substratspezifisch arbeiten, bewirkt der Einbau von D-Aminosäuren in Peptide der Zellwand einen wirksamen Schutz der Bakterien gegen viele Proteasen und Peptidasen. So konnte in Abbaueversuchen gezeigt werden, daß

## Einleitung

bakterielle Membrane im Vergleich zu löslichen Proteinen in Seewasser von marinen Bakterien deutlich langsamer abgebaut werden (Nagata et al. 1998).

### 1.2.3.4 Weitere Quellen für D-Aminosäuren

Bakterien sind mit Sicherheit die wichtigste Quelle für D-Aminosäuren. In der Biosphäre ist das Vorkommen jedoch nicht allein auf Bakterien beschränkt. Insbesondere D-Alanin und D-Asparaginsäure wurden auch in einigen höheren Organismen gefunden. In Makroalgen wurden D-Asparaginsäure und D-Alanin (bis zu 33% Anteil) in freier Form nachgewiesen (Nagahisi et al. 1995). Felbeck und Wiley (1987) fanden in Gewebeproben verschiedener Muschelarten einen Anteil an ungebundenem D-Alanin von bis zu 98%. In den Augen und im Nervengewebe verschiedener Crustaceenarten sind bis zu 38% freies D-Alanin und bis zu 65% D-Asparagin nachgewiesen worden (Okuma und Abe 1994). Auch in Blut- und Gewebeproben von Säugetieren wurden D-Aminosäuren gefunden (Brückner et al. 1994). Peptidantibiotika wie Gramacidin, Polymycin oder Bacitracin enthalten D-Isomere von Leucin, Valin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Ornithin und Phenylalanin (Brückner et al. 1995).

### 1.2.4 Aminosäuren in limnischen und marinen Gewässern

Aminosäuren sind in der Natur abundant. Als Bausteine für Proteine sind sie die wichtigste organische stickstoffhaltige Verbindungsklasse. In Organismen haben sie einen Anteil von 50-80% am organischen Stickstoff (Cowie & Hedges 1992). Folglich findet man Aminosäuren auch im gelösten und partikulären Material der Wassersäule und in Sedimenten. Das Muster wird von fünf Aminosäuren dominiert: Glycin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Alanin und Serin. In der Oberfläche sind die Konzentrationen am höchsten und korrelieren mit der Primärproduktion (Hubberten 1994, Lee & Bada 1975). Daher findet man im Küstenbereich gewöhnlich höhere Konzentrationen als im offenen Ozean. Mit zunehmender Tiefe nimmt die Konzentration ab, wobei in Grenzschichten mit erhöhter biologischer Aktivität, z.B. oxisch-anoxisch, Zwischenmaxima auftreten können (Mopper & Kieber 1991). Aminosäuren können in freier und gebundener Form vorliegen. Da freie Aminosäuren

## Einleitung

(FAA, free amino acids) von heterotrophen Organismen direkt als Nahrung verwertbar sind, liegen sie gewöhnlich nur in sehr geringer Konzentration vor (Wheeler et al. 1974, Lee & Bada 1975, Keil & Kirchman 1991). Partikuläre Aminosäuren (PAA) können ebenfalls von heterotrophen Organismen genutzt werden (Smith et al. 1992). Über die Nutzung von gebundenen Aminosäuren (CAA, combined amino acids) liegen kontroverse Aussagen vor und hängt vermutlich von der Nahrungssituation ab (Tupas & Koike 1990, Keil & Kirchman 1991). Die Messung von Aminosäuren ist nicht nur im Zusammenhang mit Fragen der Produktivität und der Nahrungssituation wertvoll. Aus dem Anteil von Aminosäuren am DON lassen sich auch Aussagen über den diagenetischen Zustand der Proben ziehen. So wurde in Material aus Sedimentfallen sowie in einem Sedimentkern ein abnehmender Anteil von Aminosäurestickstoff mit zunehmender Tiefe festgestellt (Cowie et al. 1992). Gleichzeitig veränderte sich das Aminosäuremuster. Durch Abbauprozesse nimmt die Konzentration der nicht-proteinogenen Aminosäuren  $\beta$ -Alanin und  $\gamma$ -Aminobuttersäure zu. Da Aminosäuren im Gegensatz zu Spurenstoffen wie Sterolen oder Lignin einen wesentlichen Anteil des organischen Materials repräsentieren, sind sie hervorragend zur Verfolgung der Prozesse innerhalb dieser Materie geeignet.



### 1.3 Hydrographie des Arktischen Ozeans

Der Arktische Ozean unterscheidet sich im Vergleich zu den übrigen Ozeanen durch drei herausragende Eigenschaften: die ganzjährige Eisbedeckung, den hohen Eintrag an Flußwasser und der daraus resultierenden stabilen Stratifikation.

Die arktischen Flüsse liefern nach dem Amazonas den größten Frischwassereintrag in die Weltmeere. Der gesamte Süßwasserausstoß in den Arktischen Ozean beläuft sich auf  $2808 \text{ km}^3/\text{Jahr}$ , wovon ungefähr 85% aus den sibirischen Flüssen stammt (Romankevich & Artyemyev 1985). Die größten Flüsse, die in den Arktischen Ozean münden, sind der Ob, der zusammen mit dem Irtysh das größte Einzugsgebiet und die größte Länge besitzt, der Yenisey mit dem größten Eintrag sowie die Lena und der Kolyma. Diese vier Flüsse machen zusammen 73% des jährlichen Flußeintrags aus (Abb. 1.6).

Die Lena liefert den größten Eintrag von organischem Kohlenstoff in den Arktischen Ozean (Cauwet & Sidorov 1996). Ihr Ursprung liegt in der Nähe des Baikalsees. Nach einem Weg von 4828 km erreicht sie den Arktischen Ozean (Huh et al. 1998). Während die Lena zu Beginn mit hoher Strömungsgeschwindigkeit durch ein relativ enges Flußbett fließt, wird sie in ihrem weiteren Verlauf immer breiter und langsamer, bis sie dann in der Ebene des Lenadeltas eine Breite von 120 km erreicht und sich in mehr als 800 Nebenarme aufteilt. Der jährliche Flußwasserausstoß der Lena beträgt  $525 \text{ km}^3$ . Die Wassermasse setzt sich aus ungefähr 40% Schmelzwasser, 35% Regenwasser und 25% Grundwasser zusammen (Telang et al. 1991). Die Yana besitzt eine Länge von 1073 km und hat einen Süßwasserausstoß von  $34 \text{ km}^3$  pro Jahr. Der Eintrag der sibirischen Flüsse besitzt eine hohe Saisonalität. Der Ausstoß der Flüsse im europäischen Teil erreicht kurz nach der Schneeschmelze (April bis Mai) sein Maximum und ebbt dann im Spätsommer auf die Hälfte ab. Im asiatischen Teil Sibiriens findet die Schneeschmelze von Mai bis Juni statt und damit später als im europäischen Teil. Von Mai bis Juli erfolgen 83% des jährlichen Süßwassereintrags in die Schelfgebiete des Arktischen Ozean. Von November bis April sind die sibirischen Flüsse gefroren, und der Eintrag ist daher sehr gering.

## Einleitung

Ein Drittel der Fläche des Arktischen Ozeans sind Schelfgebiete, die sich entlang der russischen Küstenlinie erstrecken. Die Schelfmeere beinhalten trotz ihrer großen Ausdehnung aber nur 2% des gesamten Wasservolumens. Die restlichen Wassermassen verteilen sich auf das Nansen-, Amundsen-, Makarov- und das Kanadische Becken. Der Arktische Ozean ist permanent mit Eis bedeckt, nur die Schelfmeere sind im Sommer teilweise eisfrei.

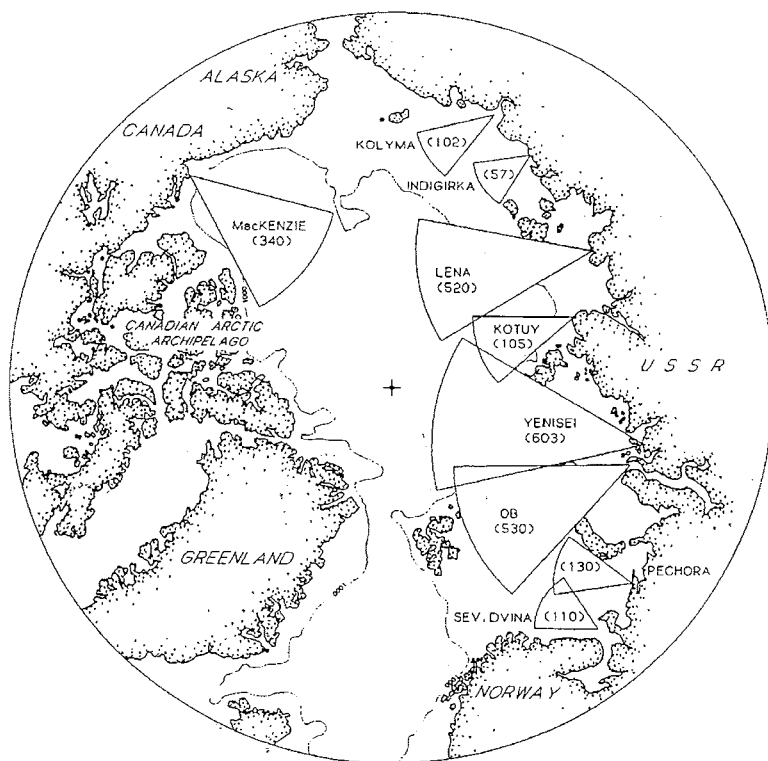


Abb. 1.6: Flußeintrag ( $\text{km}^3/\text{a}$ ) in den Arktischen Ozean (aus Aagaard und Carmack 1989).

Der größte Teil des Eises wird in den sibirischen Schelfgebieten gebildet, wobei sich durch das Ausfrieren gleichzeitig Sole mit hohem Salzgehalt bildet. Durch Messungen mit Bojen ist die Eisbewegung gut bekannt. Sie wird im wesentlichen von dem Beaufort-Wirbel im Kanadischen Becken sowie der Transpolardrift in Richtung Framstraße bestimmt (Abb. 1.7). Das Oberflächenwasser folgt der Eisbewegung bis zu einer Tiefe

von 20-50 m (Abb. 1.7), was der durchmischten Oberflächenschicht (SML, surface mixed layer) entspricht (Bauch 1995).

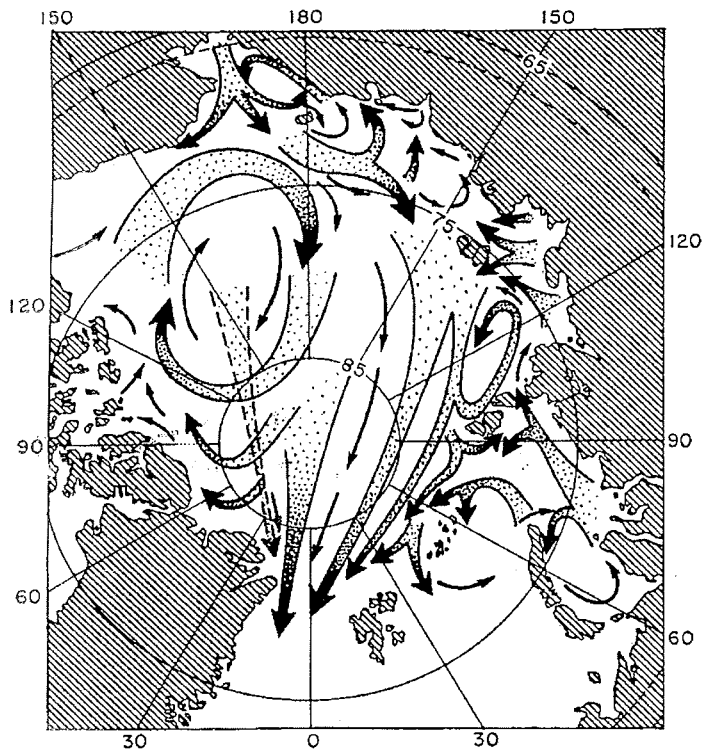


Abb. 1.7: Oberflächenwasserzirkulation im Arktischen Ozean mit Transpolar-drift, Beaufort-Wirbel und Westspitzbergen-Strom (WSC) (nach Gordienko und Laktionov 1958).

Die darunter liegende Halokline hat ein Ausmaß von ungefähr 200 m und ist durch Temperaturen nahe dem Gefrierpunkt charakterisiert. Sie verhindert die thermale Konvektion innerhalb des Arktischen Ozeans und damit das Abschmelzen der Eisbedeckung. Die Halokline wird aus Flußwasser, Schmelzwasser und Sole gespeist und hat daher sehr unterschiedliche Salzgehalte aber eine konstant niedrige Temperatur (Bauch 1995).

Im Bereich von 250-300 m Tiefe befindet sich das Temperaturmaximum, verursacht durch warmes Wasser aus dem Nordatlantik, welches mit dem Spitzbergen-

Einleitung

strom durch die Framstraße und dem Einstrom durch die Barentssee in den Arktischen Ozean fließt. Die atlantische Schicht erstreckt sich bis zu einer Tiefe von etwa 800 m (Bauch 1995).

Unterhalb der atlantischen Schicht liegen das arktische Zwischenwasser (AIW, arctic intermediate water, bis etwa 1000-1500 m Tiefe), das Tiefenwasser (EBDW, eurasian basin deep water) und darunter das Bodenwasser (EBBW, eurasian basin bottom water), welche sich alle nur durch relativ geringe Unterschiede in Salzgehalt und Temperatur unterscheiden. Das Tiefenwasser der einzelnen Becken steht untereinander und über die Framstraße auch mit dem Nordatlantik im Austausch. Die Herkunft des Tiefenwassers ist nicht mit letzter Sicherheit geklärt. Neben dem Grönlandwirbel wird eine Tiefenwasserbildung durch Absinken stark salzhaltigen und dadurch schweren Wassers entlang der Schelfgebiete diskutiert. Letzteres konnte durch Felddaten jedoch noch nicht belegt werden (Aagaard et al. 1985, Jones & Anderson 1986).

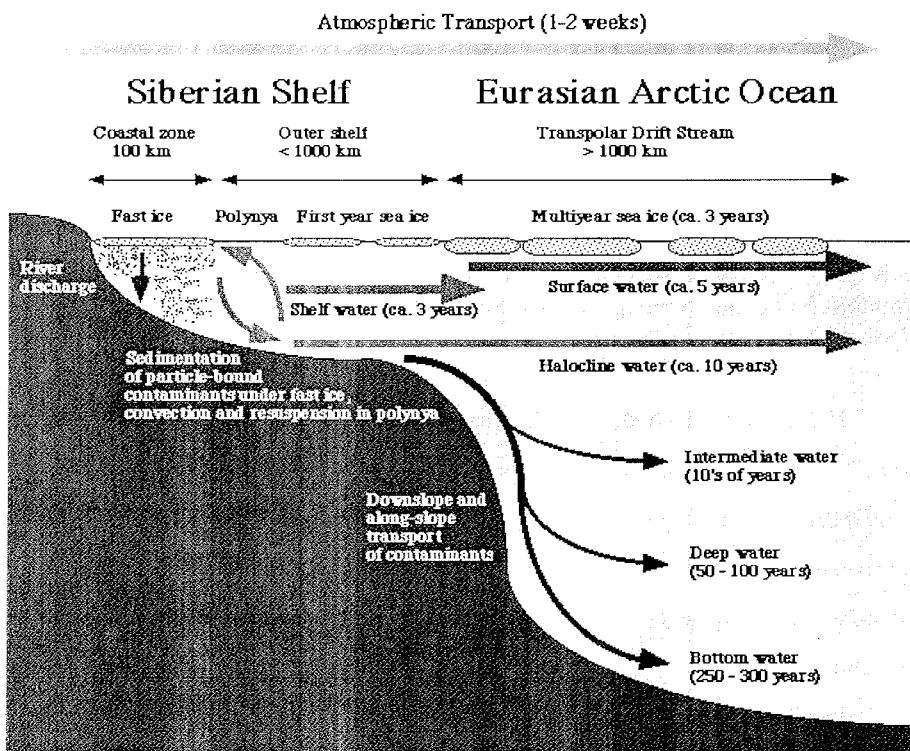


Abb. 1.8: Schematische Darstellung der einzelnen Wasserschichten im Arktischen Ozean und deren Aufenthaltszeiten (aus Schlosser et al. 1995).

## Einleitung

In dieser Arbeit wurde für das Probenmaterial aus der Laptevsee folgende Einteilung gewählt: Oberflächenschicht von 0-30 m, Halokline von 30-200 m und anschließend das Atlantikwasser von 200-500 m. Die darunter liegenden Schichten (AIW, EBDW und EBBW) wurden aufgrund der geringen Unterschiede in Temperatur und Salzgehalt zusammengefaßt. Sie werden im folgenden als „Tiefenwasser“ bezeichnet.

Einleitung

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Untersuchungsgebiete

Die Proben, die in dieser Arbeit untersucht wurden, entstammen vier verschiedenen Expeditionen. Flußwasserproben (■) und Proben aus küstennahen Gebieten (□, Abb. 2.1) wurden im Juni 1994 während der „SWEDARCTIC Tundra Ecology-94“-Expedition mit der „Akademik Fedorov“ (10.-30. Juni 1994) gesammelt. Diese Expedition wurde von der Universität Göteborg und der Chalmers Technischen Universität Göteborg organisiert und durchgeführt. Weitere Proben sibirischer Flüsse wurden bei zwei Landexpeditionen des AWI Potsdam in Zusammenarbeit mit der Moscow State University gewonnen. Die Lena wurde im Zeitraum vom 9. bis 28. Juli 1994 (Rachold et al. 1994) und die Yana sowie deren Zuläufe im August 1994 beprobt (● in Abb. 2.1) (Rachold et al. 1997). Die Proben aus der Laptevsee wurden während der ARK XI/1 Expedition mit FS Polarstern zwischen 19. Juli und 11. September 1995 gesammelt (× in Abb. 2.1) (Rachor 1997).

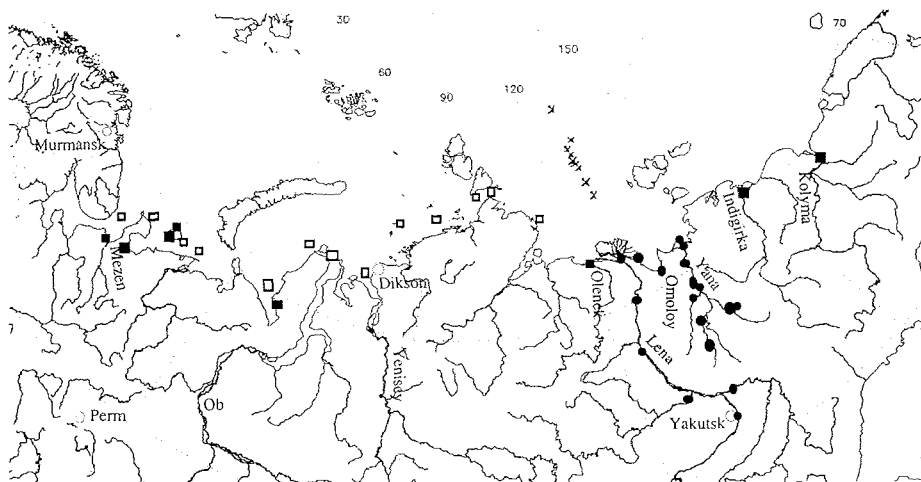


Abb. 2.1: Probengebiet entlang der Sibirischen Küste und der Laptevsee. ■ und □: Fluß- und Seewasserproben der SWEDARCTIC Expedition 1994, ● Proben der Lena- und Yanaexpeditionen 1994 und 1995, × Transekt C der ARK XI/1 Expedition 1995.

## Material und Methoden

Während der Expedition ARK XI/1 wurden im Gebiet der zentralen und nördlichen Laptevsee Wasser-, Sediment- und Eisproben genommen. Durch diese vier Expeditionen stand Material aus den Schelfgebieten von der Barentssee bis zur Laptevsee und Flußwasserproben von zahlreichen Flüssen entlang der gesamten sibirischen Küste zur Verfügung. Im folgenden werden Flußstationen der SWEDARCTIC-Expedition zusammen mit Lena St. 20 und Yana St. 35 als Flußproben bezeichnet. Die küstennahen marinen Proben der SWEDARCTIC-Expedition werden als Schelfproben und die Proben der ARK XI/1-Expedition als Laptevseeproben zusammengefaßt.

### 2.2 Probennahme und Lagerung

Zur Probennahme wurden während der ARK XI-Expedition ein Rosettenschöpfer mit CTD und bei der SWEDARCTIC-Expedition ein 5 l Niskin-Probennehmer verwendet. Für die Lena- und Yanaproben wurden 1 l Gefäße zur Probennahme verwendet. Direkt nach der Probennahme wurden alle Proben an Bord weiterverarbeitet. Die Wasserproben wurden über GF/F Glasfaserfilter filtriert (0,7 µm Porengröße, 5 h bei 500°C geglüht) (Whatman International, UK). Nach der Filtration wurden die Wasserproben für DOC und Aminosäureanalytik in Glasampullen eingeschweißt und bei -30°C eingefroren. Die Proben für DON und Nährstoffe wurden nach der Filtration mit 3,5% HgCl<sub>2</sub>-Lösung fixiert (3 ml/l Probe) und in PE-Flaschen bei 4°C bis zur Analyse im Labor aufbewahrt.

Die Filter mit dem partikulären Material wurden in Ampullen eingeschmolzen und bis zur weiteren Verarbeitung im Labor bei -30°C gelagert. Die Sedimentproben wurden in PE-Weithalsflaschen bei -30°C gelagert.

Sämtliche Glasgeräte ohne Schliff wurden nach der Reinigung geglüht oder mit Natronlauge und MilliQ-Wasser gespült. Während der Probennahme und der Aufarbeitung wurde darauf geachtet, jede Kontamination der Proben zu vermeiden; so



wurde grundsätzlich nur mit Handschuhen gearbeitet. Alle Chemikalien waren von der besten verfügbaren Qualität (p.a. oder höher, Lösungsmittel: Lichrosolv Merck).

### **2.3 Bestimmung von DIN**

Die Bestimmung der anorganischen Nährsalze (Nitrat, Nitrit, Ammonium) erfolgte mit einem Technicon Autoanalyser II System. Nitrit und Nitrat wurden nach Armstrong et al. (1977) und Ammonium nach Koroleff (1969) bestimmt.

### **2.4 Bestimmung von DON**

Für die Bestimmung von DON wurde die Naßoxidationsmethode nach Koroleff (1977, 1983) angewendet. Jeweils 20 ml der Probe wurden mit Puffer auf pH 8-8,5 eingestellt und zusammen mit 3 ml Aufschlußreagenz (25 g Kalium-Peroxodisulfat, 7,5 g Natriumhydroxid und 15 g Borsäure in 500 ml Wasser) in ein Teflongefäß gegeben und 2 Stunden bei 120°C autoklaviert. DIN wurde in aufgeschlossenen und nicht aufgeschlossenen Proben bestimmt und DON als Differenz beider Werte berechnet. Regelmäßig wurden die entsprechenden Blindwerte von Puffer und Aufschlußreagenz gemessen und in der Berechnung berücksichtigt.

### **2.5 Hydrolyse der gebundenen Aminosäuren**

Zur Hydrolyse des partikulären Materials wurden die aufgetauten Filter in vorgeglühten Ampullen mit jeweils 10 ml Wasser versetzt und im weiteren wie die Proben des gelösten Materials behandelt.

10 ml der Probe wurden mit 10 ml HCl (30% suprapur, Merck) versetzt. Um dem Verlust von Aminosäuren infolge oxidativen Abbaus durch Nitrat vorzubeugen,

## Material und Methoden

wurden 100 µl einer Ascorbinsäurelösung (2 g/l) zugesetzt (Robertson et al. 1987). Die Ampullen wurden mit N<sub>2</sub> gespült und abgeschmolzen. Die Hydrolyse erfolgte bei 110°C innerhalb von 24 Stunden. Nach dem Abkühlen wurden die Hydrolysate durch Zugabe einer Lösung von 30,9 g Borsäure (p.a., Merck, Darmstadt) in 1 l Natronlauge (p.a. 32%, zur Stickstoffbestimmung, Merck) neutralisiert. Zur exakten Einstellung von pH 8,5 wurden bei Bedarf 100-500 µl konzentrierte HCl oder NaOH zugegeben. Die pH-Messung erfolgte mit einer Mettler pH-Elektrode direkt in den Ampullen. Die so erhaltenen gepufferten Lösungen wurden direkt zur Bestimmung der Aminosäuren eingesetzt. Nach dem gleichen Verfahren wurden die Blindwerte für Filter und Reagenzien bestimmt.

## 2.6 Aminosäureanalytik

### 2.6.1 Geräte und Analysenbedingungen

Die Proben wurden mit einem HPLC-System (Merck, Darmstadt) analysiert, welches mit vollautomatischem Autosampler, Niederdruckgradientensystem und Vorsäulenderivatisierung ausgestattet war. Die Vorteile des automatisierten Systems bestehen vor allem in der Möglichkeit eines höheren Probendurchsatzes und der besseren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, besonders im Hinblick auf die Dosierung der Reagenzien und die Einhaltung der Reaktionszeit innerhalb der Derivatisierungsreaktion.

Gelöste Gase in den Eluenten wurden mit einem Membrandegasser (Knauer, Berlin) entfernt. Die Derivatisierung erfolgte vollautomatisch im Autosampler, welcher die Reagenzien dosierte und durch Ansaugen und Ausstoßen der Reaktionslösung vermischte. Die Nadel und die Leitungen des Autosamplers wurden zwischen den einzelnen Schritten und nach der Injektion mit einem Gemisch von Wasser / Methanol im Verhältnis 1:1 gespült, welches zuvor im Ultraschallbad entgast wurde.

Die Bestimmung der Aminosäuren nach der OPA-IBC-Methode erfolgte unter den in Tabelle 2.1 und Tab. 2.2 angegebenen Analysenbedingungen (Fitznar 1998,

Fitznar et al. 1999). Die Konzentrationen von Seewasserproben lagen im Meßbereich der Methode. Hydrolysate partikulärer Proben, in denen höhere Konzentrationen auftraten, wurden entsprechend verdünnt.

### 2.6.2 Eichung und Konzentrationsberechnung

Eine matrixabhängige Kalibrierung erwies sich als unerlässlich. Die Standards wurden in einer der jeweiligen Probenserie vergleichbaren Matrix angesetzt und denselben Derivatisierungs- und Verdünnungsschritten unterworfen. Es wurde am Anfang einer jeden Meßreihe eine Verdünnungsreihe von Standards von 20-200 nM gemessen. Nach jeder zehnten Probe wurde ein Standard entsprechend dem Konzentrationsbereich der Proben gemessen. Zur Eichung wurden alle innerhalb einer Probenserie gemessenen Standards verwendet. Für alle Proben wurde je eine Bestimmung mit dem IBLC- und dem IBDC-Reagenz durchgeführt. Von beiden Messungen wurde der Mittelwert gebildet. Zeigten sich hierbei große Abweichungen, lag in der Regel eine Koelution zweier verschiedener Substanzen vor und es wurde der kleinere Wert verwendet. Bei Glycin wurde aufgrund der Koelution mit L-Threonin bei Verwendung des IBDC-Reagenzes nur der IBLC-Lauf ausgewertet. Die Konzentration von D-Threonin war nahe der Nachweisgrenze und im Vergleich zu der von Glycin zu vernachlässigen, was durch die entsprechenden IBDC-Messungen bestätigt wurde. Zur Kontrolle wurde die Summe der Integrale von L-Threonin und Glycin aus dem IBLC-Lauf mit dem gemeinsamen Integral aus dem IBDC-Lauf verglichen. In jeder Meßreihe wurde der Blindwert der Derivatisierungs- und Hydrolysereagenzien bestimmt und von dem Ergebnis abgezogen. Der Anteil der D-Aminosäuren wurde nach folgender Formel berechnet:  $\%D-AA = 100 \cdot [D]/([D]+[L])$ ; mit [D], [L]: Konzentration der D- bzw. L-Aminosäure.

## Material und Methoden

Tab. 2.1: Analysenbedingungen für die Aminosäurebestimmung.

Konzentrationsbereich:	10-2000 nM je Aminosäure
Derivatisierungsreagenzien:	IBC-Reagenz: 480 mg N-Isobutyryl-L-cystein (IBLC) oder N-Isobutyryl-D-cystein (IBDC) (Fluka, Buchs, Schweiz) / 100 ml Methanol
	OPA-Reagenz: 200 mg ortho-Phthaldialdehyd (OPA) in 100 ml „Fluor- aldehyde Reagent Diluent“ (Pierce, Rockford, IL, USA)
Injektionsvolumen:	100 µl
Säule:	Merck Superspher RP18, 125 x 4 mm (Länge x Innendurchmesser), 4-µm Partikelgröße; mit Vorsäule Merck LiChrospher RP18, 4 x 4 mm (Länge x Innendurchmesser), 5 µm Partikelgröße
Säulentemperatur:	20°C Raumtemperatur
Detektion:	Fluoreszenz Ex: 330 nm, Em: 445 nm
Eluenten:	A = 25 mM Natriumacetatpuffer pH 7 B = 25 mM Natriumacetatpuffer pH 5,3 C = Methanol gradient grade Merck

Tab. 2.2: HPLC-Gradientenprogramm.

Zeit (min)	A (%) pH 7	B (%) pH 5,3	C (%) MeOH	Fluß (ml/min)
0	91	4	5	0,8
48	61	4	35	0,8
80	3	38	59	0,8
85	21	4	75	0,6
90	91	4	5	0,8
95	91	4	5	0,8

### 3 Methodische Untersuchungen zur Bestimmung von Aminosäureenantiomeren

#### 3.1 Chromatographie

Da die chromatographische Trennung chemischer Verbindungen auf der unterschiedlichen Polarität und damit der unterschiedlichen physikalischen Wechselwirkung zwischen Probe sowie mobiler und stationärer Phase beruht, muß zur Trennung von Enantiomeren mindestens ein weiterer Faktor chiral sein. Daher gibt es zur Trennung von Enantiomeren drei mögliche Ansätze:

Trennung                    - auf einer chiralen stationären Phase,  
                                  - mit einer chiralen mobilen Phase,  
                                  - durch Derivatisierung mit einem chiralen Reagenz.

Zur Bestimmung von Aminosäureenantiomeren stehen verschiedene GC- und HPLC-Methoden zur Verfügung, wobei letztere wegen der einfachen Probenvorbereitung bei biologischen Fragestellungen bevorzugt eingesetzt werden. Im Gegensatz zur Gaschromatographie ist es bei der Flüssigchromatographie nicht notwendig, die Matrix komplett zu entfernen. So ist beispielsweise die Injektion von salzhaltigen Proben problemlos möglich.

Beim Einsatz von chiralen Phasen konnte mit flüssigchromatographischen Methoden bisher nur die Trennung einzelner Enantiomerenpaare erreicht werden (Lam & Malikin 1986, Bhushan & Joshi 1993, Brückner & Wachsmann 1996). Das Auflösungsvermögen ist gering und die Peakbreiten mit bis zu 5 min unbefriedigend. Bei der Derivatisierung von Aminosäuren mit enantiomerenreinen, chiralen Reagenzien wird ein weiteres asymmetrisches C-Atom hinzugefügt. Dadurch werden die Enantiomere in Diastereomere umgewandelt und können unter herkömmlichen Bedingungen mit hoher Auflösung getrennt werden. Die Detektionsempfindlichkeit und Selektivität kann durch die Umsetzung mit fluoreszierenden Reagenzien erheblich gesteigert werden. Neben der Verbesserung der optischen Eigenschaften verändern Derivatisierungsreagenzien, die meistens aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme enthalten, bei der Umsetzung

mit Aminosäuren auch deren chemische Eigenschaften, wie z. B. die Polarität. So werden die stark polaren Aminosäuren in hydrophobe Derivate umgewandelt, was die Trennung auf einer Reversed Phase-Säule ermöglicht. Durch das Anheften eines einheitlichen Markermoleküls werden die verschiedenen Aminosäurederivate im Vergleich zu den nativen Aminosäuren in ihren Eigenschaften untereinander jedoch ähnlicher. Das hat zur Folge, daß die Trennung der Aminosäuren an hydrophoben Umkehrphasen hohe Anforderungen an das Trennsystem stellt.

### 3.2 Chirale Derivatisierungsreagenzien

Bei der Derivatisierung hat man neben verschiedenen UV-aktiven Reagenzien die Wahl zwischen zwei Möglichkeiten: 1-(9-Fluorenyl)ethoxycarbonylchlorid (FLEC), der chiralen Variante von FMOC (9-Fluorenylmethoxycarbonylchlorid), oder o-Phthalaldehyd (OPA) in Kombination mit einem chiralen Thiol wie beispielsweise N-Acetyl-D-penicillamin (NAP) (Buck & Kummen 1987), N-Acetyl-cystein (NAC) (Aswad 1984) oder N-Isobutyrylcystein (IBC) (Abb. 3.1) (Brückner et al. 1989).

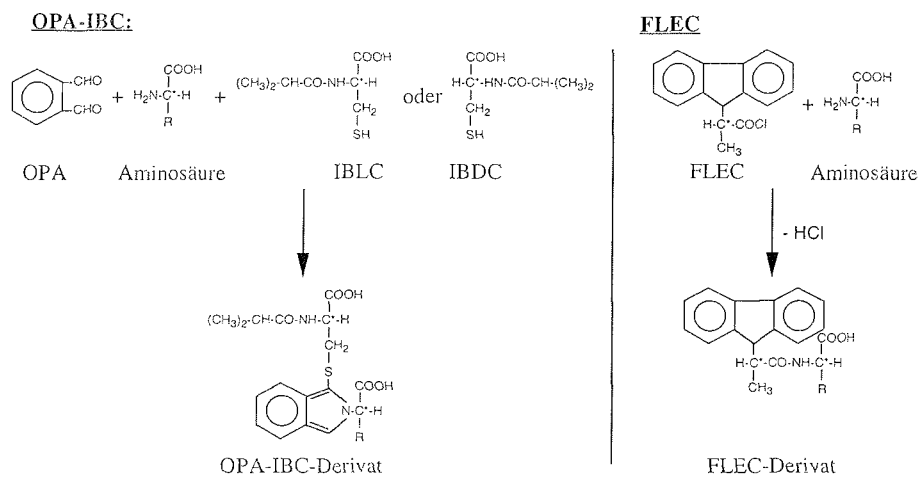


Abb. 3.1: Reaktionsschema für die Derivatisierung von Aminosäuren mit OPA-IBC bzw. FLEC.

Für marines partikuläres Material und für Regenwasser wurde die OPA-Methode in Verbindung mit NAC bereits beschrieben (Mopper & Zika 1987, Mopper & Furton 1991).

In biologischen Proben ist es wichtig, eine möglichst vollständige Trennung aller Aminosäuren zu erreichen, damit eine eindeutige Interpretation der Chromatogramme möglich ist. Dies wurde für beide Reagenzientypen beschrieben (Brückner et al. 1994, Einarsson et al. 1987), konnte aber in eigenen Versuchen nur für OPA erreicht werden. Eine Trennung in der Qualität, wie sie von Einarsson et al. (1987) beschrieben wurde, konnte auch in nachfolgenden Arbeiten nicht mehr erreicht werden (Hofsommer et al. 1989, Brückner et al. 1994, Okuma & Abe 1994).

Ortho-Phthaldialdehyd bildet mit primären Aminen in Gegenwart einer Thiolverbindung und alkalischem pH-Wert ein fluoreszierendes Isoindolringsystem (Abb. 3.1) (Simons & Johnson 1976). Zur Vorsäulenderivatisierung wurde OPA in Verbindung mit Mercaptoethanol erstmals von Lindroth und Mopper (1979) eingesetzt. Da die Aminogruppe bei der Reaktion in einen Heterozyklus eingebunden wird, können nur primäre Amine reagieren. Ein wichtiger Vorteil der Vorsäulenderivatisierung mit OPA ist, daß das überschüssige Reagenz nicht wie bei FLEC aus der Reaktionsmischung entfernt werden muß, da es selbst nicht fluoresziert. Im Chromatogramm tritt kein Reagenzpeak auf. Daher ist für diese Methode nur eine relativ einfache Derivatisierungsprozedur erforderlich. Das Detektionslimit von 10 nM für die meisten Aminosäuren bei der Verwendung von OPA/IBC ist ungefähr um den Faktor 10 empfindlicher als bei Derivatisierung mit FLEC.

Die Derivatisierung mit OPA zeigt folgende Nachteile:

- Die Empfindlichkeit für die Derivate von Cystein und Cystin ist gering.
- Die Reaktion verläuft sehr schnell; die gebildeten Derivate sind jedoch instabil, so daß zur Derivatisierung ein genau festgelegtes Zeitschema eingehalten werden muß. Dieses Problem kann durch Automatisierung mit einem Autosampler gelöst werden.
- Sekundäre Aminosäuren wie Prolin oder Hydroxyprolin reagieren nicht mit OPA.
- Die Reagenzien sind nur begrenzt haltbar.

### 3.3 Vorsäulenderivatisierung mit OPA-IBC

Die in der Literatur angegebenen Analysenbedingungen zur Aminosäurebestimmung sind in der Regel auf Proben ausgerichtet, bei denen kleine Volumina mit relativ hohen Konzentrationen zur Verfügung stehen. Beispiele hierfür sind die Untersuchung von biologischen Proben und Anwendungen in der Peptidchemie. Bei den Seewasserproben waren dagegen nur sehr niedrige Aminosäurekonzentrationen vorhanden.

Zusätzlich zu den in Proteinen enthaltenen Aminosäuren sollten auch  $\gamma$ -Aminobuttersäure (GABA) und  $\alpha$ -Amino-n-buttersäure (ABA) in die Trennung miteinbezogen werden, welche möglicherweise Abbauprodukte von Hydroxyamino-säuren sind (Bada & Hoopes, 1979), sowie D-allo-Threonin, das Epimerisierungsprodukt von Threonin und D-allo-Isoleucin, welches für die Datierung von Sedimenten verwendet wird (Schroeder & Bada 1976). Die Analysenbedingungen mußten daher angepaßt werden, um für diese Aufgabenstellung eine ausreichende Empfindlichkeit zu gewährleisten.

#### 3.3.1 Optimierung der Trennung

pH-Wert des Eluenten: Die Polarität von geladenen Verbindungen und somit ihre Wechselwirkung mit der stationären Phase hängt neben der Art des organischen Laufmittels stark vom pH-Wert des verwendeten Puffers ab. Um eine optimale Trennung zu erhalten, wurde ein Gradient aus zwei Pufferlösungen mit verschiedenen pH-Werten eingesetzt. So konnte die gute Trennung der früh eluierenden Aminosäuren bei pH 6,6 mit der verbesserten Auflösung der aliphatischen und aromatischen Aminosäuren (L-Isoleucin, L-Phenylalanin, L-allo-Isoleucin) bei pH 5,4 kombiniert werden. Durch die Verwendung von zwei verschiedenen pH-Werten bei den Eluenten konnte die Peak-Auflösung  $R_S$  von L-Isoleucin und L-Phenylalanin von  $R_S = 0,4$  bei pH 6,6 auf  $R_S = 1,1$  in einem isokratischen Puffersystem und auf  $R_S = 0,8$  bei einem



pH-Gradienten verbessert werden. Valin und Tryptophan zeigen die besten Trennung mit  $R_S$ -Werten von 10,8 und 9,8, während Asparaginsäure und Lysin die niedrigsten  $R_S$ -Werte aufweisen (Tabelle 3.1). Als organisches Laufmittel wird ausschließlich Methanol benötigt, was aufgrund des niedrigeren Dampfdrucks problemloser als Acetonitril und Tetrahydrofuran zu handhaben ist. Die Herstellung einer Mischung aus verschiedenen Laufmitteln ist nicht notwendig, wodurch Probleme wie Abdampfen der flüchtigeren Komponente und damit verbunden eine Verschlechterung der Trennung vermieden werden kann.

Säulentemperatur: Die beste Auflösung wurde bei Raumtemperatur erzielt, bei höheren Temperaturen verschlechterte sich die Auflösung rapide. Bei niedrigeren Temperaturen (5°C) steigt der Betriebsdruck über das Limit von 300 bar.

Abb. 3.2 zeigt Chromatogramme zweier Aminosäurestandards, derivatisiert mit OPA-IBLC (a) bzw. OPA-IBDC (B). Der Standard in Abb. 3.1a enthält 39 und in Abb. 3.1b 40 verschiedene Aminosäuren, einschließlich der nicht proteinogenen Aminosäuren DL- $\alpha$ -Amino-n-buttersäure,  $\gamma$ -Aminobuttersäure, DL-allo-Isoleucin (DL-allo-Ile) und D-allo-Threonin (D-allo-Thr). Alle Aminosäurepaare konnten in ihre Enantiomeren getrennt werden. Nur wenige Peaks zeigten eine weniger zufriedenstellende Trennung, abhängig von dem verwendeten Reagenz: Mit IBLC wurden die Peaks von D-Glutamin und L-Threonin, Glycin und D-Threonin, mit IBDC wurden die Peaks von L-Glutamin und D-Threonin, Glycin und D-Threonin sowie L-Alanin und D-allo-Threonin nicht vollständig getrennt. Durch Verwendung von beiden Reagenzien konnten jedoch fast alle Aminosäuren bestimmt werden. Asparagin und Glutamin werden bei der Hydrolyse vollständig zu Asparaginsäure bzw. Glutaminsäure abgebaut. Daher stellt die Koelution von Glutamin mit Threonin bei der Analyse von Hydrolysaten kein Problem dar. D-Threonin und D-allo-Threonin waren in allen Proben im Bereich der Nachweisgrenze. Daher war Glycin und Alanin ebenfalls exakt zu quantifizieren. Mit zunehmender Alterung der Säule traten Doppelpeaks bei Asparaginsäure und Glutaminsäure auf, welche die dissoziierte und nicht dissoziierte Form repräsentierten.

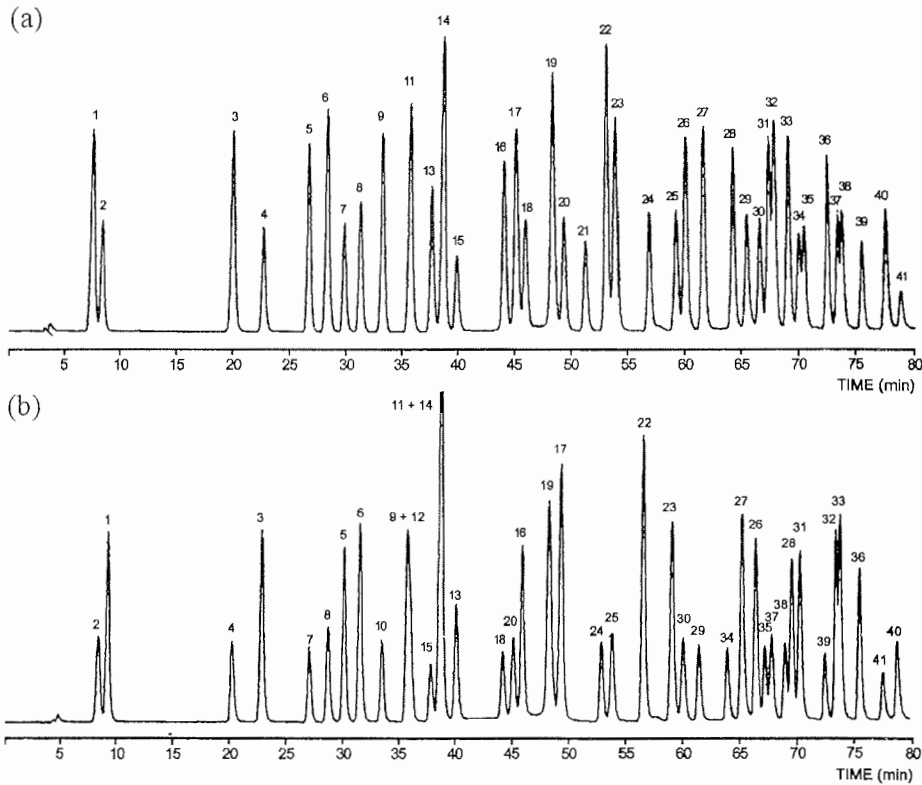


Abb. 3.2: Chromatogramme zweier Aminosäurestandards nach Derivatisierung mit OPA-IBLC (a) bzw. OPA-IBDC (b). Abkürzungen: 1 = L-Asp, 2 = D-Asp, 3 = L-Glu, 4 = D-Glu, 5 = L-Ser, 6 = L-Asn, 7 = D-Ser, 8 = D-Asn, 9 = L-Gln, 10 = D-Gln, 11 = L-Thr, 12 = D-Thr, 13 = L-His, 14 = Gly, 15 = D-His, 16 = L-Arg, 17 = L-Ala, 18 = D-Arg, 19 = GABA, 20 = D-Ala, 21 = D-allo-Thr, 22 = L-Tyr, 23 = L-ABA, 24 = D-Tyr, 25 = D-ABA, 26 = L-Val, 27 = L-Met, 28 = L-Trp, 29 = D-Met, 30 = D-Val, 31 = L-Phe, 32 = L-Ile, 33 = L-allo-Ile, 34 = D-Trp, 35 = D-Phe, 36 = L-Leu, 37 = D-Ile, 38 = D-allo-Ile, 39 = D-Leu, 40 = L-Lys, 41 = D-Lys (Fitznar et al. 1999).

### 3.3.2 Optimierung der Derivatisierungsreaktion

Linearität: Das Fluoreszenzsignal war über einen Bereich von 0,5 bis 400 pmol pro Aminosäure linear (5nM - 2µM) (Abb. 3.3). Bei höheren Konzentrationen lag das Signal außerhalb des Arbeitsbereichs des Integrators. Das Detektionslimit lag im unteren picomol-Bereich und war vergleichbar mit anderen OPA-Methoden. Durch einen größeren Überschuß der beiden Reagenzlösungen konnte keine weitere Steigerung der

## Methodische Untersuchungen

Empfindlichkeit erreicht werden. Ebenso hatte eine Verlängerung der Reaktionszeit auf mehr als 3 min keinen Einfluß auf die Peakflächen, was eine vollständige Derivatisierung anzeigt.

Reproduzierbarkeit: Die relative Standardabweichung der Peakflächen beträgt zwischen 0,6 und 5,45% ( $n = 4$ ), mit Ausnahme von Lysin und Histidin (Tabelle 3.1). Lysin bildet instabile OPA-IBLC-Derivate (Brückner et al. 1994). Durch die starke Retention und damit hohe Verweildauer auf der Säule kommt es möglicherweise zu einer Zersetzung des Lysinderivats während der Analyse. Ein weiterer Faktor kann der niedrige pH-Wert am Ende des Gradienten sein. Umagat (1982) berichtete von der Instabilität des OPA-Mercaptoethanol-Derivats von Lysin unter vergleichbaren Bedingungen. Die Standardabweichungen der Retentionszeiten lagen zwischen 0,1 und 0,7 min (Tabelle 3.1).

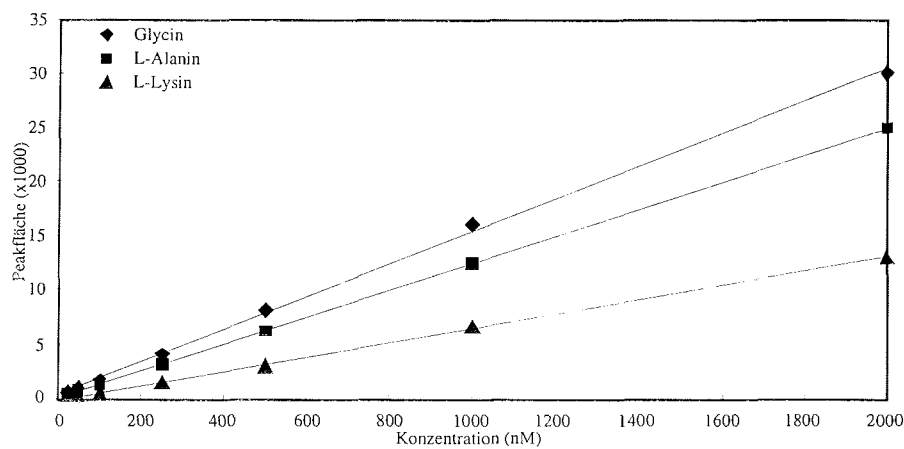


Abb. 3.3: Verdünnungsreihe eines Standards. Als Beispiel sind die Peakflächen von Glycin, Alanin und Lysin in Abhängigkeit von der Konzentration abgebildet.

pH-Wert der Reaktionslösung: Die Proben wurden direkt nach der Derivatisierung ohne vorherige Neutralisation injiziert. Eine Neutralisation auf pH 7,5 durch Zugabe von 20 µl HCl (7,5%) verursachte eine Abnahme des Signals um durchschnittlich 20% (Abb. 3.4). Um einen hohen Verschleiß der Säulen durch den hohen pH-Wert der Probenlösung zu vermeiden, wurde ein Injektionsvolumen von 100 µl nicht überschritten.

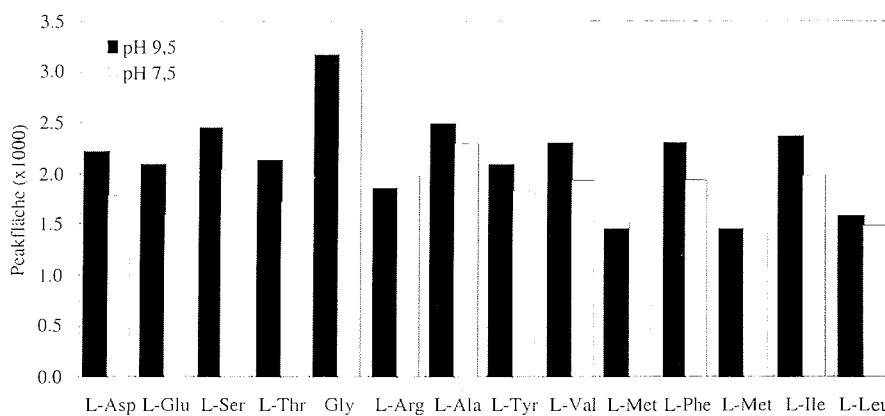


Abb. 3.4: Peakflächen einzelner Aminosäuren mit (pH 7,5) und ohne (pH 9,5) Neutralisation nach der Derivatisierung.

Matrixabhängigkeit: Seewasser enthält ungefähr 34 g Salz pro Liter. Der Salzgehalt von Hydrolysaten liegt durch die Zugabe von Salzsäure und anschließender Neutralisation mit Natronlauge bei 125 g/l. In Abb. 3.5 ist die Abhängigkeit des Signals von dem Salzgehalt dargestellt. Für einen salzhaltigen Standard (100 g/l) erhält man für Glutaminsäure, Phenylalanin, Isoleucin und Leucin ein deutlich geringeres Signal. Die Intensität bei Histidin ist dagegen deutlich erhöht. Möglicherweise wird die Derivatisierungsreaktion durch die erhöhte Polarität der Reaktionslösung beeinflusst. Die externen Standards zur Kalibrierung wurden daher mit 125 g Salz pro Liter versetzt.

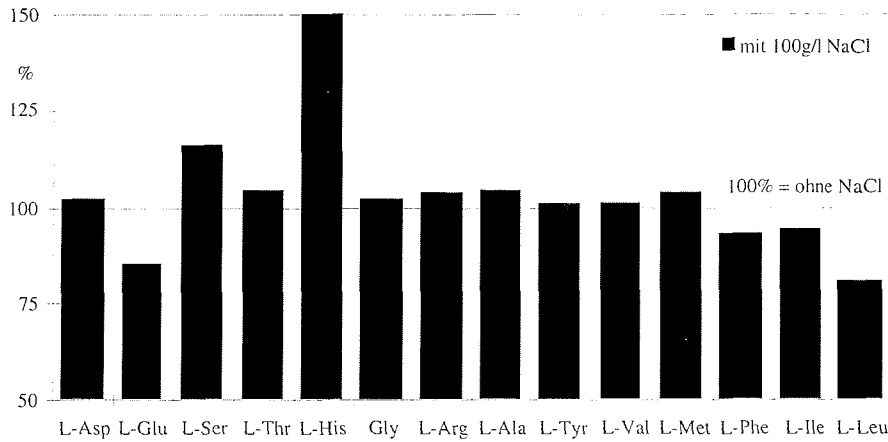


Abb. 3.5: Einfluß des Salzgehalts auf die Peakflächen: Prozentualer Unterschied zwischen einem Standard mit bzw. ohne NaCl (100 g/l). (100%: Standard ohne NaCl-Zugabe).

Haltbarkeit der Reagenzien: Die Reagenzien sind nur begrenzt haltbar. Das OPA-Reagenz ist oxidationsempfindlich. Die Aldehydgruppen können in der alkalischen Lösung einer Aldolreaktion unterliegen. Auch IBC ist in Methanol gelöst nur ungefähr eine Woche haltbar, da die Thiolgruppe oxidationsempfindlich ist und durch Feuchtigkeit die Isobutyryl-Schutzgruppe abgespalten wird. Im Reagenzienblank treten infolge dessen Geisterpeaks mit einer Retentionszeit von 9 min und 48 min auf, welche dem ungeschützten Cystein bzw. der Cysteinsäure zuzuordnen sind.

Methodische Untersuchungen

Tab. 3.1: Absolute Retentionszeiten (t), Auflösung (R<sub>S</sub>) und relative Standardabweichung (R.S.D) der Peakflächen für OPA-IBLC-Derivate.

Peak Nr.	Aminosäure	Retentionszeit (min) ±Standardabweichung		Auflösung R <sub>S</sub>	R.S.D. der Peakflächen (%)	
		L-Form	D-Form		L-Form	D-Form
1,2	L/D-Asparaginsäure	7,4 ±0,1	8,3 ±0,2	1,5	2,1	0,6
3,4	L/D-Glutaminsäure	19,9 ±0,5	22,5 ±0,5	4,4	2,8	3,1
5,7	L/D-Asparagin	26,6 ±0,4	29,8 ±0,4	5,3	3,6	3,7
6,8	L/D-Serin	28,2 ±0,4	31,2 ±0,4	4,9	3,5	3,5
9,10	L/D-Glutamin	33,1 ±0,5	35,6 ±0,5	4,1	3,2	n.b.
11,12	L/D-Threonin	35,6 ±0,4	38,5 ±0,4	4,9	3,3	n.b.
13,15	L/D-Histidin	37,5 ±0,5	39,8 ±0,5	3,8	8,1	10,2
14	Glycin	38,5 ±0,6		-	3,1	
16,18	L/D-Arginin	44,0 ±0,5	45,9 ±0,5	3,1	3,4	2,6
17,20	L/D-Alanin	45,0 ±0,5	49,3 ±0,6	7,1	2,6	3,7
19	GABA	48,2 ±0,6		-	0,5	
21	D-allo-Threonin	n.b.	51,2 ±0,5	-	n.b.	3,3
22,24	L/D-Tyrosin	53,1 ±0,6	56,8 ±0,7	6,3	3,0	4,2
23,25	L/D-ABA	53,8 ±0,5	59,2 ±0,6	8,9	3,4	2,7
26,30	L/D-Valin	60,0 ±0,4	66,5 ±0,5	10,8	2,9	4,4
27,29	L/D-Methionin	61,5 ±0,5	65,3 ±0,5	6,3	3,0	2,8
28,34	L/D-Tryptophan	64,1 ±0,6	69,9 ±0,7	9,6	3,5	5,2
31,35	L/D-Phenylalanin	67,2 ±0,5	70,3 ±0,5	5,2	1,6	6,7
32,37	L/D-Isoleucin	67,7 ±0,5	73,3 ±0,4	9,4	5,4	2,5
33,38	L/D-allo-Isoleucin	68,9 ±0,5	73,7 ±0,4	8,0	3,8	3,0
36,39	L/D-Leucin	72,4 ±0,4	75,4 ±0,4	5,0	2,3	2,3
40,41	L/D-Lysin	77,4 ±0,5	78,7 ±0,4	2,1	7,2	7,9

Abkürzungen: GABA =  $\gamma$ -Aminobuttersäure, ABA =  $\alpha$ -Amino-n-buttersäure, n.b. = nicht bestimmt. Anzahl der Messungen n = 4.

### 3.3.3 Optimierung der Detektion

Anregungswellenlänge: Das Anregungsspektrum der OPA-IBLC-Derivate von L-Alanin zeigt bei 230 und 335 nm zwei Maxima (Brückner et al. 1991). Für die Detektion sind beide Anregungswellenlängen geeignet. Die Empfindlichkeit ist bei 230 nm im Durchschnitt fünfmal höher als bei einer Anregung bei 335 nm, in biologischen Proben ist jedoch sowohl die Beeinträchtigung durch Störpeaks als auch das Rauschen größer. Aufgrund der höheren Selektivität wurde eine Wellenlänge von 335 nm zur Anregung verwendet.

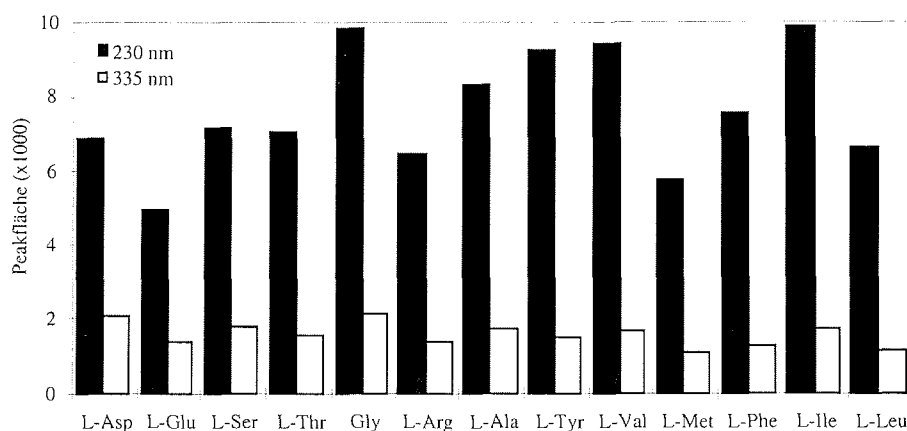


Abb. 3.6: Vergleich der Peakflächen eines Aminosäurestandards bei Anregung mit 230 nm bzw. 335 nm.

Cross-Check: L-Enantiomere von Aminosäuren eluieren bei Verwendung von IBLC vor den entsprechenden D-Enantiomeren (Abb. 3.2). Diese Elutionsreihenfolge kehrt sich bei der Verwendung des IBDC-Reagenzes um (D vor L). Durch die Derivatisierung eines DL-Aminosäurepaares mit IBLC werden die diastereomeren IBLC-L- und IBLC-D-Aminosäurederivate gebildet. Entsprechend werden bei Verwendung des IBDC-Reagenz die IBDC-L- und IBDC-D-Aminosäurederivate gebildet. Da die IBLC-L- und die IBDC-D-Aminosäurederivate (bzw. IBDC-L- und IBLC-D-Aminosäurederivate) Enantiomere (Spiegelbilder) sind, können sie unter diesen Bedingungen nicht getrennt werden. Achirale Aminosäuren, wie Glycin und GABA, bilden enantiomere Derivate, welche ebenfalls nicht getrennt werden. Diese Eigenschaft

macht es möglich, koeluiierende Peaks zu detektieren. Während enantiomere Aminosäuren ihre Elutionsreihenfolge vertauschen, bleiben koeluiierende Peaks an der gleichen Stelle, solange sie nicht gleichzeitig chiral und derivatisiert sind. Dadurch war es möglich, Aminosäuren in biologischen Matrices mit zwei Läufen zuverlässig zu quantifizieren.

Ein Beispiel hierfür ist das Chromatogramm einer Seewasserprobe (Abb. 3.7). Bei Glutaminsäure (Peak 3 und 4) wird die Elutionsreihenfolge des L- und des D-Enantiomers vertauscht, das Verhältnis der Peakflächen zueinander bleibt gleich. Es ergibt sich kein Hinweis auf eine koeluiierende Substanz. Bei Asparaginsäure dagegen ist bei Derivatisierung mit IBDC ein wesentlich höherer Peak für das D-Enantiomer (Peak 1) zu sehen als mit IBLC. Dies legt nahe, daß beim IBDC-Lauf eine Verunreinigung unter dem eigentlichen D-Asp-Peak liegt.

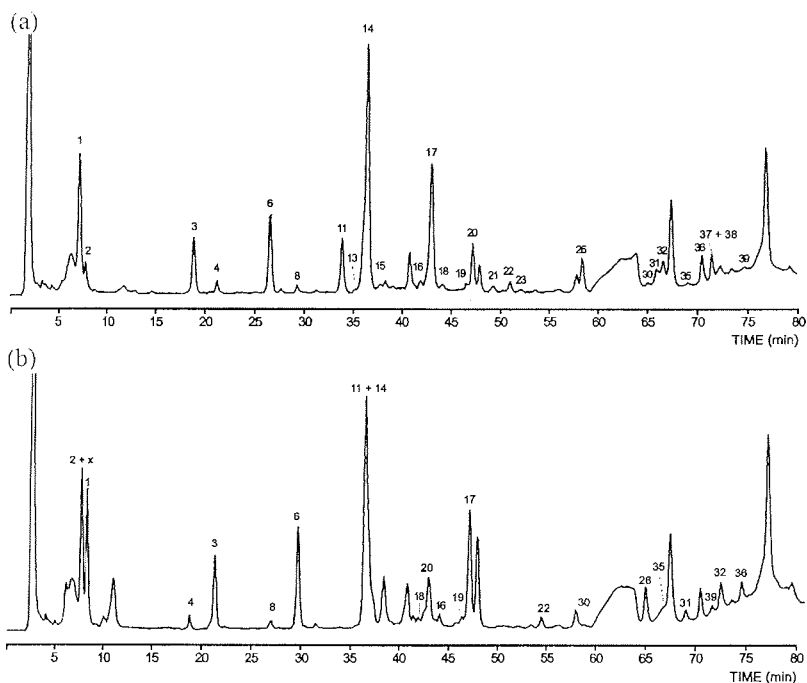


Abb. 3.7: Chromatogramm einer Seewasserprobe, derivatisiert mit OPA-IBLC (a) und OPA-IBDC (b). 1 = L-Asp, 2 = D-Asp, 3 = L-Glu, 4 = D-Glu (Fitznar et al. 1999)



### 3.4 Hydrolyse von gebundenen Aminosäuren

Um gebundene Aminosäuren quantifizieren zu können, müssen sie zuerst durch eine Hydrolyse in Monomere zerlegt werden. Standardbedingung hierfür ist eine Hydrolyse in 6 M Salzsäure bei 110°C für 24 h unter Stickstoffatmosphäre. Hierbei werden die Amidbindungen in den Peptiden und Proteinen gespalten und die Aminosäuren in freie Hydrochloride überführt. Nach Neutralisation mit Puffer können die freien Aminosäuren derivatisiert und quantifiziert werden. Dieses Verfahren der Hydrolyse und Neutralisation führte, wie sich bei der Mehrfachbestimmung von Proben und Standards gezeigt hat, zu einer guten Reproduzierbarkeit für partikuläre und gelöste Proben. Die Konzentration der gebundenen Aminosäuren (CAA, combined amino acids) errechnet sich aus der Differenz der nach der Hydrolyse gemessenen Aminosäuren (TDAA, total dissolved amino acids) und den freien Aminosäuren (FAA) ( $CAA = TDAA - FAA$ ).

#### 3.4.1 Quantitative Bestimmung

Die Wiederfindung der Aminosäuren nach der Hydrolyse von Standards und Proteinen ist sehr zuverlässig. Da in den marinen Proben die Aminosäuren jedoch nicht in chemisch definierter Form vorliegen und kein Vergleichsmaterial mit bekanntem Aminosäuregehalt zur Verfügung steht, konnte keine Aussage über die Vollständigkeit der Hydrolyse getroffen werden. Bei der Hydrolyse laufen zwei Prozesse parallel zueinander ab: Einerseits die Spaltung der Bindungen und damit die Freisetzung der Aminosäuren und andererseits der Abbau und die Zersetzung von Aminosäuren durch die drastischen Bedingungen. So werden die Amide Asparagin und Glutamin quantitativ zu den Carbonsäuren Asparaginsäure und Glutaminsäure abgebaut. In Hydrolysaten können sie daher jeweils nur gemeinsam als Summe bestimmt werden. Tryptophan wird vollständig zersetzt und kann nicht quantifiziert werden. Methionin wird trotz der Zugabe von Ascorbinsäure als Antioxidationsmittel nicht reproduzierbar zu dem entsprechenden Sulfoxid oder Sulfon oxidiert.

## Methodische Untersuchungen

Um den Abbau der einzelnen Aminosäuren und den Einfluß der stark salzhaltigen Matrix zu berücksichtigen, wurden Aminosäurestandards (100 - 400 nM) in verschiedenen Matrices vor und nach der Hydrolyse verglichen. Aus den erhaltenen Peakflächen konnte so die Wiederfindung berechnet werden. Der Verlust an Aminosäuren wurde über einen Korrekturfaktor in den Konzentrationsberechnungen berücksichtigt. Da die Hydrolyse und damit die Abbaureaktion unter achiralen Bedingungen erfolgt, ergaben sich für ein Enantiomerenpaar jeweils die identischen Werte für die Wiederfindung (Tab. 3.2).

Methodische Untersuchungen

Tabelle 3.2: Wiederfindung nach der Hydrolyse in 6 N HCl (110°C, 24 h) in verschiedenen Matrices.

Aminosäure	Wiederfindung in MilliQ-Wasser (%)	Wiederfindung in Seewasser (%)
Asp	91	102
Glu	112	102
Ser	81	95
Thr	101	100
His	87	100
Gly	88	96
Arg	91	102
Ala	91	106
allo-Thr	88	103
GABA	100	105
Tyr	87	102
ABA	99	105
Val	93	106
Met	0	0
Phe	90	95
Ile	90	107
allo-Ile	84	107
Leu	84	107
Lys	87	98

### 3.4.2 Razemisierung während der Hydrolyse

Während der Hydrolyse können die Aminosäuren zu einem Teil razemisieren, katalysiert durch die hohen Temperaturen und den stark sauren pH-Werten (Liardon et al. 1981). Die Hydrolyse von Aminosäurestandards wurde daher häufig zur Blankbestimmung für die Razemisierung benutzt. Die Ergebnisse sind aber nicht in jedem Fall aussagekräftig. In dem Dipeptid L-Phe-L-Ser razemisiert der L-Phe-Rest bei der Hydrolyse wesentlich stärker als in freiem L-Phenylalanin (Manning 1970). Die Razemisierung ist abhängig von der chemischen Umgebung und Art der Bindung der einzelnen Aminosäuren. Die Enantiomerenverhältnisse in Hydrolysaten von kommerziellen D-Aminosäurestandards lagen im Bereich von 5 % (Tab. 3.3). Daher erlauben diese Werte nur eine Abschätzung der Razemisierung. Die Daten sind aus diesem Grund nicht um den Razemisierungsblank korrigiert worden.

Tabelle 3.3: Razemisierung eines L-Aminosäurestandards infolge Hydrolyse.

Aminosäure	Razemisierung %	Razemisierung D/L
Asp	4,45	0,047
Glu	2,15	0,022
Ser	1,05	0,011
Ala	2,26	0,023
Tyr	1,56	0,016
Phe	0,66	0,007
L-Ile/D-allo-Ile	0,97	0,010
Leu	1,79	0,018

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Charakterisierung des Probengebiets

#### 4.1.1 Temperatur und Eisbedeckung

Zum Zeitpunkt der Probennahme lagen die Oberflächentemperaturen in der südlichen Laptevsee deutlich oberhalb  $0^{\circ}\text{C}$ , in der nördlichen Laptevsee dagegen mit Werten unterhalb  $-1,5^{\circ}\text{C}$  nahe dem Gefrierpunkt von Seewasser. Diese Temperaturverteilung spiegelt die Eisgrenze wider, welche sich durch den Einfluß von Wind und Lenausstrom nordwärts verlagerte (Abb. 4.1). Anfang Juli war östlich von Severnaya Zemlya und der Taymyrhalbinsel noch eine starke Eisbedeckung vorhanden, die bis zum Ende der ARK XI/1-Expedition auf den  $81^{\circ}$  Breitengrad zurückging. Im östlichen Teil der Laptevsee war diese Bewegung weniger stark ausgeprägt.

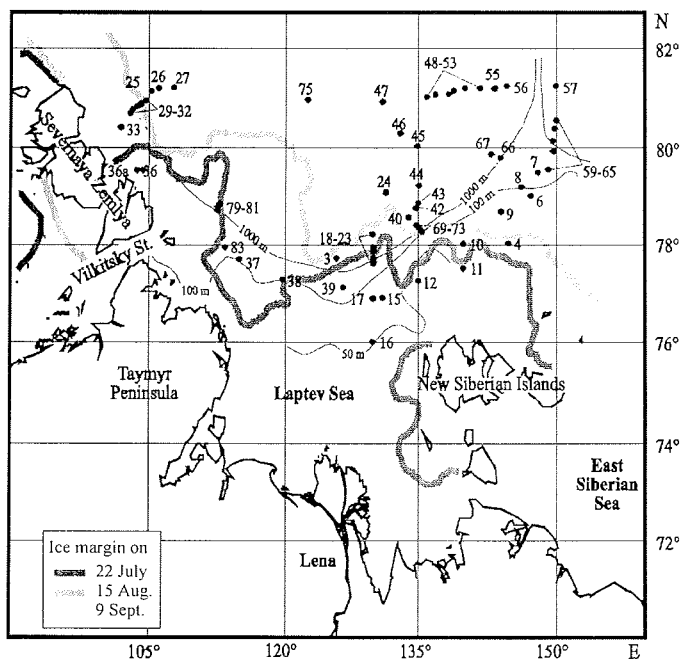


Abb. 4.1: Veränderung der Eisgrenze vom 22. Juli zum 9. September im Probengebiet der ARK XI/1-Expedition (NSIDC-Daten von J. Kolatschek, Kattner et al., in Druck).

Nördlich des Kontinentalhangs sanken die Wassertemperaturen der Halokline in 100 m Tiefe auf unter  $-1,5^{\circ}\text{C}$  ab. Durch den Einfluß des warmen atlantischen Wassers erreichte die Temperatur in ca. 250 m Tiefe ein Maximum mit Werten oberhalb  $1,5^{\circ}\text{C}$ . Direkt am Kontinentalhang lagen die Temperaturen bis zu einer Tiefe von 250 m unter  $0^{\circ}\text{C}$ , wurden also durch die atlantischen Wassermassen nicht wesentlich beeinflusst.

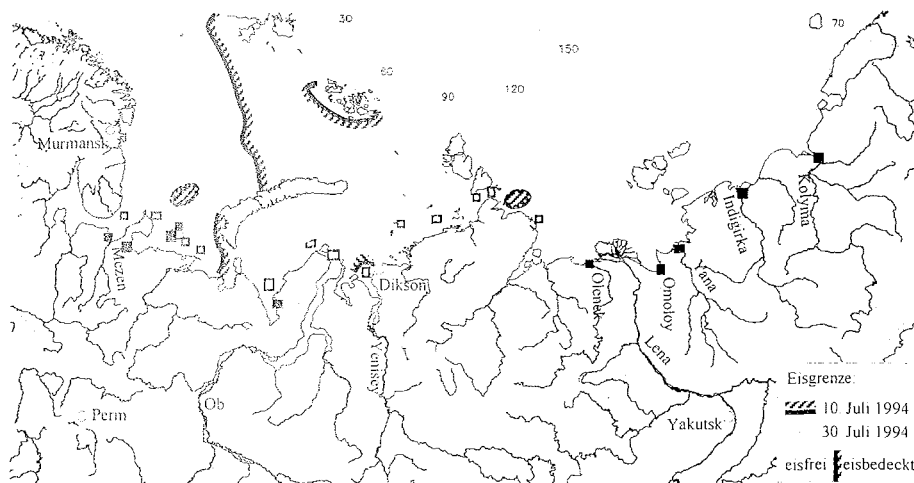


Abb. 4.2: Eisgrenze zu Beginn und am Ende der Probennahme der SWEDARCTIC-Expedition 10.06-30.06.1994 (nachgezeichnet anhand von SSM/I-Satellitenbildern (DMSP)).

Temperaturdaten für die SWEDARCTIC-, Lena- und Yanaproben liegen nicht vor. Einen Eindruck über die Temperaturen des Oberflächenwassers im Küstenbereich gibt uns die Eisverteilung. In Abb. 4.2 ist die Eisbedeckung im Zeitraum der Probennahme vom 10. Juni bis zum 30. Juni 1994 wiedergegeben. Die Eisgrenze wurde anhand von SSM/I-DMSP-Satellitenbildern ermittelt. Zu Beginn der SWEDARCTIC-Expedition war die Kara- und Laptevsee bis auf zwei kleinere Polynjas östlich der Taymyrhalbinsel und südlich von Franz-Josef-Land noch komplett mit Eis bedeckt. Der Ausstrom von Yenisey und Ob hatte zu diesem Zeitpunkt das Eis noch nicht zurückgedrängt. Knapp drei Wochen später hatte sich die Eisgrenze deutlich weiter an die Südspitze von Severnaya Zemlya verschoben. Auch an der Mündung von Ob, Yenisey und Lena ging die Eisbedeckung zurück. Die Ostsibirische See und die Laptevsee waren während der ganzen Expedition eisbedeckt.

Die Probennahme der Lena- und Yanaexpeditionen erfolgte jeweils in den Sommermonaten. Während dieser Zeit waren die Flüsse eisfrei. Nur im Mündungsbereich der Lena waren zu Beginn der Expedition einige Abschnitte noch nicht befahrbar.

#### 4.1.2 Salzgehalt

Von den sibirischen Flüssen werden große Mengen von Frischwasser in den Arktischen Ozean eingetragen, was sich in dem niedrigen Salzgehalt der Oberflächenschicht widerspiegelte. Mit Ausnahme einer Probe im Gebiet der Yeniseymündung (Salzgehalt 1,68) hatten die küstennahen marinen Stationen der SWEDARCTIC-Expedition einen Salzgehalt von 25,4 bis 33,7.

In der südlichen Laptevsee wurden in der durchmischten Oberflächenschicht (Surface Mixed Layer) Salzgehalte kleiner 31,7 gemessen, die sich in nordwestliche Richtung fortsetzten und den Lenaausfluß markieren. Nördlich der Neusibirischen Inseln sowie nördlich von Servernaya Zemlya fand man mit Werten über 33 die höchsten Salzkonzentrationen. Die vertikale Verteilung zeigte deutlich die Schichtung. In Transekt C in der Laptevsee (schwarze Linie in Abb. 4.3) nahm der Salzgehalt mit zunehmender Wassertiefe zu, bis er im Amundsenbecken in einer Tiefe von 3000-4000 m das Maximum mit 34,9 erreicht (Abb. 4.3).

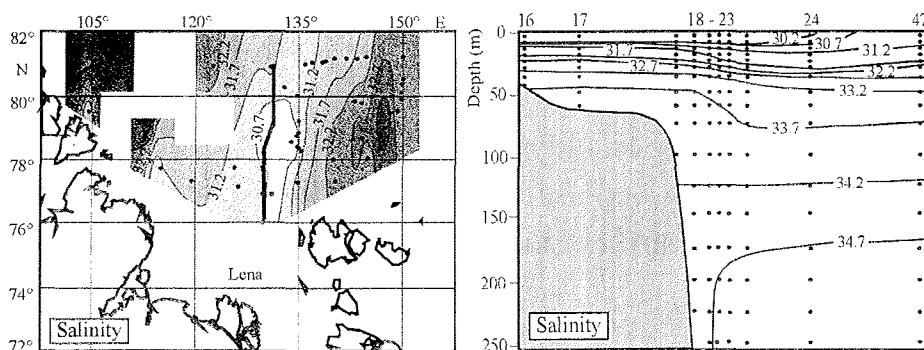


Abb. 4.3: Horizontale und vertikale Verteilung des Salzgehalts in der Laptevsee. Die Werte der horizontalen Verteilung sind über eine Tiefe von 0-30 m integriert. Transekt C ist durch eine Linie gekennzeichnet (aus Kattner et al., in Druck).

#### 4.2 Anorganischer Stickstoff

Die Konzentration des gelösten anorganischen Stickstoffs (DIN) in den Flußproben variierten im Bereich von 0,21  $\mu\text{M}$  bis 8,75  $\mu\text{M}$ ; der Mittelwert lag bei 2,37  $\mu\text{M}$ . Nitrat leistete den größten Beitrag zum DIN, gefolgt von Ammonium, während Nitrit nur in Spuren vorhanden war. Die Lena hatte mit einem Mittelwert von 0,78  $\mu\text{M}$  über den gesamten Verlauf den niedrigsten Gehalt an DIN, verglichen mit der Yana und den anderen Flußproben.

In den sibirischen Schelfgebieten lagen die Oberflächenkonzentrationen im Bereich von 0,03 – 7,41  $\mu\text{M}$  (Mittelwert 2,33  $\mu\text{M}$ ). Auffällig waren die hohen DIN-Konzentrationen im Mündungsbereich von Ob und Yenisey mit Werten über 6,5  $\mu\text{M}$ , welche sich in Übereinstimmung mit der vorherrschenden Oberflächenströmung in nordöstliche Richtung fortsetzten.

Die DIN-Werte in der Laptevsee waren in der Oberfläche mit einem Mittelwert von  $3,8 \pm 2,2$   $\mu\text{M}$  relativ niedrig. Aufgrund der niedrigen DIN-Konzentration an der Lenamündung von 0,28  $\mu\text{M}$  existierte nur ein minimaler Stickstoffeintrag. Die niedrigsten Werte wurden in dem östlichen Teil der Laptevsee mit höheren Oberflächentemperaturen sowie an der Eisgrenze gemessen. Nördlich der Neusibirischen Inseln fand man Werte von über 6  $\mu\text{M}$ . Entlang dem Transekt C war der Stickstoffgehalt bis zu einer Tiefe von 10-15 m erschöpft. In den Schelfgebieten der Laptevsee stiegen die Konzentrationen mit zunehmender Tiefe bis auf 10  $\mu\text{M}$  an und im offenen Ozean bis auf 16  $\mu\text{M}$ . Die Zunahme des DIN mit der Tiefe läßt sich durch eine exponentielle Kurve beschreiben ( $\text{Tiefe} = 4,1 \cdot \exp(0,37 \cdot \text{DIN})$ ;  $r = 0,91$ ,  $n = 305$  (gesamter ARK XI/1-Probensatz),  $p < 0,001$ ) (Abb. 4.4).



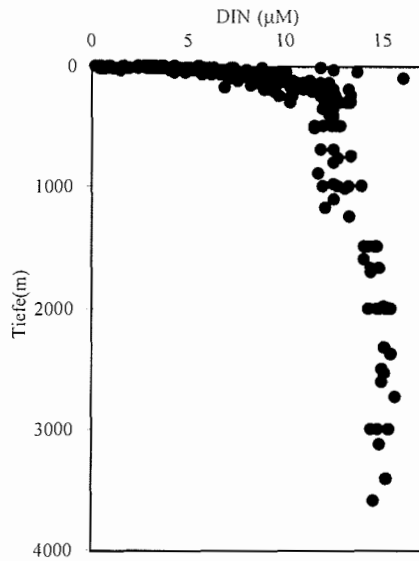


Abb. 4.4: Tiefenverteilung des gelösten anorganischen Stickstoffs (DIN, in  $\mu\text{M N}$ ) in der Laptevsee (gesamter ARK XI/1 Probensatz).

#### 4.3 Gelöster und partikulärer organischer Stickstoff

Die Flußproben hatten mit einem Mittelwert von  $11,6 \mu\text{M N}$  den höchsten DON-Gehalt, welcher mit zunehmender Entfernung von der Mündung stark abnahm. Im Oberflächenwasser der küstennahen Schelfgebiete und in der Laptevsee verringerten sich die Konzentrationen auf Werte von  $6-7 \mu\text{M N}$ , in der Grönlandsee lagen sie bei  $4,2 \mu\text{M N}$  (Tab. 4.1).

Tab. 4.1: Gelöster und partikulärer Stickstoff in der Arktis.

	Anzahl der Proben	DIN (in $\mu\text{M N}$ )	DON (in $\mu\text{M N}$ )	PON (in $\mu\text{M N}$ )
Flüsse	12	$2,4 \pm 2,5$	$11,6 \pm 3,6$	11,6
Schelf	14	$2,3 \pm 2,5$	$7,6 \pm 2,4$	1,2
Laptevsee:				
Oberfläche	17	$2,9 \pm 1,2$	$6,1 \pm 1,0$	n.a.
Halokline	28	$8,2 \pm 1,5$	$4,6 \pm 0,6$	n.a.
Atlantikwasser	11	$12,4 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,3$	n.a.
Tiefenwasser	16	$14,0 \pm 1,0$	$3,3 \pm 0,6$	n.a.
Grönlandsee*:				
Oberfläche*	1	4,4*	4,2*	n.a.
Tiefenwasser*	1	14,8*	2,8*	n.a.

(\*: Daten aus Lara et al. 1993; n.a.: nicht analysiert)

Mit zunehmender Tiefe war in der Laptevsee eine starke Abnahme des DON auf Werte um  $3,3 \mu\text{M}$  zu verzeichnen, wobei sich die Konzentrationen im Atlantikwasser (200-500 m Tiefe) nicht wesentlich von denen im Tiefenwasser ( $\geq 1000$  m) unterscheiden.

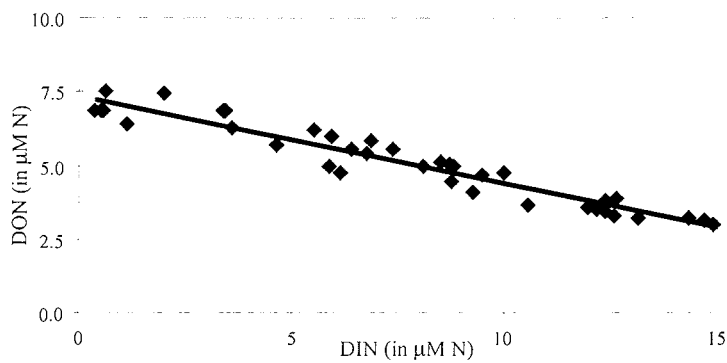


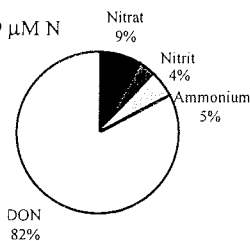
Abb. 4.5: Beziehung zwischen DIN und DON in der Laptevsee (Transekt C).

Gleichzeitig nahmen die Werte für DIN mit der Tiefe zu. Eine lineare Regression für die DIN- und DON-Werte der Laptevseeproben ergab eine hochsignifikante inverse Korrelation ( $r=0,97$ ;  $n=39$ ;  $p<0,001$ ) mit der Gleichung  $DON=-0,3DIN+7,4$  (Abb. 4.5).

Der Gehalt an gelöstem Stickstoff (DN) lag in den Flußproben bei  $13,9 \mu\text{M}$ , in den marinen Proben bei  $9,9 \mu\text{M}$  (Schelfgebiete der SWEDARCTIC-Expedition) und  $8,6 \mu\text{M N}$  (Grönlandsee, Lara et al. 1993). Vergleicht man die Zusammensetzung des gelösten Stickstoffs (Abb. 4.6) in den einzelnen Gebieten, so nahm DON, der in den Flüssen den überwiegenden Anteil (82%) beisteuerte, in der Grönlandsee auf 49% ab. Im Gegenzug stieg der Anteil des DIN von 18% in den sibirischen Flüssen auf 51% in der Grönlandsee an, was im Wesentlichen auf den Beitrag von Nitrat zurückzuführen war. Ammonium und Nitrit zeigten keine Tendenz.

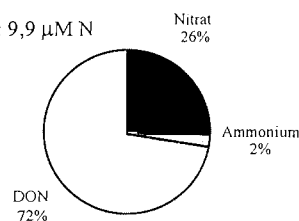
**Fluß**

DIN+DON:  $13,9 \mu\text{M N}$



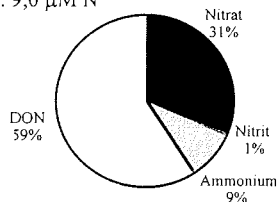
**Schelf**

DIN+DON:  $9,9 \mu\text{M N}$



**Laptevsee**

DIN+DON:  $9,0 \mu\text{M N}$



**Grönlandsee**

DIN+DON:  $8,6 \mu\text{M N}$

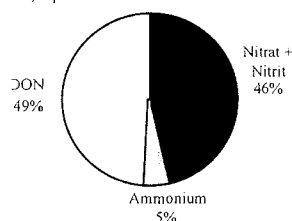


Abb. 4.6: Mittlere prozentuale Verteilung der gelösten Stickstoffverbindungen in der Oberfläche (Grönlandsee: Daten aus Lara et al. 1993).

## Ergebnisse

Bezieht man den partikulären Stickstoff in die Betrachtung ein, so wird der Unterschied zwischen Flußwasser und Seewasser noch deutlicher. Die Gesamtstickstoffkonzentration in den Flußproben (DIN+DON+PON) halbierte sich von 25,5  $\mu\text{M N}$  auf 11,1  $\mu\text{M N}$  in den Schelfgebieten. Maßgeblich verantwortlich war hierfür die Abnahme des PON-Gehalts auf 10% seiner Ausgangskonzentration.

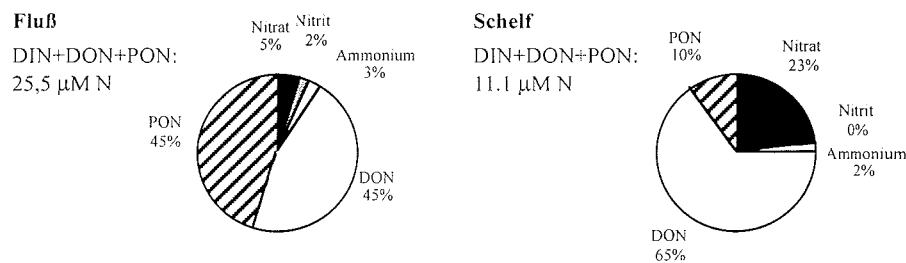


Abb. 4.7: Mittlere prozentuale Verteilung des gelösten und partikulären Stickstoffs: Vergleich der Flußproben mit Proben aus den Schelfgebieten.

### 4.4 Das C/N-Verhältnis in den einzelnen Regionen

Das C/N-Verhältnis des gelösten organischen Materials in den Flußproben hatte einen mittleren Wert von ca. 48, in den angrenzenden Schelfgebieten von ca. 22 und in der Laptevsee von ca. 20. Das Verhältnis war von der Tiefe unabhängig und variierte in den einzelnen Wasserschichten zwischen 19 und 21 (Tab. 4.2). In Abbildung 4.8 ist organischer Kohlenstoff (OC) gegen organischen Stickstoff (ON) für partikuläres und gelöstes Material aufgetragen. Während die Flußwasserproben stark streuten, variierten die Laptevseeeproben nur in einem sehr kleinen Bereich. Beide Probentypen lassen sich jeweils durch eine Gerade mit unterschiedlicher Steigung beschreiben ( $C/N_{\text{Fluß}}: \text{DON}=0,019 \cdot \text{DOC}+2,27; r=0,86; p>0,001; C/N_{\text{Laptevsee}}: \text{DON}=0,040 \cdot \text{DOC}+1,93; r=0,76, p>0,001$ ).

Im Gegensatz zum gelösten Material war bei den partikulären C/N-Verhältnissen kein deutlicher Unterschied zwischen marinen und Flußwasserproben vorhanden. Die Werte unterschieden sich nur geringfügig mit 12 für die Flußwasserproben und 13 für die

## Ergebnisse

Schelfproben (Tab. 4.2). Eine Regression führt zu zwei fast deckungsgleichen Geraden ( $C/N_{\text{Fluß}}$ :  $\text{PON}=0,080\text{POC}+0,9$ ;  $C/N_{\text{Schelf}}$ :  $\text{PON}=0,081\text{POC}+0,1$ ; beide  $r<0,9$ ,  $p>0,001$ ).

Tab. 4.2: C/N-Werte für gelöstes und partikuläres Material. Angegeben ist der Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung; () : Anzahl der Proben.

	DOM	POM
Fluß	48 $\pm$ 10 (10)	12 $\pm$ 2 (30)
Schelf	22 $\pm$ 9 (12)	13 $\pm$ 7 (12)
Lapteensee		
Oberfläche	21 $\pm$ 3 (27)	-
Halokline	19 $\pm$ 6 (23)	-
Atlantikwasser	20 $\pm$ 4 (7)	-
Tiefenwasser	21 $\pm$ 5 (15)	-
Grönlandsee*		
Oberfläche*	21*	-

\* Daten aus Lara et al. 1998

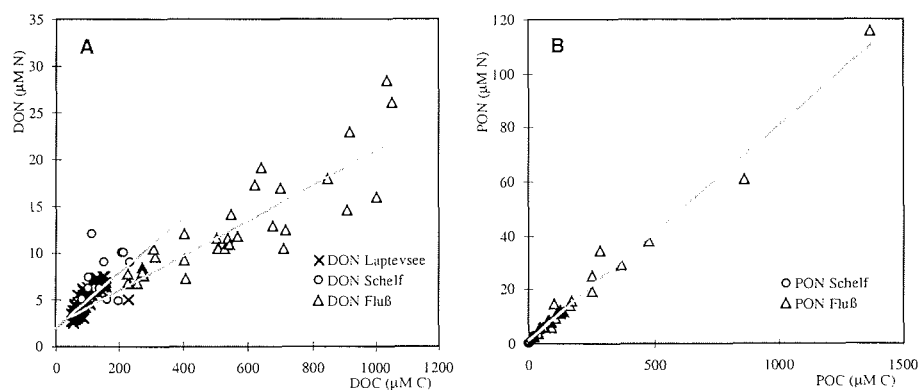


Abb. 4.8: Organischer Kohlenstoff versus organischer Stickstoff: Gelöstes Material (A) und partikuläres Material (B). Geradengleichungen siehe Text.

## 4.5 Aminosäuren

### 4.5.1 Konzentration der Aminosäuren in Fluß- und Seewasser

Die Flußproben zeigten eine hohe Variabilität in den Konzentrationen der gelösten und partikulären Aminosäuren (Tab. 4.3, siehe auch Anhang Tab. A9 und A11). Die Werte für die gelösten Aminosäuren (TDAA) schwankten zwischen 1822 nM (Kolyma) und 4678 nM (Velikaja), der Mittelwert lag bei  $3401 \pm 1028$  nM. Bei den partikulären Aminosäuren (PAA) ergaben sich Unterschiede von bis zu einer Größenordnung, was eine große Standardabweichung zur Folge hatte. Im Yeniseydelta war die PAA-Konzentration am niedrigsten mit 1530 nM, im Indigirka mit 20350 nM am höchsten. Während die Konzentrationsangabe mol/l Aussagen über die Menge transportierten Materials zuläßt, ist die Angabe in mg/g TSS (total suspended sediment) dazu geeignet, die Qualität des Materials zu diskutieren. Die Werte liegen hierfür zwischen 1,3 mg/g (Vizhas) und 31,7 mg/g (Lena, St. 20) mit einem Mittelwert von  $9,6 \pm 9,2$  mg/g. Im Gegensatz zur Lena zeigte die Yana in ihrem Verlauf relativ konstante Werte von ca. 4-6 mg/g. In den Zuflüssen der Yana gab es eine größere Varianz in einem Bereich von 2,5-23,1 mg/g.

Im Vergleich zu den Flußproben waren die Konzentrationen der gelösten und partikulären Aminosäuren auf dem sibirischen Schelf (SWEDARCTIC-Proben) deutlich geringer. Die Werte nahmen auf ungefähr 15% der Ausgangskonzentration ab (TDAA 521 nM, PAA 669 nM). Die TDAA waren relativ gleichmäßigverteilt. Nur die Station Ark. Instituta (Nr. X-2B) wies eine deutlich erhöhte Konzentration von 881 nM auf (Tab. A9 im Anhang). Die PAA-Konzentrationen unterlagen dagegen, ähnlich den Flußproben, Schwankungen im Bereich einer Größenordnung. Die TDAA entlang Transekt C in der Laptevsee lagen im gleichen Konzentrationsbereich (517 nM), die PAA verzeichneten dagegen eine weitere Abnahme auf 173 nM.

In der Laptevsee waren die Konzentrationen in der Oberflächenschicht mit Werten im Bereich von 300 - 850 nM höher als in den darunter liegenden Schichten. In der Halokline lagen die Konzentrationen bei ca. 338 nM. Atlantikwasser hatte mit

## Ergebnisse

ca. 279 nM eine nur minimal höhere durchschnittliche Aminosäurekonzentration als das Tiefenwasser mit ca. 246 nM (Abb. 4.9, Tab. 4.3).

Beim Vergleich der Station 23 und 24 in der Laptevsee fallen die wesentlich höheren Oberflächenkonzentrationen von PAA und TDAA an Station 23 auf (Abb. 4.9). Die Konzentration der partikulären Aminosäuren war um den Faktor zehn größer, gleichzeitig war die Konzentration der gelösten Aminosäuren in 10 m Tiefe etwa doppelt so hoch. Zum Zeitpunkt der Probennahme war Station 23 eisfrei, Station 24 hatte hingegen 80% Eisbedeckung.

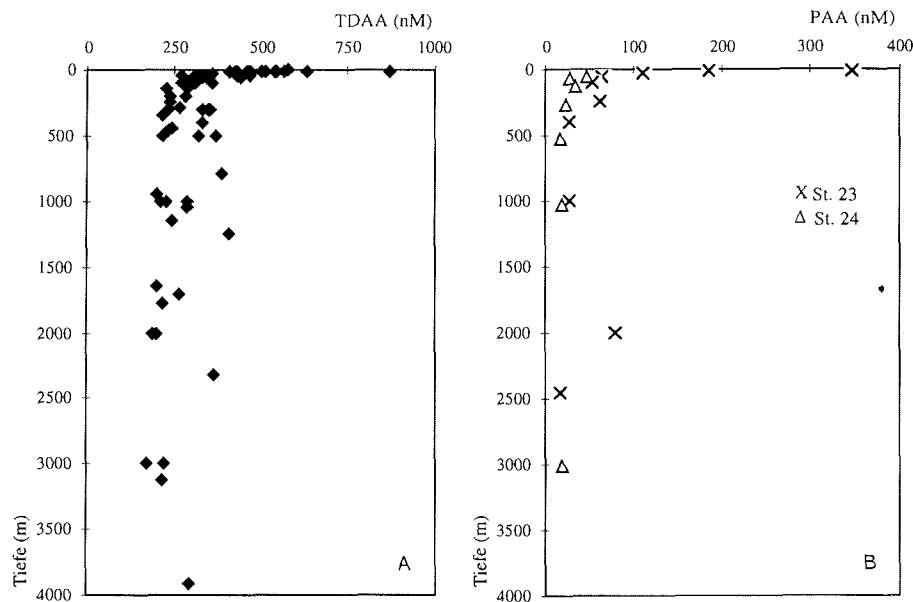


Abb. 4.9: Tiefenverteilung der gelösten Aminosäuren im Transekt C in der Laptevsee (A) und ein Vergleich der partikulären Aminosäuren an St. 23 (X, eisfrei) und St. 24 (Δ, 80% Eisbedeckung) (B).

## Ergebnisse

Tab. 4.3: Konzentrationen der gelösten und partikulären Aminosäuren. Die Daten (Mittelwert±Standardabweichung) sind nach Gebiet und Wassertiefe aufgeteilt. Partikuläre Aminosäuren sind in nmol AA/l Seewasser und in mg AA/g TSS angegeben. n.a.: nicht analysiert; (): Anzahl der Proben.

	TDAA (nM)	PAA (nM)	PAA (mg/g)
Flüsse	3401 ± 1028 (10)	5350 ± 5001 (11)	9,6 ± 9,2 (11)
Schelf	521 ± 133 (12)	669 ± 714 (16)	2,8 ± 2,8 (11)
Laptevsee:			
Oberfläche	517 ± 118 (16)	173 ± 131 (4)	n.a.
Halokline	338 ± 73 (19)	43 ± 18 (4)	n.a.
Atlantikwasser	279 ± 55 (16)	32 ± 22 (4)	n.a.
Tiefenwasser	246 ± 63 (18)	32 ± 27 (5)	n.a.
Grönlandsee*:			
Oberfläche*	500 ± 140 (21)*	570 ± 610 (23)*	n.a.
Tiefenwasser*	280 ± 170 (11)*	60 ± 40 (9*)	n.a.

\*Daten aus Hubberten et al. 1995.

### 4.5.2 Vergleich der Aminosäuremuster der verschiedenen Gebiete

#### 4.5.2.1 Gelöstes Material

Das Muster der gelösten Aminosäuren wurde von Glycin, Alanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und Serin dominiert (Abb. 4.10). Diese fünf Aminosäuren hatten in den Flußproben einen Anteil von ca. 64%. Glycin und Alanin erreichten jeweils Werte von über 15%, gefolgt von einer zweiten Gruppe bestehend aus Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin und Threonin mit einem Anteil von jeweils ca. 10%. Einen Anteil von ca. 5% hatten Arginin sowie die unpolaren Aminosäuren Valin, Phenylalanin, Isoleucin und Leucin.



## Ergebnisse

Beim Übergang zu den marinen Proben kam es zu einer Veränderung des Musters. Der Anteil der fünf dominierenden Aminosäuren stieg auf 72%, was in erster Linie durch den Anstieg von Glycin und Alanin verursacht wurde. Der Anstieg der Alaninkonzentration war im Gegensatz zu Glycin signifikant (einfaktorielle Varianzanalyse, Scheffé-Test  $\alpha=0.01$ , Bortz 1985). Der Anteil der meisten anderen Aminosäuren blieb konstant oder verringerte sich insbesondere bei Threonin, Arginin und den beiden sauren Aminosäuren Asparaginsäure und Glutaminsäure.

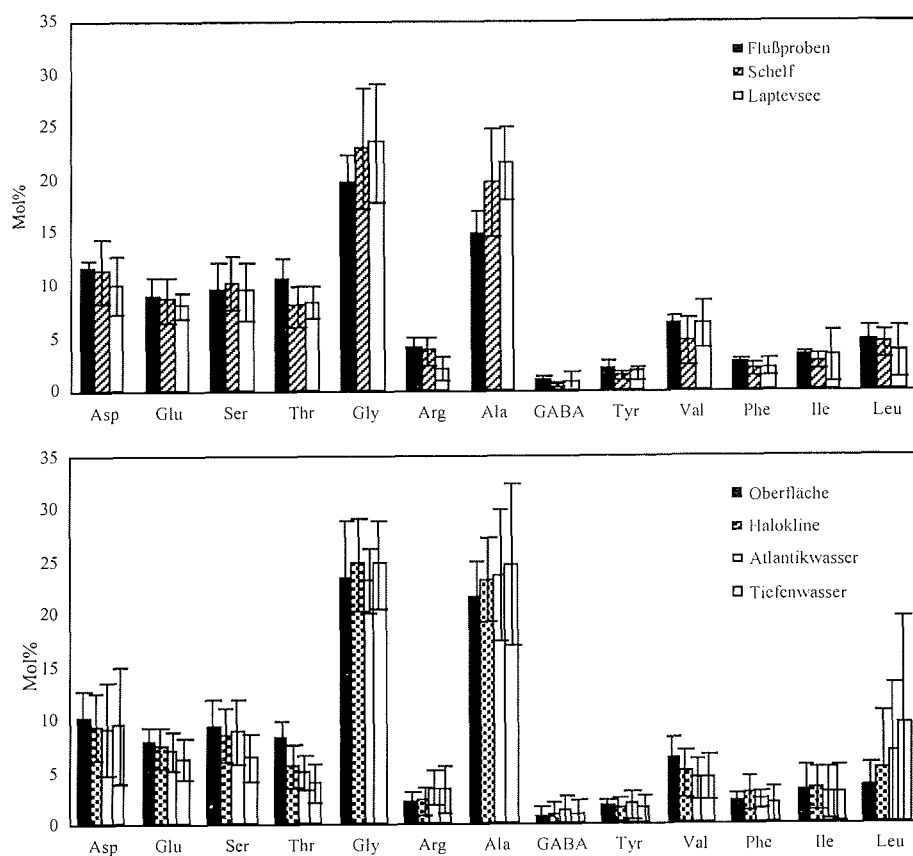


Abb. 4.10: Die Veränderung des TDAA-Musters in den verschiedenen Gebieten (oben) sowie in den verschiedenen Wasserschichten der Laptevsee (unten). Dargestellt als Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung in Mol%.

## Ergebnisse

$\gamma$ -Aminobuttersäure (GABA), die nicht in Proteinen vorkommt, hatte einen Anteil von 0,8% - 1,5%.  $\alpha$ -Amino-n-buttersäure war nur in Spuren vorhanden, welche nicht zuverlässig quantifiziert werden konnten, ebenso allo-Isoleucin.

Innerhalb der Wassersäule der Laptevsee setzte sich diese Entwicklung fort. Der Anteil der fünf häufigsten Aminosäuren blieb konstant bei 72%, bedingt durch die Zunahme bei Alanin, während die meisten anderen Aminosäuren konstant blieben oder abnahmen. Die hohe Standardabweichung von Leucin ist auf Trennprobleme zurückzuführen.

### 4.5.2.2 Partikuläres Material

Das Muster der partikulären Aminosäuren war im Gegensatz zu dem der gelösten Aminosäuren wesentlich homogener (Abb. 4.11). Die fünf bei den TDAA dominierenden Aminosäuren hatten beim partikulären Material nur einen Anteil von 56-60%. Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin, Threonin, Glycin, Alanin und Valin bildeten eine Gruppe mit einem Anteil von je 9-15%; Arginin, Tyrosin, Phenylalanin und Isoleucin eine weitere mit einem Beitrag von jeweils etwa 5%. GABA war nur in Spuren (0,2 - 0,4%) vorhanden.

Beim Passieren des Estuars ging der Beitrag von Threonin und den unpolaren Aminosäuren Phenylalanin, Isoleucin und Leucin zurück, die anderen Aminosäuren zeigten keine Tendenz. Mit zunehmender Tiefe nahmen in der Laptevsee die Anteile von Alanin und Threonin ab, Serin dagegen zu. GABA nahm minimal von 0,4% auf 0,7% zu (Abb. 4.11B).

Abb. 4.11C zeigt das Verteilungsmuster der partikulären Aminosäuren in der Lena und der Yana. Innerhalb des Flußlaufs zeigten sich nur geringe Schwankungen, was die relativ niedrige Standardabweichung belegt. Auch der Vergleich der beiden Flüsse zeigt nur geringe Unterschiede, so zeigte das Muster der Lena einen geringeren Anteil an Glutaminsäure, Serin und Threonin, dagegen einen höheren Anteil an Alanin.

Ergebnisse

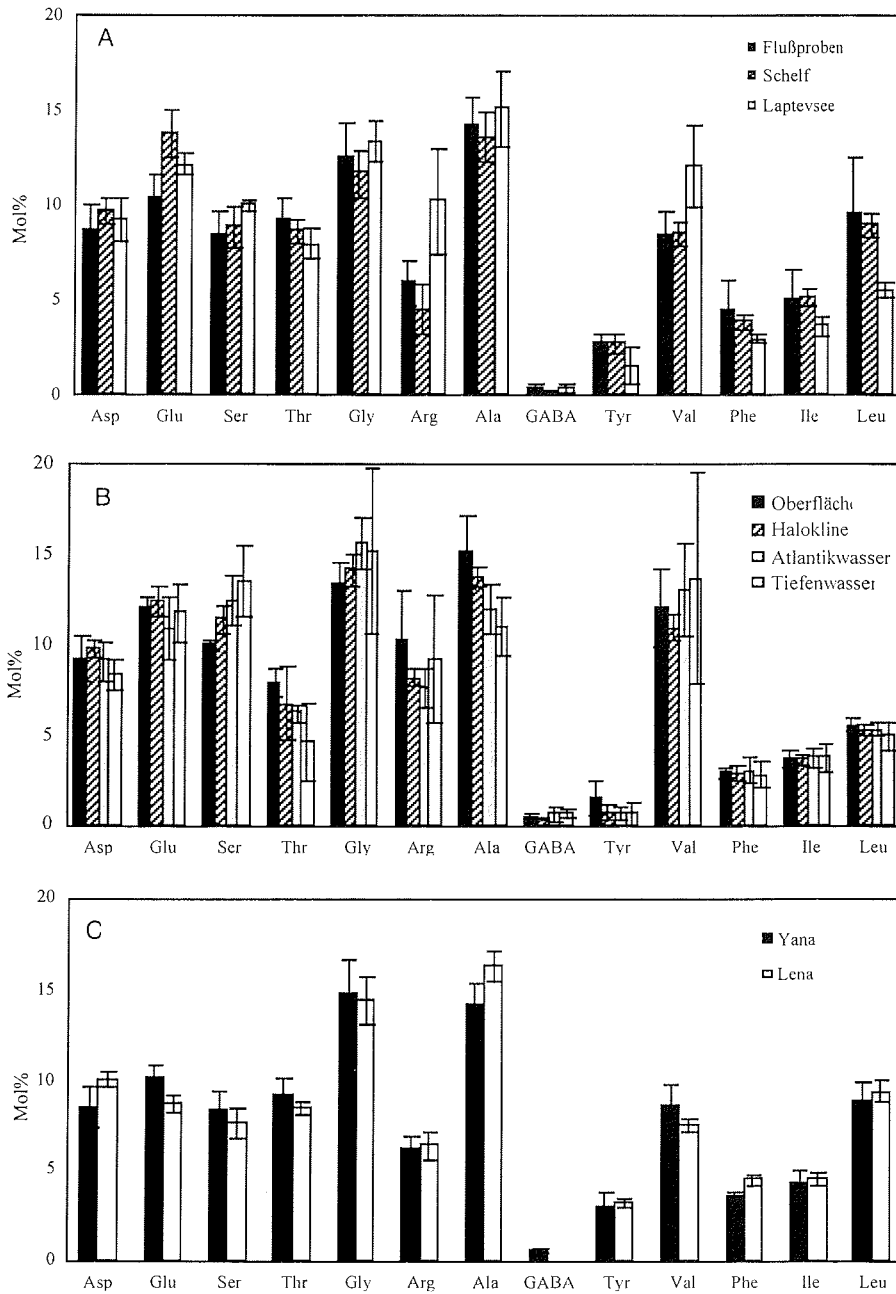


Abb. 4.11: Muster der partikulären Aminosäuren in den einzelnen Probegebieten (A), in den verschiedenen Wasserschichten in der Laptevsee (B) sowie in der Yana und der Lena (C). Dargestellt als Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung in Mol%.

### 4.5.3 Beitrag der D-Aminosäuren

#### 4.5.3.1 Gelöstes Material

Im gelösten Material konnte von einigen Aminosäuren die D-Form nachgewiesen werden. Aufgrund der niedrigen Konzentration konnte das D-Enantiomer nicht von allen Aminosäuren quantifiziert werden, insbesondere bei Valin, Phenylalanin und Leucin. Die biologisch relevanten D-Aminosäuren (Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin und Alanin) lagen jedoch in ausreichend hoher Konzentration vor.

In den marinen Proben war das D/L-Verhältnis von Asparaginsäure, Serin und Alanin höher als in den Flußproben. Dieser Anstieg war für Serin und Alanin signifikant (Scheffé-Test  $\alpha=0.01$ ). Mit Ausnahme der Flußkonzentration von D-Serin lagen alle Werte deutlich über dem für eine Hydrolyse zu erwartenden Blindwert von 5%. Serin hatte den geringsten D-Anteil, ansteigend von 7% in den Flußproben auf 12% in der Laptevsee. Glutaminsäure zeigte keinen klaren Trend, die Werte lagen zwischen 11% und 17%. Den höchsten D-Anteil hatten Asparaginsäure und Alanin. Alanin zeigte die größte Differenz zwischen den Süßwasser- und den marinen Proben. Der Beitrag der D-Konfiguration verdreifachte sich hier von 11% auf 31%. Bei Asparaginsäure war ebenfalls ein Unterschied zwischen Süß- und Salzwasser zu beobachten (von 21% auf 28%), der jedoch nicht signifikant war (Scheffé-Test  $\alpha>0.05$ ).

In der Laptevsee setzte sich die Entwicklung zu höheren Werten bei Alanin und Serin mit zunehmender Tiefe fort, nicht jedoch bei Asparaginsäure und Glutaminsäure. Alanin erreichte im Tiefenwasser einen D-Anteil von 44%, Asparaginsäure von 29% und die beiden anderen Aminosäuren von etwa 20% (Abb. 4.12). Die Unterschiede zwischen der Oberflächenschicht und dem Tiefenwasser waren für Alanin und Serin signifikant (Scheffé-Test  $\alpha=0.01$ ).

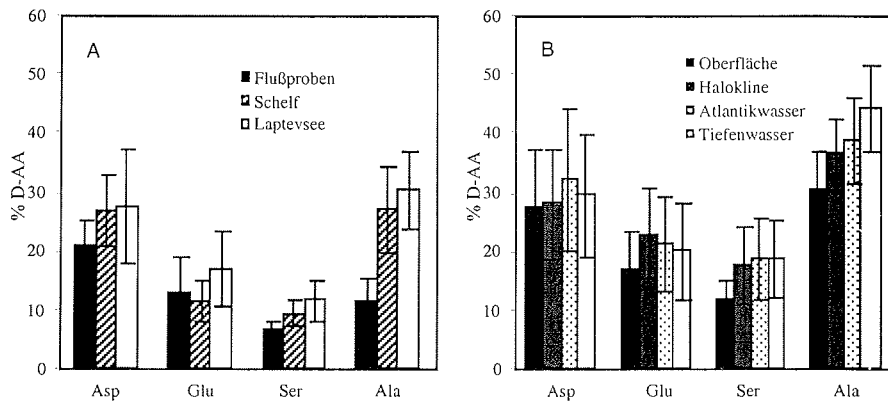


Abb. 4.12: Anteil der D-Form verschiedener Aminosäuren im gelösten Material in der Oberflächenschicht der einzelnen Gebiete (A) sowie in den verschiedenen Wasserschichten der Laptevsee (B) (dargestellt als Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung).

#### 4.4.3.2 Partikuläres Material

Im partikulären Material war der Anteil der D-Aminosäuren deutlich geringer als in der gelösten Phase. Unabhängig vom Probengebiet hatte D-Serin einen Anteil von weniger als 5%, ebenso Glutaminsäure in den marinen Proben. Bei allen Aminosäuren zeigte sich beim Übergang zu den marinen Proben ein Trend hin zu niedrigeren Werten, der für Glutaminsäure, Serin (Fluß vs. Laptevsee) und Alanin (Fluß vs. Schelf) signifikant war (Scheffé-Test  $\alpha=0.01$ ). In der Laptevsee lag der Anteil von Glutaminsäure als auch von Serin deutlich unterhalb 5%. Im Atlantik- und dem Tiefenwasser war der Beitrag von D-Alanin und D-Asparaginsäure höher als in der Oberfläche. Im Gegensatz zum gelösten Material ist in den partikulären Proben der relative Beitrag von D-Asparaginsäure größer als der von D-Alanin (Abb. 4.13).

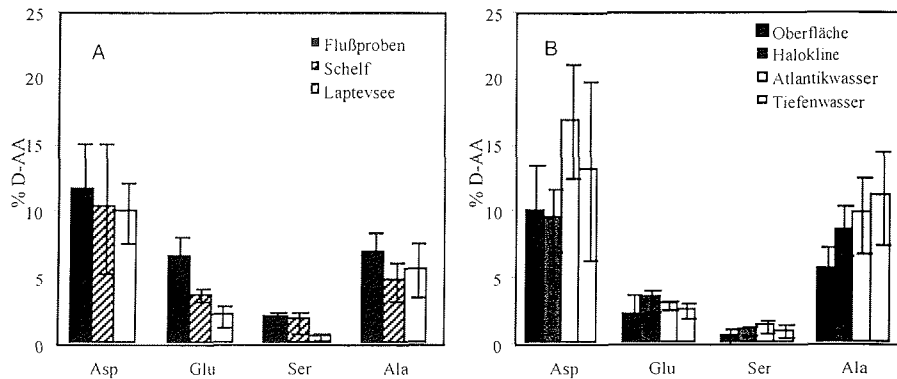


Abb. 4.13: Anteil der D-Form einzelner Aminosäuren im partikulären Material in der Oberflächenschicht der verschiedenen Gebiete (A) sowie in den verschiedenen Wasserschichten der Laptevsee (B) (dargestellt als Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung).

#### 4.5.4 Einfluß der Vegetation auf das Aminosäuremuster der Flüsse

Um den Einfluß der verschiedenen Vegetationsgebiete, aus denen die Flüsse gespeist werden, zu beurteilen, wurden die Flüsse in verschiedene Gruppen eingeteilt. Die in den untersuchten Gebieten vorherrschenden Vegetationstypen sind Tundra und Taiga. Die Taiga ist charakterisiert durch Nadelwald und Sumpfbereiche. Nördlich der Taiga schließt sich die Tundra an, eine baumlose Kältsteppe. Flüsse, welche vorwiegend Taigagebiete entwässern, sind Kolyma, Lena, Mezen und Yenisey (95%-100% Taiga). Durch Taiga und Tundra beeinflusst sind Indigirka, Olenök, Yana und Vizhas (20%-50% Tundra). Ausschließlich Tundra durchfließen Moroyakha, Vaskina und Velikaja (Times Atlas, 1997). Dadurch, daß Tundra nur in der kälteren, nördlichen Klimazone vorkommt, zählen alle kleinen Flüsse zur Tundrakategorie. Die größeren Ströme wie Lena und Yenisey gehören zur Taigagruppe. Die Daten dieser Flüsse wurden jeweils gemittelt und mit Standardabweichung in Abb. 4.14 aufgetragen.

Das TDAA-Muster der Flüsse mit niedrigerem Tundraanteil hatte gleichzeitig einen niedrigeren relativen Beitrag von Glycin und Glutaminsäure als die Gruppe mit hohem Tundraanteil. Asparaginsäure, Alanin und Serin zeigten keine Unterschiede (Abb. 4.14A). Der Anteil der D-Enantiomere im gelösten Material nahm mit den Flüssen mit

Ergebnisse

hohem Taiga- zu den Flüssen mit hohem Tundraanteil hin ab (Abb. 4.14C). Beim partikulären Material war im Aminosäuremuster kein Trend erkennbar, ebensowenig bei dem Anteil der D-Aminosäuren (Abb. 4.14B+D).

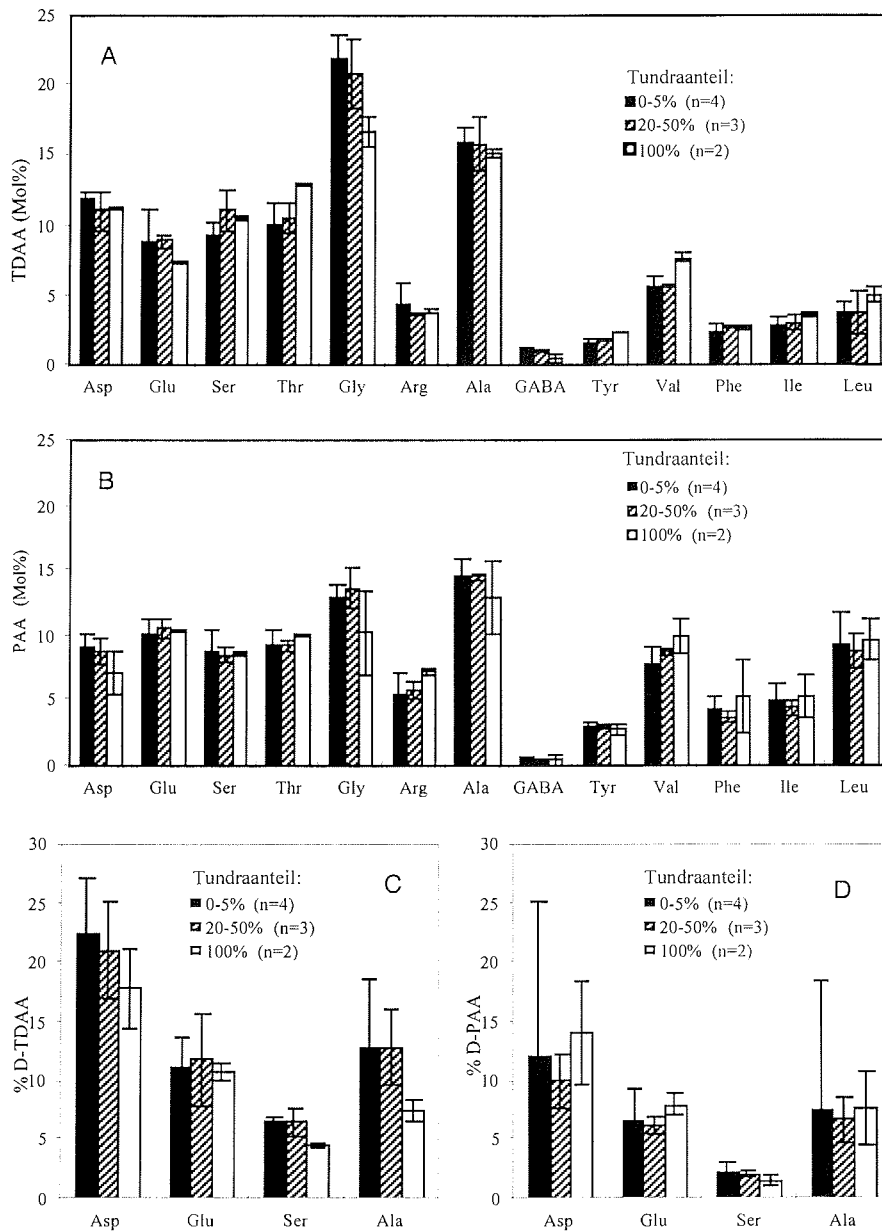


Abb. 4.14: Aminosäuremuster (A+B) und Anteil der D-Form einzelner Aminosäuren (C+D) im gelösten und partikulären Material der Flußproben in Abhängigkeit von der Vegetation (dargestellt als Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung).

#### 4.4.5 Anteil der Aminosäuren am DON

In Abbildung 4.15 wurden die Aminosäurekonzentrationen gegen den organischen Stickstoff aufgetragen. Die Flußproben zeigten für das gelöste Material ein sehr uneinheitliches Verhalten und streuten über einen großen Bereich. Die Laptevseeeproben zeigten dagegen eine hochsignifikante Korrelation ( $\text{TDAA}=0,07 \cdot \text{DON}+0,05$ ;  $r=0,743$ ,  $n=46$ ,  $p<0,001$ ). Die Schelfproben lagen im Bereich der Laptevseeeproben.

Beim partikulären Material korrelierten PAA und PON ebenfalls, jedoch für die Fluß- und Schelfproben mit zwei unterschiedlichen Geraden (Fluß:  $\text{PAA}=0,55 \cdot \text{DON}+0,07$ ;  $r=0,698$ ,  $n=30$ ,  $p<0,001$ ; Schelf:  $\text{PAA}=0,17 \cdot \text{DON}+2,45$ ;  $r=0,823$ ,  $n=13$ ,  $p<0,001$ ).

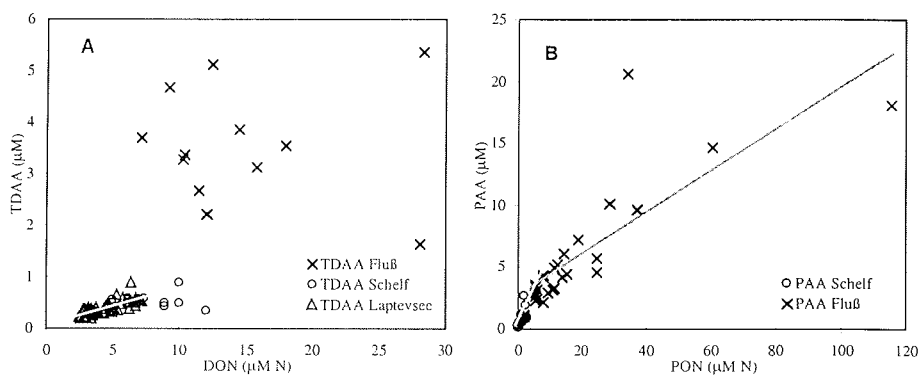


Abb. 4.15: Zusammenhang zwischen organischem Stickstoff und Aminosäuren: Gelöstes (A) und partikuläres Material (B) der einzelnen Regionen.

In den sibirischen Flüssen stellen die Aminosäuren mit durchschnittlich 29% am DON und 46% am PON einen relativ hohen Anteil am organischen Material (Abb. 4.15A+B). In den marinen Proben sank der Anteil auf 7-8% im gelösten Material, im partikulären Material nahm der Anteil mit 56% dagegen noch zu.



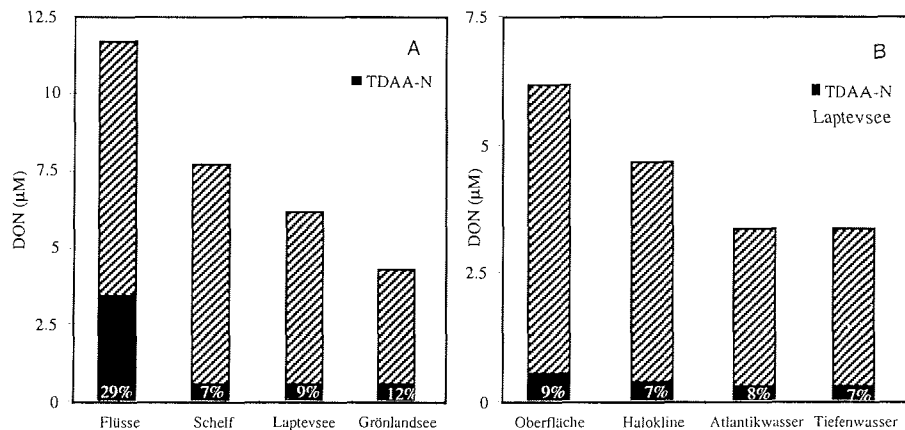


Abb. 4.16A: Anteil der Aminosäuren (TDAA, schwarz) am gelösten organischen Stickstoff (DON, schwarz + schraffiert) in den unterschiedlichen Gebieten (links) und in der Wassersäule der Laptevsee (rechts).

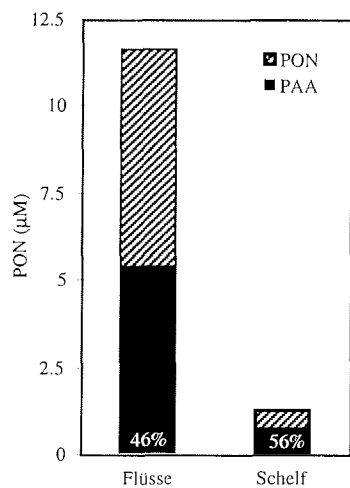


Abb. 4.16B: Anteil der Aminosäuren (PAA, schwarz) am partikulären organischen Stickstoff (DON, schwarz + schraffiert) in den Fluß- und Schelfproben.

#### 4.4.5 Beitrag von proteinogenem Material und Peptidoglycan zum DON und PON

Anhand des Anteils der D-Aminosäuren wurde eine Abschätzung des Beitrags von Peptidoglycan-N und Protein-N zum organischen Stickstoff durchgeführt. Dazu wurden folgende Annahmen vorausgesetzt: (1) Peptidoglycan von gram-negativen Bakterien ist die Hauptquelle für D-Aminosäuren in Wasser. (2) Eine Peptidoglycan-untereinheit setzt sich aus zwei Aminozuckern (NAG und NAM) und einem Tetrapeptid (D-Ala, D-Glu oder D-Asp, Lysin und einer weiteren Aminosäure, z.B. L-Ala) zusammen (Rogers 1994). Für Alanin beträgt das D/L-Verhältnis 1:1 (McCarthy et al. 1998). (3) Protein-N wurde anhand des prozentualen Anteils der Aminosäuren in frischer Biomasse berechnet (Ala 12%, Asp+Asn 10% und Glu+Gln 10%, aus Voet & Voet 1992 und Cowie & Hedges 1992).

Daraus resultieren folgende Formeln für die Abschätzung von Stickstoff aus Peptidoglycan (PG-N) bzw. Proteinen (Prot-N) in gelöstem Material (analoges gilt für POM):

$$\% \text{ PG-N} = 100\% \cdot [\text{D-AA}] \cdot 7 / [\text{DON}]$$

(mit D-AA = D-Asp, D-Glu oder D-Ala)

$$\% \text{ Protein-N} = 100\% \cdot [\text{L-AA}] \cdot 10 / [\text{DON}]$$

(mit L-AA = L-Asp oder L-Glu)

$$\% \text{ Protein-N} = 100\% \cdot ([\text{L-Ala}] - [\text{D-Ala}]) \cdot 12 / [\text{DON}]$$

In Abb. 4.17 sind die Ergebnisse der Schätzung für DON anhand von D-Alanin aufgetragen. Da weder Aminozucker, Lysin oder Diaminopimelinsäure mit der OPA-IBC-Methode bestimmt werden konnten, wurde Peptidoglycan-Stickstoff (PG-N) nach seinen identifizierbaren und nicht identifizierbaren Verbindungen (im Verhältnis 3:4) aufgeteilt. Im Flußwasser konnte durch diese grobe Schätzung ein Anteil von ungefähr

## Ergebnisse

einem Drittel des DON den beiden Quellen zugeordnet werden. Proteinogenes Material dominierte hierbei mit knapp 37%, der Anteil des Materials bakteriellen Ursprungs war mit 3,5% gering. In den marinen Proben war der identifizierbare Anteil mit etwa 12% deutlich geringer, davon waren etwa 7-8% proteinogenen und etwa 2-4% bakteriellen Ursprungs (Abb. 7.17A). In der Laptevsee nimmt der Anteil von Peptidoglycan-N deutlich zu. Im Tiefenwasser ist der Anteil mit 5,7% etwa gleich hoch wie der des proteinogenen Stickstoffs (5%).

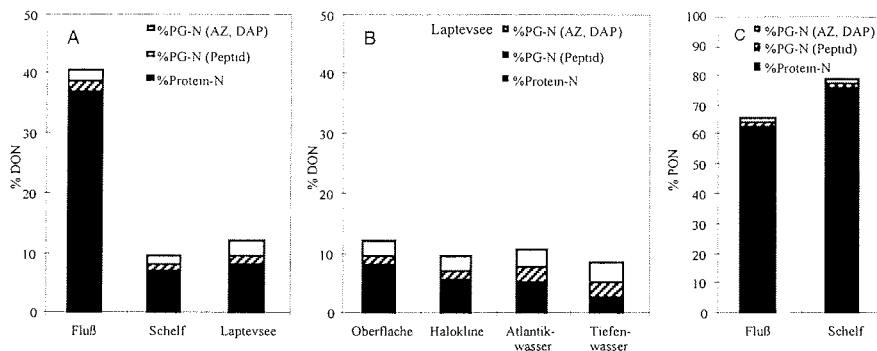


Abb. 4.17: Verwendung von D-Ala zur Unterscheidung zwischen proteinogenem Stickstoff (Protein-N) und bakteriellem Stickstoff aus Peptidoglycan (PG-N, aufgeteilt in Peptid-N bzw. Aminosäure-N bzw. DAP-N). Veränderung des Musters im gelösten Material in der Oberfläche (A), in der Laptevsee in Abhängigkeit von der Tiefe (B) und im partikulären Material (C).

Bei PON ist mit 65-80% ein wesentlich größerer Anteil des DON identifizierbar als beim gelösten Material. Peptidoglycan liefert mit weniger als 4% nur einen untergeordneten Beitrag, proteinogenes Material dominiert mit 62% das PON in den Flußproben bzw. mit 76% in den Schelfgebieten (Abb. 7.17C).

Sowohl beim gelösten als auch beim partikulären Material ergab die Schätzung des Proteinanteils einen höheren Beitrag am DON als die Messung der Aminosäuren selbst. Es wurden jedoch nur 16 der 20 proteinogenen Aminosäuren bestimmt, die zusammen einen mittleren Anteil von 80% in frischer Biomasse besitzen. Korrigiert man die Konzentration der Aminosäuren um diesen Faktor, so zeigen die Ergebnisse eine gute Übereinstimmung.

## Ergebnisse

In Abb. 4.18 sind die Ergebnisse für die Verwendung unterschiedlicher D-Aminosäuren als Tracer gegenüber gestellt. In Anbetracht der Näherungen zeigen sich für den Peptidoglycananteil im Oberflächenwasser und im partikulären Material eine relativ gute Übereinstimmung. D-Asp und D-Glu indizierten einen Peptidoglycananteil von 2-4%, dagegen ergab die Berechnung mit D-Ala Werte von bis zu 5,7%.

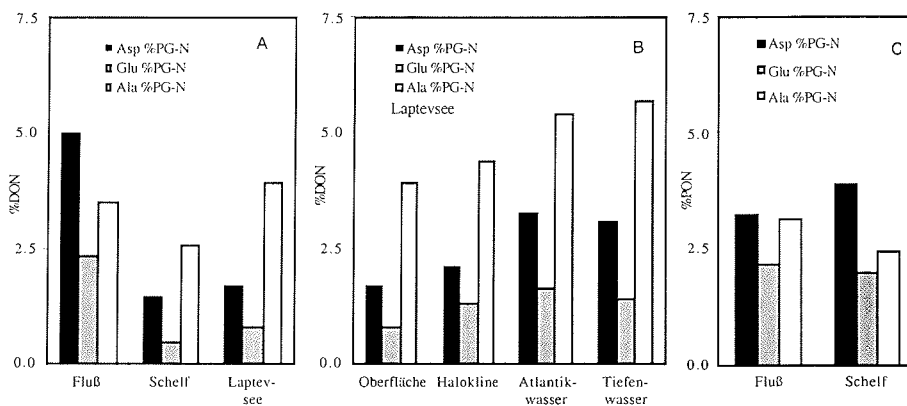


Abb. 4.18: Vergleich unterschiedlicher D-Aminosäuren als Tracer für Peptidoglycan: Asparaginsäure, Glutaminsäure und Alanin.

## 5 Diskussion

### 5.1 Herkunft der D-Aminosäuren

In der Natur kommen Aminosäuren überwiegend in Proteine gebunden vor, während der Anteil in freier Form zu vernachlässigen ist. Freie Aminosäuren werden schnell assimiliert und sind daher außerhalb lebender Organismen nicht beständig. Da Aminosäuren in Proteinen ausschließlich die L-Konfiguration besitzen, ist der hohe Anteil von D-Aminosäuren in See- und Flußwasser überraschend. So lagen Glutaminsäure und Serin im gelösten Material zu einem Fünftel, Alanin und Asparaginsäure sogar zu einem Drittel in der D-Konfiguration vor. Im partikulären Material lagen die Werte für Serin und Glutaminsäure unterhalb des Hydrolyseblindwerts. Für Asparaginsäure und Alanin wurden dagegenerhöhte Werte gemessen. Neben diesen vier Aminosäuren konnten auch D-Arginin, D-Valin, D-Phenylalanin und D-Leucin detektiert werden, die Konzentrationen waren aber unterhalb der Quantifizierungsgrenze. Bei D-Isoleucin und D-allo-Isoleucin gab die Verwendung der beiden Reagenzien („cross-check“) Hinweise auf Koelution, bei Threonin war sowohl das D- wie auch das D-allo-Isomer nicht eindeutig identifizierbar. ABA wurde zwar in den Chromatogrammen gut aufgelöst, konnte aber nur in einzelnen Proben gefunden.

Für DL-Aminosäuren in Seewasser wurden bisher nur wenige (Tabelle 5.1), für partikuläres Material und Süßwasser noch keine Werte veröffentlicht. In allen bisherigen Untersuchungen mußten zur Messung der Enantiomerenverhältnisse Verfahren zur Aufkonzentrierung des organischen Materials angewendet werden, wie z. B. Ausfällung, Festphasenextraktion oder Ultrafiltration. Dieses macht den Vergleich der einzelnen Ergebnisse nahezu unmöglich, da sie jeweils nur für die durch das jeweilige Verfahren erhaltene Fraktion des DOM repräsentativ sind. Lee & Bada (1977) bezeichneten die von ihnen verwendete Ausfällung mit Eisenhydroxid als weniger zuverlässig. Alternativ dazu isolierten sie gelöste stickstoffhaltige Verbindungen anhand von Ligandenaustauschchromatographie aus Seewasser. Amine, Aminosäuren und Ammoniak wurden auf einer mit  $\text{Cu}^{2+}$ -gesättigten Ionenaustauschersäule unter Bildung stabiler Chelate

## Diskussion

gebunden und anschließend mit Ammoniak eluiert (Lee & Bada 1975). Über die Effizienz, mit der größere stickstoffhaltige Moleküle wie Peptide und Proteine bei dieser Methode extrahiert werden, wurden in dieser Arbeit keine Aussagen gemacht. D/L-Verhältnisse von marinen Huminstoffen, die mit Sep-Pak C<sub>18</sub>-Material und Amberlite XAD-2-Harz extrahiert wurden, wurden von Ho et al. (1983) analysiert. Bei XAD-2 war das Rückhaltevermögen für DOM so niedrig, daß die Konzentrationen der Aminosäuren in der Größenordnung des Blindwerts lagen. Die D/L-Verhältnisse der Sep-Pak-Fractionen vom Oberflächenwasser des Pazifischen Ozeans waren im Bereich des Hydrolyseblindwerts, und in einer Tiefe von 4150 m waren die Konzentrationen für D-Aminosäuren unterhalb der Quantifizierungsgrenze (Ho et al. 1983). Da die Extraktion von DOM sowohl mit RP18-Materialien wie auch mit XAD-Harzen gut etablierte Methoden sind (Thurman & Malcolm 1981, Lara et al. 1993), möchte ich hier einen Fehler in der Durchführung nicht ausschließen.

Die Ultrafiltration beruht im Gegensatz zu den genannten Verfahren nicht auf der polaren Wechselwirkung von DOM mit Festphasen, sondern auf einer Trennung anhand der Molekülgröße. Das mit dieser Methode gewonnene Material (UDOM) zeigt in Summen- und Einzelparametern wie C/N-Verhältnisse, stabile Isotope, Kohlenhydrat- und Aminosäurezusammensetzung) eine gute Übereinstimmung mit dem gesamten gelösten organischen Material (Benner et al. 1992, McCarthy et al. 1996, Benner et al. 1997).

Tabelle 5.1: Prozentualer Anteil der D-Form gelöster Aminosäuren (TDAA) in Seewasser.

Probe	Methode	Tiefe (m)	Asp (Mol%)	Glu	Ser	Ala	Tyr	Val	Phe	Leu	Ile
Pazifik <sup>a</sup>	UDOM	2	28	19	16	34			4	11	11
	GC-MS	100	28	15	16	35	9	7	5	12	12
		375	28	17	22	32			4	11	11
		4000	25	16	15	33		6	4		
Pazifik <sup>b</sup>	Fe/GC	19	12	5		10		4		4	
		2366	14	7		12		2		4	
		2897	13	5		11		3		7	
		4503	7	4		5		2		2	
Pazifik <sup>c</sup>	Cu/GC	0-50				33-44					
		>300				41-50					
Golf von Mexiko	UDOM	2	15	12	15	32			10	12	12
	GC-MS	10	22	14	17	35					
SargassoSea <sup>b</sup>		Cu/IC	400	18	12	22	38	9	12	4	
	17		27								6
	2988		31								18
Nordsee <sup>a</sup>	UDOM	2	15	11	13	27					12
		4607	28								
SIO Pier <sup>b</sup>	Cu/IC	0	15								3

<sup>a</sup> McCarthy et al. 1998, <sup>b</sup> Lee & Bada 1977, <sup>c</sup> Bada & Hoopes 1979. Abkürzungen: UDOM: Ultrafiltriertes DOM; Fe: Kopräzipitation des DOM mit Eisenhydroxid; Cu: Festphasenextraktion mit Cu-Ligandenaustauschchromatographie, GC: Gaschromatographie nach chiraler Derivatisierung; GC-MS: Gaschromatographie mit chiraler stationärer Phase und massenspektroskopischer Detektion; IC: Ionenchromatographie nach chiraler Derivatisierung.

Auffallend ist die hohe Übereinstimmung der Literaturwerte (Tab. 5.1) mit den hier in dieser Arbeit präsentierten Werten für Seewasser, unabhängig von der geographischen Herkunft und der verwendeten Extraktionsmethode der Proben. Die küstennahen Schelfstationen der SWEDARCTIC-Expedition zeigen für Glutaminsäure und Alanin eine große Ähnlichkeit mit den Werten der aus der Nordsee, ebenfalls einem Schelfgebiet. Gebundene D-Aminosäuren sind offensichtlich gleichmäßig im gelösten organischen Material verteilt, weitestgehend unabhängig von der Polarität und Molekülgröße des organischen Materials, mit dem sie assoziiert sind. Eine Ausnahme bilden die Daten, bei denen DOM mit Eisenhydroxid ausgefällt wurde. Bei dieser Methode sind die

Werte generell niedriger als bei den übrigen Methoden. Im folgenden soll nun die Frage beantwortet werden, worin die Ursache und Herkunft für dieses hohe Vorkommen von D-Aminosäuren liegt. Zur Beantwortung müssen sowohl chemische als auch biologische Parameter in Betracht gezogen werden.

### **5.1.1 Biologische Quellen für D-Aminosäuren: Bakterieller Stoffwechsel und Peptidoglycan**

Jüngste Ergebnisse (Jørgensen 1999, Amon & Fitznar, in Vorbereitung) unterstreichen die Bedeutung von Bakterien als eine der wesentlichen Quellen für D-Aminosäuren in marinen Systemen. Bei einem Abbauxperiment von frischem marinem DOM durch Bakterien stieg der Anteil der D-Aminosäuren an den TDAA innerhalb weniger Tage von 4% auf 12%. Es sind keine weiteren marinen Organismen bekannt, die quantitativ vergleichbare Mengen von D-Aminosäuren enthalten. D-Aminosäuren spielen bei Bakterien sowohl im Stoffwechsel wie auch im Aufbau der Zellwand eine wichtige Rolle.

Es sind zahlreiche bakterielle Stoffwechselwege bekannt, an denen D-Aminosäuren beteiligt sind. D-Alanin ist hierbei als Kohlenstoff-, Stickstoff- und Energiequelle der wichtigste Vertreter dieser Substanzklasse (McFall & Newman 1996, Reitzer 1996). So wird Alanin von Bakterien, um als C-Quelle genutzt werden zu können, zuerst in die D-Konfiguration umgewandelt (McFall & Newman 1996). Alanin steht metabolisch in enger Verbindung mit Threonin, Serin und Glycin (Abb. 5.1), die über enzymkatalysierte Schritte ineinander überführt werden können. Threonin wird dabei über ein Zwischenprodukt (2-Amino-3-ketobutyrat) in Glycin umgewandelt, welches durch ein System aus vier verschiedenen Enzymen zu Serin umgeformt wird. Aus Serin kann über Pyruvat Alanin synthetisiert werden, das enzymatisch in die von Bakterien benötigte D-Konfiguration überführt werden kann (Reitzer 1996). Durch Transaminierung mit Ketoglutarinsäure kann aus D-Alanin unter Beibehaltung der Konfiguration D-Glutaminsäure synthetisiert werden (Meister 1957).



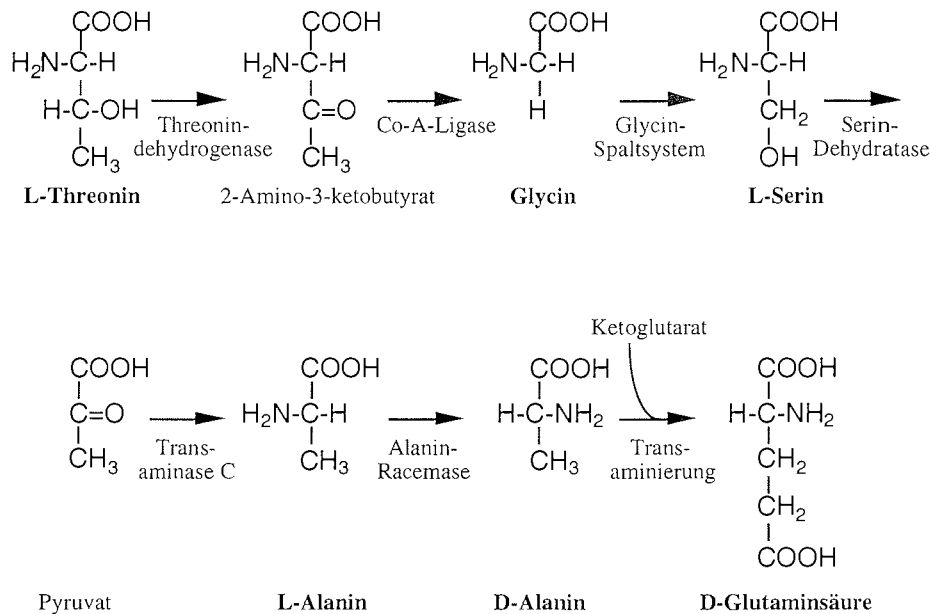


Abb. 5.1: Ausschnitt aus dem Aminosäurestoffwechsel von Bakterien (Reitzer 1996).

Die Relevanz der D-Aminosäuren im bakteriellen Stoffwechsel spiegelt sich in dem extrem hohen Anteil freier D-Aminosäuren im Cytoplasma wider. Für Alanin wurde ein D-Anteil von bis zu 79% nachgewiesen, gefolgt von Asparaginsäure (60%), Glutaminsäure (47%) und Serin (17%) (Brückner et al. 1993).

Der große Anteil an D-Aminosäuren im Cytoplasma und in Bakterienzellen (Brückner et al. 1993) und die Beobachtung, daß Bakterien D-Aminosäuren als Stoffwechselprodukte während der stationären Wachstumsphase freisetzen (Jørgensen 1999), legen nahe, daß der hohe Anteil von D-Alanin im DOM bakteriellen Ursprungs ist. Unklar bleibt hierbei, zu welchem Anteil die D-Aminosäuren aus vitalen Bakterien, deren Stoffwechselprodukten oder bakteriellem Detritus stammen.

Die Zellwand ist das größte bakterielle Organ. Sie besteht aus einer Plasmamembran, einer Peptidoglycanschicht und bei gram-negativen Bakterien zusätzlich aus einer Außenmembran. Peptidoglycan zeichnet sich durch einen hohen Gehalt an D-Aminosäuren aus, insbesondere an D-Alanin, D-Glutaminsäure und D-Asparaginsäure. Bei gram-negativen Bakterien, der in Seewasser dominierenden Form, hat Peptidoglycan einen Gewichtsanteil von ca. 10-20% der Zellwand, was 1-3% des

Trockengewichts einer Zelle entspricht. Bei gram-positiven Bakterien beträgt der Anteil von Peptidoglycan 40-95 Gew.% der Zellwand (Neidhardt & Umbargar 1987, Salton 1994). Anhand der Konzentration der D-Aminosäuren und unter der Verwendung einer allgemeinen Formel für Peptidoglycan wurde dessen Anteil am organischen Stickstoff abgeschätzt. Der Anteil des Protein-Stickstoffs am DON wurde anhand der relativen Häufigkeit der entsprechenden L-Aminosäure in frischer Biomasse berechnet (Cowie & Hedges 1992, Voet & Voet 1992).

Für die Oberflächenwasserproben erhält man einen Anteil von Peptidoglycan-N am DON zwischen 1-5%, in den einzelnen Wasserschichten der Laptevsee zwischen 1-5,7%. In Anbetracht der Näherungen ergab sich für die einzelnen Aminosäuren eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Werte, mit Ausnahme der tieferen Wasserschichten in der Laptevsee, bei denen die Ergebnisse beträchtlich voneinander differierten. Beim partikulären Material ist der Anteil von Peptidoglycan am organischen Stickstoff mit 2,0 bis 3,3% ähnlich wie beim DON, die Varianz des Ergebnisses bei Verwendung verschiedener Aminosäuren ist relativ gering.

Für Protein-N errechnete sich ein Anteil von etwa einem Drittel am gelösten Material in den Flußproben und von 5% bis 10% in den marinen Proben. Im PON lag der Anteil von Protein-N bei 50-60%. Sowohl beim gelösten als auch beim partikulären Material ergibt die Schätzung des Proteinanteils einen höheren Beitrag am DON als die Messung der Aminosäuren selbst. Dieses kann durch die veränderte Aminosäurezusammensetzung von DOM und POM im Vergleich mit frischer Biomasse bedingt sein, da sich durch Abbauprozesse die Anteile einzelner Aminosäuren verschieben.

Diese Ergebnisse liegen deutlich unter der Schätzung von McCarthy et al. (1998), die den Anteil Peptidoglycan-N an ultrafiltriertem DON auf 40-85% bezifferten. Bei dieser Berechnung wurden jedoch keine Absolutkonzentrationen von D-Alanin verwendet, sondern das relative D/L-Verhältnis. Das daraus erhaltene Verhältnis von Peptidoglycan-N zu Protein-N wurde dann auf die Gesamtheit des DON übertragen. Die Ergebnisse meiner Arbeit schließen jedoch sicher aus, daß die Hälfte des DON aus Peptidoglycan besteht.

Biopolymere liefern einen signifikanten Beitrag zum DOM. Aluwihare et al. (1997) folgerten aus dem konstanten Verhältnis zwischen Kohlenhydraten, Acetat und Lipiden, daß diese Substanzen miteinander verbunden in Form von Makromolekülen vorliegen. Relativ zum DOM beobachteten sie einen langsameren Abbau dieses Materials im Oberflächenwasser. Dies gibt einen Hinweis darauf, in welcher Form Peptidoglycan in Seewasser vorliegen kann. Peptidoglycan ist in der Zellwand von gramnegativen Bakterien von einer Membran umgeben, die aus verschiedenen Lipiden besteht. Über Lipoproteine, welche kovalent an N-Acetylmuraminsäure gebunden sind, ist die Außenmembran mit der Peptidoglycanschicht verankert (Voet & Voet 1992). Es ist daher anzunehmen, daß auch in bakteriellem Detritus die Außenmembran und Peptidoglycan noch aneinander gebunden vorliegen. Diese Bruchstücke setzen sich aus den gleichen Verbindungen zusammen, wie sie von Aluwihare et al. (1997) mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR nachgewiesen wurden: Lipide, Acetylgruppen und Kohlenhydrate. Das Vorkommen von Peptidoglycan in Seewasser legt daher nahe, daß nicht, wie bisher vermutet, nur die Primärproduktion, sondern auch bakterielle Produktion eine wichtige Quelle für refraktäre Biopolymere darstellen.

Einen weiteren Hinweis auf die Relevanz von Membranbestandteilen für DOM geben die Ergebnisse von Tanoue et al. (1995). Sie fanden bei aus Seewasser isolierten Proteinen einen hohen Anteil von Porin P, einem Protein aus der Zellwand gramnegativer Bakterien. Im DOM wurden nur ungefähr 30 verschiedene Proteine gefunden. Möglicherweise werden diese leicht abbaubaren Moleküle durch die Aggregation mit Zellwandbestandteilen gegen enzymatischen Abbau geschützt und reichern sich dadurch an (Tanoue et al. 1995). Umgekehrt kann daraus gefolgert werden, daß eine signifikante Menge an bakteriellen Zellwänden und somit an Peptidoglycan im Seewasser vorhanden sein muß.

Informationen über die Abbaubarkeit von Membranbestandteilen im Vergleich zu Verbindungen aus dem Cytoplasma geben Experimente von Nagata et al. (1998). Wie bereits von Tanoue et al. (1995) vermutet, zeigte sich, daß lösliche Proteine doppelt bis sechsmal so schnell abgebaut werden als Proteine, die in einer Membran eingebettet sind. Das bedeutet, daß die bakterielle Membran um das Protein herum ebenfalls deutlich

langsamer als cytoplasmatische Substanzen abgebaut wird. Diese Reaktivitätsunterschiede können zu einer signifikanten Anreicherung von Peptidoglycan in Seewasser führen.

Interessant ist nun die Frage, welchen Anteil lebende Bakterien am Peptidoglycan haben. DOM ist definitionsgemäß das Material kleiner  $0,7 \mu\text{M}$ , wozu auch Bakterien zählen. Überschlägt man anhand von Literaturdaten den maximalmöglichen Beitrag von lebenden Bakterien zur Konzentration von D-Alanin, so liegt dieser bei  $0,5 \text{ nM}$  für die Lena, in der die höchsten Zellzahlen gefunden wurden ( $6 \text{ fg N cell}^{-1}$ ,  $8 \cdot 10^9 \text{ cells l}^{-1}$ , 50% TDAA-N, 12% Ala, D/L-Verhältnis von Alanin 0,2. Aus: Fukuda et al. 1998, Saliot et al. 1996, Cowie & Hedges 1992, Brückner et al. 1993). Im Vergleich zu den Konzentrationen von D-Alanin in den Flüssen ( $57 \text{ nM}$ ) und in den marinen Proben ( $28\text{-}41 \text{ nM}$ ) ist dieser Beitrag zu vernachlässigen.

Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, daß UDOM-Proben das gleiche D/L-Verhältnis für Asparaginsäure, Glutaminsäure und Alanin aufweisen wie DOM. In den Messungen von McCarthy et al. (1998) wurde das Material in der Größenordnung von  $0,1 \mu\text{m}$  bis  $1000 \text{ D}$  erfaßt, was die Anwesenheit von lebenden Bakterien ausschließt. Da etwa 60-70% des marinen DOM kleiner  $1000 \text{ D}$  ist, der relative Anteil der D-Aminosäuren in DOM und UDOM jedoch identisch ist, muß Peptidoglycan folglich gleichmäßig über alle Größenfraktionen verteilt vorliegen.

Die endgültige Absicherung der These, daß Peptidoglycan die Hauptquelle für D-Aminosäuren ist, kann nur durch die Bestimmung eines zweiten Parameters erfolgen. Hierfür sind Verbindungen wie Muraminsäure oder bestimmte Membranlipide geeignet, die spezifisch für bakterielle Zellwände sind. Desweiteren ist die Kenntnis der Aminosäuresignatur mariner Bakterien zur genauen Abschätzung des Peptidoglycananteils unabdingbar.

### 5.1.2 Abiotische Razemisierung

Ein System, in dem nur das L-Enantiomer einer Aminosäure vorliegt, befindet sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Für die Razemisierung, welche zur

## Diskussion

Gleichgewichtseinstellung führt, wurde ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der über die Abspaltung eines Protons zu einem planaren Carbanion führt (Schroeder & Bada 1976). Da die Aktivierungsenergie hierfür sehr hoch ist, läuft diese Reaktion sehr langsam ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von mehreren Faktoren beeinflusst und ist für die einzelnen Aminosäuren verschieden. Den größten Einfluß haben die Reste der Aminosäuren, die einen induktiven oder mesomeren Effekt auf das  $\alpha$ -C-Atom ausüben, wodurch die Elektronendichte beeinflusst wird. Bei einer elektronenziehenden Gruppe mit -I- oder -M-Effekt wird der Übergangszustand energetisch begünstigt und die Reaktion beschleunigt. Dadurch findet man bei in Folge von Alterung razemisierten Aminosäuren immer ein typisches Muster. So razemisiert Asparaginsäure mit einer elektronenziehenden Carboxylgruppe deutlich schneller als Alanin mit einem Methylrest, der einen +I-Effekt ausübt (Bada 1972, Bada & Hoopes 1979). Einen weiteren Einfluß hat auch die direkte chemische Umgebung der Aminosäuren. Freie und endständig gebundene Aminosäuren razemisieren schneller als Aminosäuren, die in ein Peptid oder Protein eingebunden sind. Bei fossilen Proben, die gleichen Alters und Herkunft waren, aber von unterschiedlichen Tierarten stammten, wurden ebenfalls Unterschiede in der Razemisierungsgeschwindigkeit festgestellt (King & Neville 1977). Auch bei erhöhter Temperatur und in stark alkalischer oder saurer Lösung verzeichnet man eine Zunahme der Razemisierungsgeschwindigkeit.

Betrachtet man das DL-Muster der hier untersuchten Proben, so ist es eher untypisch für diese Art der Diagenese. Im gelösten Material hatte die D-Konfiguration von Asparaginsäure einen höheren Anteil als bei Glutaminsäure, was mit der zusätzlichen Abschirmung der Carboxylgruppe durch eine weitere Methylengruppe zu erklären sein könnte. Da Asparaginsäure jedoch schneller als Alanin razemisiert, kann der höhere relative D-Anteil bei Alanin im Vergleich zu Asparaginsäure damit nicht erklärt werden. Ähnlich ist es beim partikulären Material, auch hier kann das Verhältnis von D-Asparaginsäure zu D-Alanin nicht schlüssig durch abiotische Razemisierung erklärt werden.

Da aus Laborversuchen die Kinetik der Konfigurationsumkehr bei Aminosäuren bekannt ist, kann man anhand der D/L-Verhältnisse das „Aminosäurealter“ der Proben

## Diskussion

berechnen. Die Reaktion folgt einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung  $L_t = 0,5 L_0(e^{-2kt} - 1)$  (mit  $L_t$ ,  $L_0$ : Konzentration des L-Isomers zur Zeit  $t$  bzw. 0). Die Geschwindigkeitskonstanten sind  $k_{Asp} = 8,25 \cdot 10^{-7} \text{ yr}^{-1}$  und  $k_{Ala} = 3,15 \cdot 10^{-7} \text{ yr}^{-1}$ . Hieraus ergibt sich ein „Asparaginsäurealter“ des gelösten Materials von 0,25 bis 0,5 Mio. Jahre und des partikulären Materials von 50.000 bis 160.000 Jahre. Mit Alanin ergeben sich Werte zwischen 0,3 und 2,7 Mio. Jahren für das gelöste Material und von 50.000 bis 275.000 Jahren für das partikuläre Material. Diese Werte sind unrealistisch hoch und stehen in Widerspruch zu bisherigen Datierungen von organischem Material. Williams & Druffel (1987) datierten gelöstes organisches Material aus dem Tiefenwasser des Pazifischen Ozeans auf etwa 6000 Jahre. Kuptsov und Lisitsin (1996) bestimmten für partikuläres Material in der Lena ein Alter von etwa 7000 Jahren mit der Radiocarbonmethode. Organisches Material im Amazonas besitzt ein Alter von etwa 150 Jahren (Hedges et al. 1986). In Ob und Yenisey sprechen erste Ergebnisse aus  $^{14}\text{C}$ -Messungen von partikulärem Material ebenfalls für ein relativ junges Alter (Amon, pers. Mitteilung). Material mit einem Alter von 6000 Jahren hätte einen theoretischen, durch abiotische Razemisierung bedingten Anteil von 0,5% D-Asparaginsäure und 0,2% D-Alanin. Gefunden wurden jedoch Werte zwischen 10-30% für diese Aminosäuren.

Aus diesen Berechnungen geht hervor, daß die abiotische Razemisierung nur einen minimalen Beitrag zu der gemessenen Gesamtmenge liefert und keinesfalls die Hauptquelle darstellt.

### 5.1.3 Chemische Abbaureaktionen

Neben der direkten Konfigurationsumkehr von L-Aminosäuren ist die Bildung von D-Aminosäuren auch durch chemische Abbaureaktionen möglich. Während in der belebten Natur durch stereoselektive Enzyme ausschließlich optisch reine Produkte synthetisiert werden, können bei abiotischen Reaktionen aufgrund fehlender stereochemischer Präferenz Razemate gebildet werden. So ist bekannt, daß Hydroxyaminosäuren wie Serin und Threonin in fossilen Proben weniger alterungsstabil sind als beispielsweise Aminosäuren mit einem Alkylrest (Leucin, Isoleucin, Alanin)

(Bada et al. 1978). Für Serin und Threonin wurde von Bada & Hoopes (1979) ein Abbaumechanismus in der Wassersäule vorgeschlagen, bei dem als Endprodukte DL- $\alpha$ -Amino-n-buttersäure (DL-ABA) und DL-Alanin entstehen (Abb. 5.2). Nach der  $\beta$ -Eliminierung der Hydroxylgruppe wird das Zwischenprodukt (Dehydroalanin oder  $\alpha$ -Aminoacrylsäure) nach einem nicht näher beschriebenen Mechanismus direkt zu DL-Alanin oder DL-ABA reduziert. Alternativ dazu wurde ein Reaktionsweg über die entsprechende  $\alpha$ -Ketocarbonsäure mit anschließender Transaminierung vorgeschlagen. Es sind Transaminierungen bekannt, bei denen die D-Konfiguration des Substrats auf das Produkt übertragen wird (z.B. von D-Alanin auf D-Glutaminsäure).

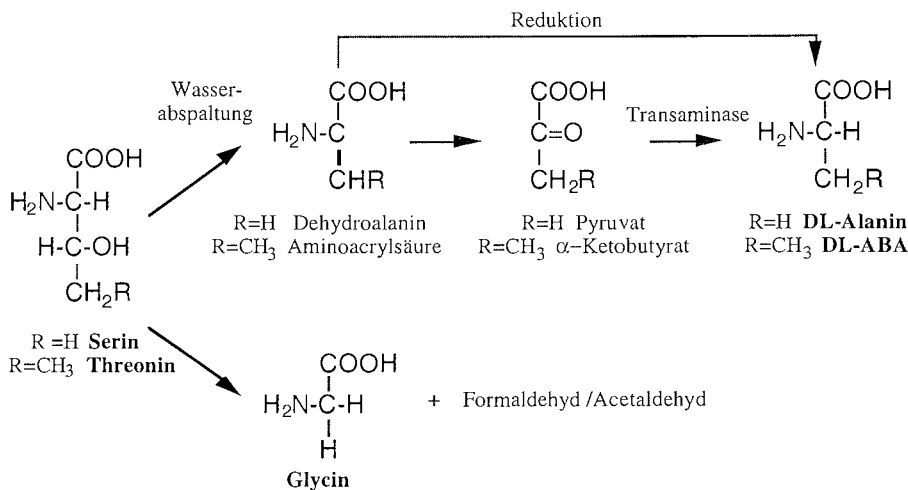


Abb. 5.2: Abbau von Hydroxyamino-säuren durch Wasserabspaltung zu DL-Alanin und DL- $\alpha$ -Amino-n-buttersäure in Seewasser (oben) beziehungsweise durch Aldolreaktion zu Glycin (unten) (nach Bada et al. 1978, Bada & Hoopes 1979).

In Abb. 5.3 sind Tiefenprofile für Serin, Threonin und %D-Alanin abgebildet. Der Anteil der beiden Hydroxyamino-säuren geht von über 8% in der Oberfläche auf weniger als 4% (Thr) bzw. 6% (Ser) in der Tiefe zurück. Im Gegenzug steigt der Anteil der D-Konfiguration bei Alanin von 35% in der Oberfläche auf ungefähr 42% in der Tiefe. Gleichzeitig steigt der Anteil von Alanin an den TDAA von 25% in der Oberfläche auf Werte um 35% in der Tiefe. ABA konnte nicht eindeutig identifiziert werden.

## Diskussion

Generell scheint es zumindest für Serin möglich, daß eine Transformation zu DL-Alanin auf dem vorgeschlagenen Weg stattfindet. Für einen Abbau von Threonin nach diesem Reaktionsweg ergab sich aufgrund der Abwesenheit von ABA kein Hinweis. Mit welcher Reaktionsgeschwindigkeit eine Wasserabspaltung ohne weitere enzymatische Katalyse in Seewasser bei Temperaturen um 0°C stattfinden kann, bleibt unbeantwortet, da hierzu keine weiteren Untersuchungen veröffentlicht wurden. Für die Decarboxylierung und Desaminierung von Aminosäuren in Seewasser wurden Halbwertszeiten von mehreren tausend Jahren angegeben (Bada 1972). Im Gegensatz dazu laufen die meisten biologischen, enzymkatalysierten Reaktionen innerhalb weniger Sekunden bis Stunden ab. Selbst wenn man ein mittleres Alter von ungefähr 6000 Jahren für DOM in der Tiefsee zugrunde legt (Williams & Druffel 1987), ist der Einfluß abiotischer Abbaureaktionen wie eine  $\beta$ -Eliminierung bei Hydroxyaminosäuren vermutlich marginal, da die entstehenden Produkte ihrerseits wieder Edukte für miteinander konkurrierende biologische oder chemische (abiotische) Reaktionen sind, von denen die biologischen Prozesse wesentlich schneller ablaufen.

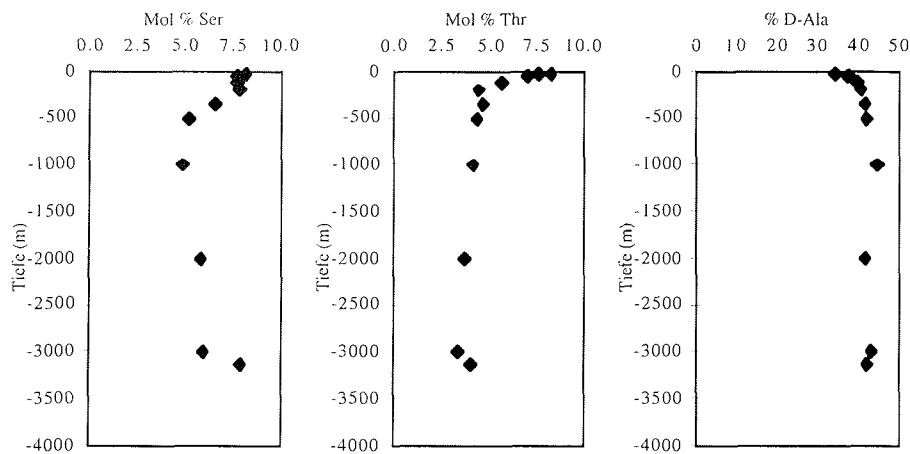


Abb. 5.3: Verhalten von Serin, Threonin und D-Alanin in Abhängigkeit von der Tiefe. Station 24 in der Laptevsee.

McCarthy et al. (1998) haben in UDOM-Proben aus dem Pazifik weder einen mit der Tiefe abnehmenden Anteil an Hydroxyaminosäuren noch einen ansteigendes D/L-Verhältnis für Alanin feststellen können. ABA konnte nicht nachgewiesen werden.



## Diskussion

Daher wurde von den Autoren dieser Abbauweg für UDOM, der ungefähr 30% des gesamten marinen DOM repräsentiert, ausgeschlossen.

Von den diskutierten Quellen für D-Aminosäuren sind die bakteriellen Ursprungs die wahrscheinlichsten. Abiotische Reaktionen sind zu langsam und stehen in Konkurrenz mit biologischen Reaktionen, die um ein vielfaches schneller ablaufen. Abiotische Reaktionen spielen vor allem dort eine Rolle, wo aufgrund äußerer Bedingungen biologische Aktivität nicht mehr möglich ist und organisches Material geologische Zeiträume überdauern kann, wie in Sedimenten. In der belebten Natur kommen nur Bakterien als Quelle in Frage, da andere Organismen, bei denen ebenfalls D-Aminosäuren nachgewiesen wurden (Felbeck & Wiley 1987, Okuma & Abe 1994, Nagahisi et al. 1995) quantitativ keine Rolle spielen. Peptidoglycan ist aufgrund seiner besonderen Struktureigenschaften und des dadurch bedingten langsameren Abbaus vermutlich die Hauptquelle der D-Aminosäuren. Weiteren Aufschluß über die genaue Form, in der Peptidoglycan in Wasser vorliegt, könnten die Untersuchung von membranspezifischen Lipiden oder Aminoazuckern (insbesondere Muraminsäure) in nach der Größe fraktioniertem Material ergeben. Auch wenn Peptidoglycan selbst nur einen Anteil von 5% am DON hat, kann unter der Annahme, daß korrespondierend zu jedem Peptidoglycan-N weitere bakterielle, stickstoffhaltige Produkte vorhanden sind, eine Schätzung von 40% für den gesamten bakteriellen Anteil am DON durchaus realistisch sein.

## 5.2 Veränderung des organischen Materials in einem gekoppelten Fluß-Ozean-System

### 5.2.1 Die Sibirischen Flüsse

Die arktischen Flüsse haben einen Süßwassereintrag von 0,1 Sv ( $1 \text{ Sv} = 10^6 \text{ m}^3/\text{s}$ ) in den Arktischen Ozean, was etwa einem Zehntel des globalen Flußwassereintrags in die Weltmeere entspricht (Aagaard & Carmack 1989). Verbunden mit diesem Eintrag ist eine enorme Fracht an organischem Kohlenstoff und Stickstoff. Die Konzentrationen für DOC lagen im Bereich von 400  $\mu\text{M}$  bis 700  $\mu\text{M}$ , für POC variierten sie zwischen 26-291  $\mu\text{M}$ , in Abhängigkeit vom Gehalt an suspendiertem Material. In der Yana ergaben sich Höchstwerte von bis zu 1800  $\mu\text{M}$  POC (Lobbes et al., in Vorbereitung). Im weltweiten Vergleich zu anderen großen Flüssen liegen die DOC-Konzentrationen der sibirischen Flüsse im oberen Bereich. Die DON-Konzentrationen in den Flüsse lagen vorwiegend zwischen 10  $\mu\text{M}$  und 15  $\mu\text{M}$ , die von PON zwischen 5  $\mu\text{M}$  und 20  $\mu\text{M}$ . Legt man eine Fließgeschwindigkeit von 70.000  $\text{m}^3/\text{s}$  während der Flut im Juni zugrunde (Cauwet & Sidorov 1996), so beträgt der Eintrag von gelöstem organischem Kohlenstoff und Stickstoff ungefähr 44.000 t C und 950 t N pro Tag. Das partikuläre Material steuert weitere 8.800 t C und 800 t N pro Tag bei. Um die Auswirkung dieses enormen Eintrags in den Arktischen Ozean und dessen Rolle im Kohlenstoffkreislauf beurteilen zu können, ist die Frage nach der Herkunft und Diagenese dieses Materials von besonderer Bedeutung. Organisches Material in Flüssen kann sowohl autochthoner als auch terrigener Herkunft sein.

Terrigenes Material wird über Oberflächenwasser und Grundwasser in die Flüsse eingetragen. Das Einzugsgebiet der sibirischen Flüsse erstreckt sich bis zum 45° Breitengrad und umfaßt eine Fläche von  $12,6 \cdot 10^6 \text{ km}^2$  (Telang et al. 1991). Während in wärmeren Regionen aufgrund der hohen Remineralisation nur wenig organisches Material im Boden akkumuliert, ist die Kohlenstoffdichte in höheren Breiten ungefähr dreimal so hoch (Dixon et al. 1994). Das Einzugsgebiet der sibirischen Flüsse enthält ein Drittel des weltweit im Boden gespeicherten organischen Kohlenstoffs und mehr als 20% des

## Diskussion

Kohlenstoffs in Form pflanzlicher Biomasse (Dixon et al. 1994). Dieses Gebiet wird durch die drei großen Ströme Yenisey, Lena und Ob entwässert, die weite Teile der ehemaligen Sowjetunion von Süd nach Nord durchqueren.

Die Vegetation besteht aus borealem Nadelwald und im nördlichen Teil auch aus Tundra. Im Boden wird pflanzlicher Detritus in Form von Humus oder Torf angereichert, der aufgrund der extremen Temperaturbedingungen nur langsam remineralisiert wird. Insbesondere während der Schneeschmelze gelangen große Mengen von terrigenem Material in die Flüsse. Deutlich wird das an der Wassermasse der Lena, die sich aus 40% Schmelzwasser, 35% Regenwasser und 25% Grundwasser zusammensetzt (Telang et al. 1991). Der überwiegende Anteil besteht aus Oberflächenwasser, das große Mengen an terrigenem Material erodiert. Das organische Material im Boden besteht im wesentlichen aus pflanzlichem Detritus. Frische Biomasse hat ein C/N-Verhältnis von 200-450 für Holz und von 20-90 für grüne Pflanzenteile wie Blätter und Gräser (Lynch 1988). Nach dem Absterben der Biomasse werden durch mikrobiellen Abbau mehr als 99% des Ausgangsmaterials remineralisiert (Hedges 1992). Damit verbunden ist eine relative Anreicherung von Stickstoff. Boden besitzt ein C/N-Verhältnis von 10-20, gelöstes Material (Perkolat) von ungefähr 50 (Kortelainen et al. 1997). Diese Werte finden sich im partikulären und gelösten Material der sibirischen Flüssen wieder: Für partikuläres Material wurden C/N-Werte von  $12 \pm 2$ , für das gelöste Material bei  $44 \pm 10$  ermittelt (Lobbes 1998). Die Differenz der C/N-Verhältnisse zwischen dem partikulären und gelösten Material zeigt eine diagenetische Veränderung des organischen Materials während des Abbaus an.

Aminosäurestickstoff wird beim Abbau schneller remineralisiert als der organische Gesamtstickstoff. In den terrigenen Quellmaterialien beträgt das  $C/N_{AA}$ -Verhältnis in grünen Pflanzenteilen  $59 \pm 16$ , im Holz zwischen 500 und 2000 (Cowie & Hedges 1992). Im partikulären Material reichte sich Aminosäure-Stickstoff an ( $C/N_{AA} 20 \pm 9$ ), das gelöste Material war hingegen überdurchschnittlich stark an Aminosäuren verarmt ( $C/N_{AA} 186 \pm 84$ ). Das bestätigte, daß Aminosäuren beim mikrobiellen Abbau von partikulärem organischen Material in Konkurrenz zu anderen Stickstoffverbindungen bevorzugt als Nahrungsquelle genutzt werden.

## Diskussion

Das Aminosäuremuster des partikulären und gelösten Materials wurde durch einen hohen Anteil von Glycin und Alanin charakterisiert. Glycin ist in den meisten Flüssen die dominante Aminosäure (Ittekkot et al. 1983). Auffallend war jedoch der hohe Anteil von Alanin, der sonst selten mehr als 10% beträgt (Ittekkot et al. 1983). Cowie & Hedges (1992) untersuchten die Kohlenhydrat- und Aminosäuresignaturen zahlreicher möglicher Ausgangsmaterialien für DOM und POM. Die Aminosäuremuster für marine und terrigene Quellen waren sehr ähnlich und innerhalb einer Gruppe (Holz, Blätter, Phytoplankton, Bakterien) sehr variabel, so daß es nicht möglich ist, die Quellen anhand des Musters zu unterscheiden. Das Muster der PAA zeigte eine größere Ähnlichkeit mit dem Muster möglicher Ausgangsmaterialien als das der gelösten Aminosäuren (Abb. 5.4). Dieses entspricht der Erwartung, da der Abbauweg von intaktem Pflanzengewebe über kleinere Partikel hin zu gelöstem Material führt.

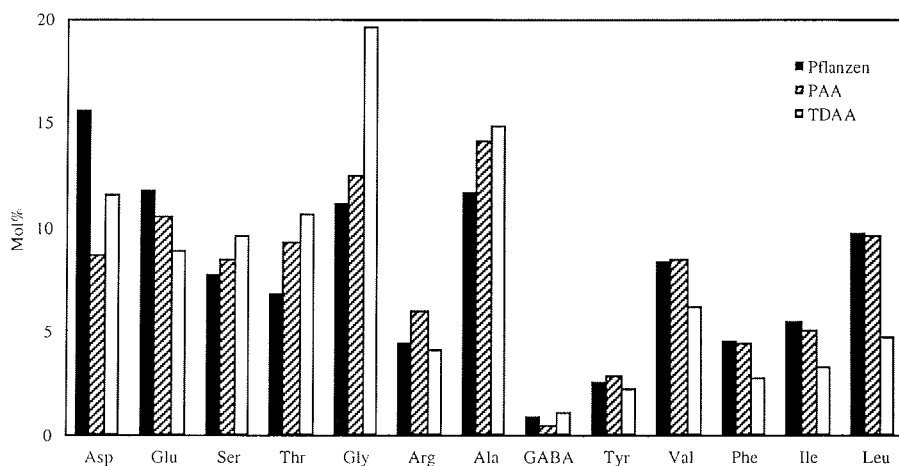


Abb. 5.4: Typische Aminosäureverteilung (in Mol%) für frisches pflanzliches Material (Holz, Blätter, Gräser, aus Cowie & Hedges 1992; Sedinger 1984) im Vergleich mit dem Muster für partikuläre und gelöste Aminosäuren in den Flüssen.

Es ist also nicht möglich, eine direkte Verbindung zwischen Biomasse und DOM beziehungsweise POM herzustellen. Frische terrigene Biomasse ist mit partikulärem und gelöstem Material in den Flüssen durch komplexe Prozesse gekoppelt. Ein wichtiger Zwischenschritt stellt dabei der Abbau des terrigenen Materials im Boden zu Huminstoffen dar, was in erster Linie durch Bakterien bewerkstelligt wird. Die

## Diskussion

autochthone Bodenmikroflora wird im Gegensatz zu der von Gewässern durch gram-positive Bakterien dominiert (Schlegel 1985). Okayasu et al. (1997) stellten bei einem Vergleich der Aminosäurezusammensetzung verschiedener Zelltypen fest, daß gram-positive Bakterien einen signifikant höheren Anteil von Glycin (16%) und Alanin (15%) besitzen. Gleichzeitig sind Glycin und Alanin zusammen mit Asparaginsäure und Glutaminsäure die vier Aminosäuren, die in terrestrischen Huminstoffen am weitesten verbreitet sind (Malcolm 1990). In einem Sedimentkern aus dem Wesermarschland (Norddeutschland), dessen organisches Material überwiegend terrigenen Ursprungs ist, hatte Alanin in den Torfschichten einen Anteil von 29%, gefolgt von Asparaginsäure und Glycin mit jeweils 10% (Dellwig et al. 1998). Das Wasser in der Lena ist sogenanntes „black water“ (Cauwet & Sidorov 1996). Dieses „black water“ ist nährstoffarmes, durch Huminstoffe rotbraun gefärbtes Wasser (Artemyev 1996). Im Amazonas, dessen Wasser wie das der Lena durch einen hohen Anteil von „black water“ charakterisiert ist (Negro und Branku River), wurden in UDOM-Proben ebenfalls hohe Alanin- (12%) und Glycinanteile (21%) gefunden (Hedges et al. 1994). Das Aminosäuremuster deutet darauf hin, daß DOM in den sibirischen Flüssen zu einem wesentlichen Anteil aus terrigenen Huminstoffen besteht.

Eine weitere Quelle für Glycin können Zellwände von Diatomeen sein, in denen Glycin im Vergleich zu intrazellulären Proteinen angereichert ist (Hecky 1973). Für Material aus Sedimentfallen und Oberflächensedimenten wurde daher aufgrund des hohen Glycingehaltes auf eine Anreicherung von Zellwänden geschlossen (Cowie et al. 1992). Der Anteil der autochthonen Biomasse am organischen Kohlenstoff in den sibirischen Flüssen ist jedoch als eher gering einzuschätzen. So spielt Phytoplankton nur eine kleine Rolle in der Kohlenstoffbilanz des Ob (Telang et al. 1991). Im Yenisey wurden ebenfalls keine Hinweise auf eine signifikante autochthone Produktion von organischem Material gefunden (Amon & Spitzky 1999). In der Lena betrug die Biomasse von phototrophem Mikroplankton  $480 \text{ mg m}^{-3}$  (Naßgewicht), was lediglich einem Beitrag von ungefähr  $5 \text{ } \mu\text{M}$  Kohlenstoff zum POC entspricht. Während die Primärproduktion in der Oberfläche selbst relativ hoch war, ergab sich über die Wassersäule integriert nur eine Produktion von  $180 \text{ mg C m}^{-2}$ . Sorokin und Sorokin

## Diskussion

(1996) fanden eine im Vergleich zum Phytoplankton relativ hohe bakterielle Biomasse ( $150 \text{ mg m}^{-3}$  Naßgewicht). Die Primärproduktion war aufgrund des hohen Sedimentgehalts und der damit verbundenen Eintrübung lichtlimitiert und die produktive Zone auf wenige Meter beschränkt. Die Algen konnten in drei Gruppen eingeteilt werden: Cyanobakterien, Phytoflagellaten und Diatomeen, wobei der Anteil der ersten beiden jeweils ungefähr 10-20% betrug (Sorokin & Sorokin 1996).

Die durchschnittliche Konzentration an DIN in den Lenaproben betrug  $0,8 \mu\text{M}$  (Lara et al. 1998) und in den Flußproben der SWEDARCTIC-Expedition  $2-4 \mu\text{M}$ . Das Wachstum von Phytoplankton wird folglich nicht durch hohe Nährstoffkonzentrationen unterstützt. Werte von  $16 \mu\text{M}$  DIN, die im Winter in der Lena gemessen wurden, geben Hinweise auf eine Frühjahrsblüte kurz nach dem Auftauen. Zusätzlich erhöht wird diese Konzentration durch Schmelzwasser, das  $30-40 \mu\text{M}$  Ammonium enthält (Cauwet & Sidorov 1996). In den Proben der im östlichen Teil gelegenen Flüsse, die kurz nach der Schneeschmelze gesammelt wurden, sind jedoch keine erhöhten Werte gefunden worden. Möglicherweise sind diese hohen Nährstoffkonzentrationen zu diesem Zeitpunkt bereits durch eine Algenblüte dezimiert worden.

Weitere Informationen über die Herkunft des Materials konnten aus der Konfiguration der Aminosäuren gewonnen werden. Für Biomasse, die noch nicht durch mikrobielle Prozesse verändert wurde, erwartet man sehr niedrige D/L-Verhältnisse. Der im Vergleich zu den TDAA geringere Anteil von D-Aminosäuren im partikulären Material ist ein weiterer Hinweis darauf, daß POM in engerer Beziehung zum Ausgangsmaterial steht als DOM. Mit Ausnahme von Bakterien sind für Biomasse bisher nur wenige Literaturdaten für D/L-Verhältnisse bekannt. In Bodenproben fanden Kimber et al. (1990) einen D-Anteil von 9% bei Asparaginsäure, 8-15% bei Glutaminsäure und 7-9% bei Alanin. Aus den Bodenproben extrahierte Huminsäuren hatten höhere D/L-Aminosäureverhältnisse als die Gesamtproben. Eine Größenfraktionierung der Huminsäuren zeigte eine Abhängigkeit des D/L-Verhältnisses von der Molekulargröße. Die höchsten Werte hatte die Fraktion der Größenordnung 1-10 kD mit 29% D-Asparaginsäure, 20% Glutaminsäure und 16% Alanin. Desweiteren wurden geringe Mengen von D-Valin, D-Prolin und D-Phenylalanin nachgewiesen. Die lösliche

Fraktion mit kleinerer Molekülgröße hatte also höhere D/L-Verhältnisse als die Gesamtbodenprobe. Auffallend war, daß der relative Anteil der D-Konfiguration von Asparaginsäure in allen Proben etwa doppelt so groß war wie der von Alanin ( $[\%D\text{-Asp}]:[\%D\text{-Ala}] \approx 1:2$ ). Der Gehalt an D-Aminosäuren ist ein Beweis dafür, daß terrigene Huminstoffe nicht nur aus pflanzlichem, sondern zu einem wesentlichen Anteil auch aus bakteriellem Detritus bestehen.

Das Aminosäuremuster reflektiert den Zustand des Materials sehr deutlich. Frisches Material hat ein relativ homogenes Aminosäuremuster und niedrige D/L-Verhältnisse. Mit zunehmendem mikrobiellen Abbau nehmen der Anteil von Glycin und Alanin sowie die D/L-Verhältnisse zu, was sich besonders bei dem Übergang vom partikulären zum gelösten Material beobachten läßt. Die Ähnlichkeit der Aminosäure-signatur des gelösten Materials mit terrestrischen Huminstoffen lassen auf einen hohen terrigenen Anteil am organischen Material schließen. Dies impliziert, daß der Abbau des Materials größtenteils bereits an Land stattgefunden hat und schon in Form von Huminstoffen in die Flüsse eingetragen wird.

### 5.2.2 Die Sibirischen Schelfgebiete

Beim Eintritt des Süßwassers in das Estuar spielen sich weitreichende Veränderungen ab. Die Fließgeschwindigkeit verlangsamt sich und der Salzgehalt steigt durch Vermischung mit Seewasser stark an. Nur salzresistente Organismen können überleben, die Population wird zunehmend von marinen Arten bestimmt. Diese Änderungen in den physikalischen und biologischen Bedingungen zeigen deutliche Auswirkungen auf die chemische Signatur des organischen Materials.

Die Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs war in den sibirischen Flüssen ungefähr viermal höher als in den angrenzenden Schelfgebieten (Lobbis 1998). In der Laptevsee beobachtete man ein konservatives Verhalten für DOC mit ansteigendem Salzgehalt (Cauwet & Sidorov 1996; Kattner et al., in Druck). Da marines Material stickstoffreicher als terrigenes Material ist, war der Konzentrationsgradient beim DON

## Diskussion

flacher als für DOC. Die Konzentration des gelösten organischen Stickstoffs nahm in den Schelfgebieten auf etwa die Hälfte ab. Gardner & Stevens (1978) berichteten für DON ebenfalls ein konservatives Verhalten. In der Laptevsee zeigte DON aufgrund der großen Streuung aber nur eine schwache Korrelation mit dem Salzgehalt (Kattner et al., in Druck). In den Schelfproben der SWEDARCTIC-Expedition konnte kein signifikanter Zusammenhang zum Salzgehalt beobachtet werden.

Die Gesamtfracht an suspendiertem Material (TSS, total suspended sediment) nahm in den Schelfgebieten im Vergleich zu den Flüssen auf ein Viertel ab (Lobbes 1998). Die Konzentrationen des partikulären organischen Kohlenstoffs und Stickstoffs gingen in den Schelfgebieten dagegen auf etwa ein Zehntel der Ausgangskonzentration zurück. Der Anteil des organischen Kohlenstoffs am suspendierten Material verringerte sich von 1,6 Gew.% im Fluß auf 0,6 Gew.% in den Schelfgebieten. Der Stickstoffanteil reduzierte sich ebenfalls auf ein Drittel. Es fand also nicht nur eine Abnahme von suspendiertem Material statt, sondern zusätzlich eine Verringerung des organischen Anteils. Ein Grund für die Abnahme von suspendiertem Material ist vermutlich durch das Absinken von Teilchen hoher Dichte (z.B. mineralischer Partikel) aufgrund der geringeren Fließgeschwindigkeit des Wassers.

Die Abnahme des organischen Anteils im TSS kann durch Desorption organischer Verbindungen von der Oberfläche mineralischer Partikel bedingt sein (Keil et al. 1997, Mayer et al. 1998). Während im Flußwasser stickstoffhaltige Verbindungen an der negativ geladenen Oberfläche von Tonmineralien stark adsorbiert sind, kann der plötzliche Anstieg des Salzgehalts im Estuar und damit der Ionenstärke des Wassers eine Desorption bewirken. Die Folge wäre eine Abnahme des Anteils des organischen Materials ohne Änderung der qualitativen chemischen Zusammensetzung, was bei Abbauprozessen auftritt. In sedimentreichen Flüssen wie dem Amazonas, Huanghe oder dem Mississippi wurde der Beitrag des DON, der aus dem partikulären Material freigesetzt wird, zum Gesamtstickstoff im Estuar sogar als größer eingeschätzt als der Beitrag des anorganischen Stickstoffs (Mayer et al. 1998). Das konstante C/N-Verhältnis und die große Ähnlichkeit der Aminosäuresignatur der Fluß- und Schelfproben unterstützen diese These. Da die Daten keine Aussagen über den Fluß



zwischen den einzelnen Kompartimenten (wie Adsorption und Desorption an Partikeln, Produktion und Remineralisation) zulassen, kann der Einfluß der einzelnen Prozesse nicht beurteilt werden.

Wie in anderen Grenzschichten (Sediment-Wasser, Wasser-Atmosphäre; oxisch-anoxisch) findet man auch in der Mischungszone von Süß- und Salzwasser eine erhöhte Bakterienpopulation. Beispielsweise wurde im Delta der Rhône (Frankreich) in der Mischungszone eine höhere bakterielle Biomasse beobachtet als im Fluß selbst (D. Kirchman, persönliche Mitteilung). Auch in der Ausflußfahne der Lena wurde eine erhöhte Anzahl von Bakterien gefunden (Sorokin & Sorokin 1996). Nur ein kleiner Teil der Primärproduktion der Lena wird durch Zooplankton im Flußverlauf remineralisiert (ca. 7%), der Rest wird in das Estuar eingetragen. Dort beginnt sich die Süßwasserflora schnell zu zersetzen und liefert dadurch die Grundlage für bakterielles Wachstum (Heiskanen & Keck 1996, Sorokin & Sorokin 1996). Neben diesem Detritus nutzen heterotrophe Bakterien möglicherweise auch das in großer Menge eingetragene gelöste fluviale und terrigene Material für ihr Wachstum. Um den hohen Bedarf an Stickstoff zu decken, müssen Bakterien aufgrund des hohen C/N-Verhältnisses große Mengen an DOC remineralisieren. Die durch bakterielle Produktion entstandene Biomasse weist ein C/N-Verhältnis von ungefähr 5,9-6,8 auf (Fukuda et al. 1998), welches nahe marinen Werten liegt.

Im Vergleich zu DON fiel die Konzentration der Aminosäuren überdurchschnittlich stark ab. Während die DON-Konzentration beim Übergang vom Süß- zum Salzwasser auf die Hälfte absank, nahm der Anteil der Aminosäuren am DON (% AA-N) von 29% auf 7-8% in den Schelfgebieten und der Laptevsee ab. Dieses zeigt einen bevorzugten Abbau der gelösten Aminosäuren im Vergleich zu anderen Stickstoffverbindungen. Der Anteil der Aminosäuren am DON ist ein Indikator für die Diagenese des Materials. In frischen Pflanzen war der Anteil größer 50%, in Sedimenten wurde ein Rückgang auf ungefähr 10% beobachtet (Cowie & Hedges 1992). Obwohl die Korrelation von DON mit dem Salzgehalt eine konservative Verdünnung nahelegt (Kattner et al., in Druck), beobachtete man im Estuar eine qualitative Veränderung des Materials. Die Konzentration der Aminosäuren in der Oberfläche der Schelfgebiete, der

Laptevsee und der Grönlandsee bleibt mit einem mittleren Wert von 500 nM konstant (Hubberten et al. 1995). %AA-N nimmt bei gleichbleibender TDAA-Konzentration wegen der Abnahme der DON-Konzentration von 7% in der Laptevsee auf 12% in der Grönlandsee zu. Die Abnahme der DON-Konzentration und der Anstieg des DIN weisen auf eine fortschreitende Remineralisierung im Verlauf der Transpolardrift hin. Ein Teil des DIN wird durch die Primärproduktion im zentralen Arktischen Ozean wieder in DON umgewandelt (Wheeler et al. 1996), was möglicherweise die Ursache der Zunahme des % AA-N sein kann. Ein Trend für den Anteil der Aminosäuren am DON in Abhängigkeit von der Tiefe konnte weder in der Laptevsee noch in der Grönlandsee beobachtet werden.

Das Muster der gelösten Aminosäuren spiegelte ebenfalls eine qualitative Veränderung des DON im Estuar wider. Der Anteil von Glycin und Alanin war in den Schelfgebieten und der Laptevsee höher als in den Flußproben. Mit dem überproportionalen Abbau von Aminosäuren im Vergleich zum DON ist offensichtlich gleichzeitig eine Anreicherung von stabileren Substanzen verbunden, die ein typisches Aminosäuremuster besitzen. Da DOM in den russischen Schelfgebieten stark durch Flußeintrag geprägt ist, kommt terrigenen Huminstoffen eine besondere Rolle zu, was durch den hohen Anteil von Alanin bestätigt wird. Torf, der Bodenart mit dem höchsten Anteil an Huminstoffen, ist durch einen sehr hohen Anteil von bis zu 29% Alanin charakterisiert (Dellwig et al. 1998). Auf dem Weg der Wassermassen zur Framstraße verändert sich die Zusammensetzung des DON ein weiteres Mal. In der Grönlandsee wurden mit  $27 \pm 5\%$  noch höhere Werte für Glycin gefunden, Alanin hatte jedoch nur einen Anteil von  $14 \pm 6\%$  (Hubberten et al. 1995). Der autochthone Anteil wird größer, der allochthone Eintrag durch Mischung mit anderen Wassermassen verdünnt. Huminstoffe, die an Land teilweise für Jahrtausende im Bodenhorizont in einem sauren, anoxischen und lichtgeschützten Milieu wie Torf stabil waren, sind jetzt in der Wassersäule ohne die bisherigen Schutzfaktoren neuen Bedingungen wie Photooxidation und mikrobiellem Abbau ausgesetzt. Das Material in der Grönlandsee ist daher vermutlich kaum noch terrigen geprägt.

Gleichzeitig mit dem Abbau der gelösten Aminosäuren war eine Zunahme des Anteils der D-Aminosäuren zu verzeichnen. In Laborexperimenten zeigte sich, daß freie D-Aminosäuren von Bakterien langsamer abgebaut werden als L-Aminosäuren (Jørgensen 1999, LaRue & Spencer 1966, Rydon 1948). Bakterien nutzen D-Aminosäuren zwar für den Aufbau der Zellwand und als Stoffwechselzwischenprodukte, bakterielle Proteine sind jedoch ausschließlich aus L-Aminosäuren aufgebaut (Nagata et al. 1998 B). Da Proteine den weitaus größten Teil des Aminosäurestickstoffs stellen, spielen L-Aminosäuren für das bakterielle Wachstum eine wichtigere Rolle als deren D-Konfiguration. Freie Aminosäuren machen in Fluß- und Seewasser nur einen sehr geringen Anteil aus. In der Lena liegen etwa 2% der gesamten Aminosäuren in freier Form vor (Lara et al. 1998), in der Laptevsee und in der Grönlandsee (Hubberten 1994) waren sie nahe der Nachweisgrenze. Nur Peptide bis zu einer Länge von 4-5 Aminosäuren können direkt von heterotrophen Bakterien verwertet werden (Payne 1980). Größere Peptide sowie kolloidales und partikuläres Material muß vor der Aufnahme durch Exoenzyme hydrolysiert werden (Smith et al. 1992). Die meisten Enzyme sind jedoch nicht in der Lage, Peptidbindungen in direkter Nachbarschaft von D-Aminosäuren zu spalten (Nagata et al. 1998 B). Im Cytoplasma besitzen Bakterien spezielle Enzyme zur Spaltung von Peptidbindungen zwischen D- und L-Aminosäuren, um die Peptidoglycanschicht während des Wachstums aufschneiden und erweitern zu können. Daß diese auch als Exoenzyme freigesetzt werden, ist jedoch eher unwahrscheinlich, da dadurch die eigene Zellwand angegriffen werden könnte. Daher kann es durch eine unterschiedlich schnelle Remineralisierung von D- und L-Aminosäuren zu einer Anreicherung der D-Konfiguration im DOM kommen.

Eine weitere Quelle ist die Freisetzung von D-Aminosäuren durch Bakterien in Form von Stoffwechselprodukten oder bakteriellem Detritus. Bei der Inkubation von frischen Eisalgen mit einer natürlichen Bakterienpopulation kam es zu einer Verdreifachung des Anteils der D-Aminosäuren an den TDAA (Amon & Fitznar, in Vorbereitung). Jørgensen (1999) berichtete ebenfalls, daß marine Bakterien in ihrer stationären Wachstumsphase D-Aminosäuren freisetzen. Sowohl im Mündungsbereich der Lena wie auch im zentralen Arktischen Ozean wurde eine sehr hohe Aktivität von

heterotrophen Bakterien gefunden (Saliot et al. 1996, Wheeler 1996). In einigen Gebieten des zentralen Arktischen Ozeans überstieg die bakterielle Produktion sogar die Primärproduktion. Die Umsatzraten für DOC lagen bei 0,1 bis 1,1 Jahren und zeigen, daß mikrobielle Prozesse eine wichtige Rolle im Kohlenstoffkreislauf der Wassersäule spielen (Wheeler et al. 1996). Frisches Material kann daher innerhalb von wenigen Tagen und Wochen in bakterielle Biomasse umgewandelt werden. Nach deren Absterben geht infolge von Abbauprozessen D-AA-reiches Material vom partikulären in den gelösten Pool über.

Beim Übergang vom Flußwasser zum Seewasser steigt der D-Anteil der einzelnen D-Aminosäuren nicht um den gleichen Faktor. Während sich der Anteil von D-Alanin von 11% auf 31% verdreifachte, stieg der Anteil von D-Asparaginsäure nur um ein Drittel von 21% auf 28%. Als Verhältnis von %D-Asp/%D-Ala ausgedrückt, haben die Flußproben einen mittleren Wert von 1,9 gegenüber Seewasser mit 0,9. Die Datenbasis ist zwar sehr begrenzt, doch zeigen die vorliegenden Werte eine Übereinstimmung mit den in Betracht gezogenen Quellen. Terrestrische Huminstoffe besitzen ein Verhältnis von 1,8 (Kimber et al. 1990), was dem der Flußproben sehr nahe kommt. In den Zellwänden von marinen Cyanobakterien wurde ein Wert von 0,4 gefunden (McCarthy et al. 1998), also ebenfalls wie in den marinen Proben ein höherer relativer Beitrag von D-Alanin. Besser wäre es gewesen, das Verhältnis aus den Konzentrationen von D-Asparaginsäure zu D-Alanin zu bilden. Da in der Literatur fast ausschließlich D/L-Verhältnisse und keine Absolutkonzentrationen angegeben werden, mußte zu Vergleichszwecken diese etwas unübliche Form (das Verhältnis zweier relativer Anteile) gewählt werden.

Da Peptidoglycan die Hauptquelle der D-Aminosäuren ist, kann aus deren Konzentration direkt der Anteil von Peptidoglycan abgeschätzt werden. Im gelösten Material der Flußproben und im partikulären Material gehört der größte Teil der Aminosäuren zum Protein-N, Peptidoglycan-N hat nur einen Anteil von ungefähr 5%. Im Seewasser sinkt der Anteil des proteinogenen Materials auf weniger als 10% ab, während Peptidoglycan-N unverändert bleibt. In der Laptevsee nimmt der anhand von D-Alanin abgeschätzte Peptidoglycananteil mit zunehmender Tiefe zu, was aber durch

## Diskussion

D-Asparaginsäure und D-Glutaminsäure nicht bestätigt werden kann. Für huminstoffreiches Flußwasser ist der hohe Anteil an „frischem“ Protein-N überraschend. Möglicherweise ist ein Teil der Proteine in Huminstoffe gebunden und aufgrund dieser Denaturierung beständiger gegen Abbaureaktionen. Auch äußere Einflüsse, wie pH-Wert, Lichtausschluß und anoxische Bedingungen können den Abbau verlangsamen und dadurch einen Transport in den Fluß ermöglichen. Im Fluß sind diese Proteine dann zwar nicht mehr gegen Abbau geschützt, durch den fortlaufenden terrigenen Eintrag kommt es jedoch zu einem Gleichgewicht zwischen Abbau und Zufuhr. In den Schelfgebieten fehlt dieser Eintrag, wodurch der Anteil an Protein-N am DON auf ein Viertel absinkt.

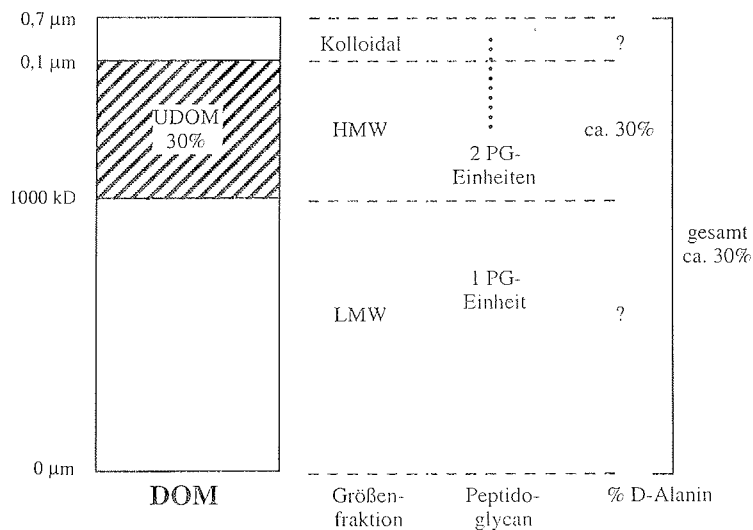


Abb. 5.5: Schematische Darstellung der Größenverteilung von DOM: Die HMW-Fraktion (UDOM) hat in Seewasser einen Anteil von ungefähr 30%, die LMW zusammen mit der UHMW-Fraktion etwa 70%. Eine Peptidoglycaneinheit besteht aus zwei Aminozyckermolekülen und einem Tetrapeptid. Abkürzungen: HMW, LMW: high- bzw. low molecular weight; UDOM: ultrafiltrated DOM; PG: Peptidoglycan.

Eine Peptidoglycanuntereinheit besteht aus zwei Aminozyckermolekülen, die über Milchsäure mit einem Tetrapeptid verknüpft sind. Die Molekülmasse beträgt hierfür 871 D. Da die obere Grenze für die LMW-Fraktion (low molecular weight) bei 1000 D liegt, kann Peptidoglycan folglich nicht als Biopolymer, sondern nur noch in Bruchstücken vorliegen (Abb. 5.5). Möglicherweise sind in der LMW-Fraktion die

Tetrapeptideinheiten mit dem sehr hohen Gehalt an D-Aminosäuren in dieser Fraktion angereichert.

Beim Übergang von DOM aus dem Fluß in das marine Ökosystem fand nicht nur eine konservative Mischung mit marinem Material statt, sondern auch eine substantielle chemische Veränderung. Die Transformation des Materials beginnt bereits in den küstennahen Schelfgebieten und wird im wesentlichen durch Bakterien verursacht. Nimmt man an, daß der hohe Anteil von Aminosäuren bakterieller Herkunft auf den gesamten DOM übertragbar ist, muß das Paradigma, daß Phytoplankton die Hauptquelle für marinen DOM ist, in Zweifel gezogen werden. Möglicherweise könnte eine genauere Berücksichtigung der bakteriellen Produktion eine Antwort auf die kontrovers diskutierte Frage nach der Struktur von refraktärem DOM liefern. Während die klassische Sichtweise davon ausgeht, daß kleine Moleküle wie Zucker oder Aminosäuren als leicht abbaubar gelten und marine Huminstoffe

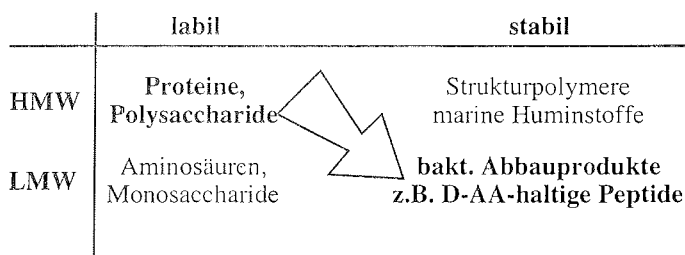


Abb. 5.6: Leicht bzw. schwer abbaubare Substanzen nach Zugehörigkeit zu einer Größenklasse. Pfeil markiert den Abbau von hochmolekularen zu niedermolekularen Verbindungen nach Amon & Benner (1996).

dagegen in Form von Makromolekülen vorliegen, manifestieren neuere Ergebnisse (Amon & Benner 1994) genau den entgegengesetzten Trend. Material kleiner 1000 kD zeigte sich stabiler gegen bakteriellen Abbau als Material der HMW-Fraktion (Abb. 5.6). Klarheit in diese Frage wird nur eine Untersuchung der einzelnen Größenfraktionen auf für Bakterien spezifische Substanzen wie D-Aminosäuren, Diaminopimelinsäure, Muraminsäure oder Lipide bringen können.

**Literaturverzeichnis**

- Aagaard K.C., Swift, J.H. und Carmack, E.C., 1985. Thermohaline circulation in the Arctic Mediterranean Sea. *J. Geophys. Res.* **90** 4833-4846.
- Aagaard, K.C., Carmack, E.C., 1989. The role of sea ice and other fresh water in the Arctic circulation. *J. Geophys. Res.* **94** (C10) 3273-3288.
- Abelson, P.H. 1954. Organic constituents of fossils. *Carnegie Inst. Washington Yearbook* **53** 97-101.
- Aluwihare, L.I., Repeta, D.J., Chen, R.F. 1997. A major biopolymeric component to dissolved organic carbon in surface sea water. *Nature* **387** 166-169.
- Amon, R.M.W., Benner, R. 1994. Rapid cycling of high-molecular weight dissolved organic matter in the ocean. *Nature* **369** 549-552.
- Amon, R.M.W., Spitzy, A. 1999. Distribution of dissolved organic carbon during estuarine mixing in the southern Kara Sea. *Ber. Polarforsch.* **300** 102-109.
- Amon, R.M.W., Fitznar, H.P. In Vorbereitung. Interaction of bacterial growth and composition of fresh dissolved organic matter from an Arctic ice flow.
- Armstrong, 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.
- Artemyev, V.E. 1996. *Geochemistry of organic matter in river-sea systems*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande.
- Aswad, D., 1984. Determination of D- and L-aspartate in amino acid mixtures by high-performance liquid chromatography after derivatization with a chiral adduct of o-phthalaldehyde. *Anal. Biochem.* **137** 405-409.
- Bada, J.L. 1972. Kinetics of the nonbiological decomposition and racemization of amino acids in natural waters. In: *Nonequilibrium systems in natural waters*. J.D. Hem (Edit.), American Chemical Society, Washington D.C. 309-331.
- Bada, J.L., Shou, M.-Y., Man, E.H., Schroeder, R.A. 1978. Decomposition of hydroxy amino acids in foraminiferal tests: Kinetics, mechanism and geochronological implications. *Earth and Planetary Sci. Let.* **41** 67-76.
- Bada, J.L., Hoopes, E.A 1979. Alanine enantiomeric ratio in the combined amino acid fraction in seawater. *Nature*, **282** 822-823

## Literaturverzeichnis

- Bauch, D. 1995. The distribution of  $\delta^{18}\text{O}$  in the Arctic Ocean: Implications for the freshwater balance of the halocline and the sources of deep and bottom waters. *Ber. Polarforsch.* **159**.
- Benner, R., Pakulski, J.D., McCarthy, M.D., Hedges, J.I., Hatcher, P.G., 1992. Bulk chemical characteristics of DOM in the ocean. *Science* **255** 1561-1564.
- Benner, R., Biddanda, B., Black, B., McCarthy, M.D., 1997. Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen isotopic compositions of marine organic matter isolated by tangential flow ultrafiltration. *Mar. Chem.* **57** 243-263.
- Bhushan, R., Joshi, S. 1993. Resolution of enantiomers of amino acids by HPLC. *Biomedic. Chromatogr.* **7** 235-250.
- Bortz, J. 1985. *Lehrbuch der Statistik*. 2. Auflage. Springer Verlag, Berlin.
- Bronk, D.A., Gilbert, P.M., Ward, B.B. 1994. Nitrogen uptake, dissolved organic nitrogen release, and new production. *Science* **265** 1843-1852.
- Brückner, H., Wittner, R., Godel, H. 1989. Automated enantioseparation of amino acids by derivatization with o-phthaldialdehyde and n-acylated cysteins. *J. Chromatogr.* **476** 73-82.
- Brückner, H., Wittner, R., Godel, H. 1991. Fully automated high-performance liquid chromatographic separation of DL-amino acids derivatized with o-phthaldialdehyde together with N-isobutyryl-cysteine - application to food samples. *Chromatographia* **32** No.7/8 383-388.
- Brückner, H., Becker, D., Lüpeke, M. 1993. Chirality of amino acids of microorganisms used in food biotechnology. *Chirality* **5** 385-392.
- Brückner, H., Haasmann, S., Langer, M., Westhauser, T., Wittner, R., Godel, H. 1994. Liquid chromatographic determination of D- and L-amino acids by derivatization with o-phthaldialdehyde and chiral thiols - Applications with reference to biosciences. *J. Chromatogr. A* **666** 259-273.
- Brückner, H., Westhauser, T., Godel, H. 1995. Liquid chromatographic determination of D- and L-amino acid analysis by derivatization with o-phthaldialdehyde and N-isobutyryl-L-cysteine - Applications with reference to the analysis of peptidic antibiotics, toxins, drugs and pharmaceutically used amino acids. *J. Chromatogr. A* **711** 201-215.
- Brückner, H., Wachsmann, M. 1996. Liquid chromatographic separation of amino acid enantiomers on a silica-bonded chiral s-triazine column. *J. Chromatogr.* **728** 447-454.



## Literaturverzeichnis

- Buck, R.H., Krummen, K., 1987. High-performance liquid chromatographic determination of enantiomeric amino acids and amino alcohols after derivatization with o-phthalaldehyde and various chiral mercaptans - applications to peptide hydrolysates. *J. Chromatogr.* **387** 255-265.
- Cauwet, G., Sidorov, I. 1996. The biogeochemistry of Lena River: organic carbon and nutrients distribution. *Mar. Chem.* **53** 211-227.
- Cowie, G.L., Hedges, J.I. 1992. Sources and reactivities of amino acids in a coastal marine environment. *Limnol. Oceanogr.* **37**(4) 703-724.
- Cowie, G.L., Hedges, J.I., Calvert, S.E. 1992. Sources and relative reactivities of amino acids, neutral sugars, and lignin in an intermittently anoxic marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56** 1963-1978.
- Dellwig, O., Gramberg, D., Vetter, D., Watermann, F., Barckhausen, J., Brumsack, H.-J., Gerdes, G., Liebezeit, G., Rullkötter, J., Scholz-Böttcher, B.M., Streif, H. 1998. Geochemical and microfacies characterization of a Holocene depositional sequence in northwest Germany. *Org. Geochem.* **29**(5-7) 1687-1699.
- Dixon, R.K., Brown, S., Houghton, R.A., Solomon, A.M., Trexler, M.C., Wisniewski, J. 1994. Carbon pools and flux of global forest ecosystems. *Science* **263** 185-190.
- Doolittle, R.F., 1985. Proteine. *Spektrum der Wissenschaft* **12** 78-88.
- Einarsson, S., Josefsson, B., Möller, P., Sanchez, D., 1987. Separation of amino acid enantiomers and chiral amines using precolumn derivatization with (+)-1-(9-fluorenyl)ethylchloroformiate and reversed-phase liquid chromatography. *Anal. Chem.* **59** 1191-1195.
- Felbeck H., Wiley, S. 1987. Free D-amino acids in the tissues of marine bivalves. *Biol. Bull.* **173** 252-259.
- Fitznar, H.P. 1998. *HPLC Analysis of D- and L-amino acids by automatic precolumn derivatization with OPA and N-isobutyryl-D/L-cysteine*. Application Note W219189, Merck KGaA, Darmstadt, Germany.
- Fitznar, H.P., Lobbes, J.M., Kattner, G., 1999. Determination of enantiomeric amino acids with high performance liquid chromatography and pre-column derivatisation with o-phthalaldehyde and N-isobutyrylcysteine in seawater and fossil samples (mollusks). *J. Chromatogr.* **832**/1-2 123-132.
- Fukuda, R., Ogawa, H., Nagata, T., Koike, I. 1998. Direct determination of carbon and nitrogen contents of natural bacterial assemblages in marine environments. *Appl. Environ. Microbiol.* **64**(9) 3352-3358.

## Literaturverzeichnis

- Gardner, W.S., Stephens, J.A., 1978. Stability and composition of terrestrially derived dissolved organic nitrogen in continental shelf surface waters. *Mar. Chem.* **6** 335-342.
- Ghuysen, J.-M., Shockman, G.D., 1973. Biosynthesis of Peptidoglycan. In: *Bacterial membranes and walls*. Ed. L. Leive. Marcel Decker, New York.
- Gordienko, P.A., Laktionov, A.F. 1958. *Annals of the international geophysical year*. Editoren: A. Gordon und F.W.G. Baker, Volume XLVI, Pergamon Press 94-112.
- Hecky, R.E., Mopper, K., Kilham, P., Degens, E.T. 1973. The amino acid and sugar composition of diatom cell-walls. *Mar. Biol.* **34** 217-222.
- Hedges, J.I., Ertel, J.R., Quay, P.D., Grootes, P.M., Richey, J.E., Debol, A.H., Farwell, G.W., Schmidt, F.W., Salati, E. 1986. Organic carbon-14 in the Amazon River system. *Science* **231** 1129-1131.
- Hedges, J.I. 1992. Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Mar. Chem.* **39** 67-93.
- Hedges, J.I., Cowie, G.L., Richey, J.E., Quay, P.D., Benner, R., Strom, M., Forsberg, B.R. 1994. Origins and processing of organic matter in the Amazon River as indicated by carbohydrates and amino acids. *Limnol. Oceanogr.* **39**(4) 743-761.
- Heiskanen, A.-S., Keck, A. 1996. Distribution and sinking rates of phytoplankton, detritus, and particulate biogenic silicic acid in the Laptev Sea and Lena River (Arctic Siberia). *Mar. Chem.* **53** 229-245.
- Ho, M.-S., Bada, J.L., Yan, Z., Liu, D. 1983. Amino acid compositions and enantiomeric ratios of humic-like substances extracted from fossils and seawater by SEP-PAK C18 and Amberlite XAD-2 resins. In: Christman, R.F. & Gjessing, E.T. *Aquatic and terrestrial humic materials*. Ann Arbor Science, Collingwood MI USA, 429-440.
- Hofsommer, H.J., Klein, I., Grüning, J., Höpker, H.-R. 1989. Bestimmung von D-Aminosäuren in Fruchtsäften. *Flüssiges Obst* **56** 646-651.
- 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** 137-48.
- Huh, Y., Panteleyev, G., Babich, D., Zaitsev, A., Edmond, J.M. 1998. The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia: II. Tributaries of the Lena, Omoloy,

## Literaturverzeichnis

- Yana, Indigirka, Kolyma, and Anadyr draining the collisional/accretionary zone of the Verkhoyansk and Cherskiy ranges. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62** 2053-2075.
- Ittekkot, V., Martins, O., Seifert, R. 1983. Nitrogenous organic matter transported by the major world rivers. *Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg*, SCOPE/UNEP Sonderband, **55** 119-127.
- Jackson, G.A. und Williams, P.M. 1985. Importance of dissolved organic nitrogen and phosphorous to biological nutrient cycling. *Deep Sea Res.* **32** 223-235.
- Jones, E.P., Anderson, L.G. 1986. On the origin of the chemical properties of the Arctic Ocean Halocline. *J. Geophys. Res.* **91** (C9) 10759-10767.
- Jørgensen, N.O.G. 1999. L/D ratios of dissolved combined amino acids as indicators of DOM quality to bacteria. ASLO meeting, Santa Fe, USA.
- Kattner, G., Becker, H. 1991. Nutrients and organic nitrogenous compounds in the marginal ice zone of the Fram Strait. *J. Mar. Sys.* **2** 385-394.
- Kattner, G., Lobbes, J.M., Fitznar, H.P., Engbrodt, R., Nöthig, E.-M. Lara, R.J. In Druck. Tracing dissolved organic substances and nutrients from the Lena River through the Laptev Sea. *Mar. Chem.*
- Keil, R.G., Kirchman, D.L. 1991. Contribution of dissolved free amino acids and ammonium to the nitrogen requirements of heterotrophic bacterioplankton. *Mar. Ecol. Progr.* **73** 1-10.
- Keil, R.G., Mayer, L.M., Quay, P.D., Richey, J.E., Hedges, J.I. 1997. Loss of riverine organic particles in deltas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**(7) 1507-1511.
- Kimber, R.W.L., Nannipieri, P., Ceccanti, B. 1990. The degree of racemization of amino acids released by hydrolysis of humic-protein complexes: implications for age assessment. *Soil Biol. Biochem.* **22**(2) 181-185.
- King, K., Neville, C. 1977. Isoleucine epimerization for dating marine sediments: importance of analyzing monospecific foraminiferal samples. *Science* **195** 1333-1335.
- Kinney, P.J., Loder, T.C., Groves, J. 1971. Particulate and dissolved organic matter in the Amerasia Basin of the Arctic Ocean. *Limn. Oceanogr.* **16** 132-137.
- Klapper, M. H. 1977. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **78**, 1020.
- Koroleff, F. 1969. Direct determination of ammonia in natural waters as indophenol blue. Coun. Meet. Int. Coun. Explor. Sea C. M.-ICES 9.

## Literaturverzeichnis

- 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., Ehrhardt, M., Kremling, K. *Methods of seawater analysis*, Verlag Chemie Weinheim, 162-173.
- Kortelainen, O., Saukkonen, S. Mattsson, T. 1997. Leaching of nitrogen from forested catchments in Finland. *Global Biogeochemical Cycles*, **11**(4) 627-638.
- Kuptsov, V.M., Lisitsin, A.P. 1996. Radiocarbon of the Quaternary along shore and bottom deposits of the Lena and the Laptev Sea sediments. *Mar. Chem.* **53** 301-311.
- Kvenvolden, K.A., Lawless, J.G., Ponnampuruma, C. 1971. Nonprotein amino acids in the Murchinson Meteorite. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **68** 486-490.
- Lam, S., Malikin, G. 1986. Resolution of chiral amines by high-performance liquid chromatography of their mixed chelate complexes with Cu(II)-L-proline. *J. Chromatogr.* **368** 413-422.
- Lara, R.J., Hubberten, U., Kattner, G., 1993. Contribution of humic substances to the dissolved nitrogen pool in the Greenland Sea. *Mar. Chem.* **41** 327-336.
- Lara, R.J., Rachold, V., Kattner, G., Hubberten, H.W., Guggenberger, G., Skoog, A., 1998. Dissolved organic matter and nutrients in the Lena river, Siberian Arctic: characteristics and distribution. *Mar. Chem.* **59** 301-309
- LaRue, T.A., Spencer, J.F.T. 1966. Utilization of D-amino acids by prototheca. *Can. J. Botany* **44** 1222-1224.
- Lee, C., Bada, J.L. 1975. Amino acids in equatorial Pacific Ocean water. *Earth Planet. Sci. Lett.* **26** 61-68.
- Lee, C., Bada, J.L. 1977. Dissolved amino acids in the equatorial Pacific, the Sargasso Sea, and Biscayne Bay. *Limnol. Oceanogr.* **22** 502-510
- Liardon, R., Lederman, S., Ott, U. 1981. Determination of D-amino acids by deuterium labelling and selected ion monitoring. *J. Chromatogr.* **203** 385-395.
- Lindroth, P., Mopper, K., 1979. High performance liquid chromatographic determination of subpicomole amounts of amino acids by precolumn fluorescence derivatization with o-phthalaldehyde. *Anal. Chem.* **51** 1667-1674.
- Lobbes, J., 1998. Dissertation Universität Bremen.

## Literaturverzeichnis

- Lobbes, J., Fitznar, H.P., Katter, G. in Vorbereitung. Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean.
- Lynch, J.M., 1988. The terrestrial environment. In: *Microorganisms in action: Concepts and applications in microbial ecology*. Lynch, J.M., Hobbie, J.E. (Ed.). Blackwell Scientific Publications, Oxford, 103-131.
- Malcolm, R. 1990. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments. *Analytica Chimica Acta* **232** 19-30.
- Manning, J.M., 1970. Determination of D- and L-amino acid residues in peptides. Use of tritiated hydrochloric acid to correct for racemization during acid hydrolysis. *J. Am. Chem. Soc.* **92** 7449-7454.
- Mayer, L.M., Keil, R.G., Macko, S.A., Joye, S.B., Ruttenger, K.C., Aller, R.C. 1998. Importance of suspended particulates in riverine delivery of bioavailable nitrogen to coastal zones. *Global Biochem. Cycles* **12**(4) 573-579.
- McCarthy, M.D., Hedges, J.I., Benner, R. 1996. Major biochemical composition of dissolved high molecular weight organic matter in sea water. *Mar. Chem.* **55** 281-297.
- McCarthy, M.D., Pratum, T., Hedges, J.I., Benner, R. 1997. Chemical composition of dissolved organic nitrogen in the ocean. *Nature* **390** 150-154.
- McCarthy, M.D., Hedges, J.I., Benner, R. 1998. Major bacterial contribution to marine dissolved organic nitrogen. *Science* **281** 231-234.
- McFall, E., Newman, E.B. 1996. Amino acids as carbon sources. In: Neidhardt, F.C. (Ed.) *Escherichia coli and Salmonella: cellular and molecular biology*. American Society for Microbiology Press, Washington DC USA 358-379.
- Meister, A. 1957. *Biochemistry of the amino acids*. Academic Press, New York, USA.
- Mopper, K., Zika, R.G. 1987. Free amino acids in marine rains: evidence for oxidation and potential role in nitrogen cycling. *Nature* **325** 246-249.
- Mopper, K., Furton, K.G. 1991. Extraction and analysis of polysaccharides, chiral amino acids, and SFE-extractable lipids from marine POM. In: Hurd, D.C., Spencer, D.W. *Marine particles: analysis and characterization*. Geophysical Monograph Series, American Geophysical Union, Washington DC, 151-161.
- Mopper, K., Kieber, D.J., 1991. Distribution and biological turnover of dissolved organic compounds in the water column in the Black Sea. *Deep-Sea Res.* **38/2** 1021-1047.

## Literaturverzeichnis

- Nagahisi, E., Kanno, N., Sato, M., Sato, Y. 1995. Occurrence of free D-Alanine in marine macroalgae. *Biosci. Biotech. Biochem.* 59(11)2176-2177.
- Nagata, T., Fukuda, R., Koike, I., Kogure, K., Kirchman, D.L., 1998. Degradation by bacteria of membrane and soluble protein in seawater. *Aquat. Microb. Ecol.* 14 29-37.
- Nagata, Y., Fujiwara, T., Kawaguchi-Nagata, K., Fukumori, Y., Yamanaka, T. 1998 B. Occurrence of peptidyl D-amino acids in soluble fraction of several eubacteria, archaea and eukaryotes. *Biochim. Biophys. Acta* 1379/1 76-82.
- Neidhardt, F.C., Umberger, H.E. 1987. In: Neidhardt, F.C. (Ed.) *Escherichia coli and Salmonella: cellular and molecular biology*. American Society for Microbiology Press, Washington DC USA 13-16.
- Okayasu, T., Ikeda, M., Akimoto, K., Sorimachi, K. 1997. The amino acid composition of mammalian and bacterial cells. *Amino Acids* 13 379-391.
- Okuma, E., Abe, H. 1994. Simultaneous determination of D- and L-amino acids in the nervous tissues of crustaceans using precolumn derivatization with FLEC and reversed-phase ion-pair high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. B* 660 243-250.
- Payne, J.W. 1980. *Microorganisms and nitrogen sources*. Wiley.
- Rachold, V., Hermel, J., Korotaev, V.N. 1995. Expedition to the Lena River in July-August 1994. *Ber. Polarforsch.* 182 181-195.
- Rachold, V., Hoops, E., Alabyan, A.M., Korotaev, V.N., Zaitsev, A.A. 1997. Expedition to the Lena and Yana Rivers June-September 1995. *Ber. Polarforsch.* 248 197-210.
- Rachor, E., 1997. Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK XI/1 of RV „Polarstern“ in 1995. *Ber. Polarforsch.* 226.
- Reitzer, J.L. 1996. Sources of nitrogen and their utilization. In: Neidhardt, F.C. (Ed.) *Escherichia coli and Salmonella: cellular and molecular biology*. American Society for Microbiology Press, Washington DC, 358-379.
- Robertson, K.J., Williams, P.M., Bada, J.I. 1987. Acid hydrolysis of dissolved combined amino acids in seawater: a precautionary note. *Soil Sci.* 115(5) 349-355.
- Rogers, H.J. 1983. Bacterial cell structure. In: *Aspects of Microbiology* 6. American Society for Microbiology ASM, Washington, D.C. USA. Van Nostrand Reinhold, Wokingham, UK.

- Romankevich, E.A., Artemyev, V.E. 1985. Input of organic carbon into seas and oceans bordering the territory of the Soviet Union. *Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg*, SCOPE/UNEP Sonderband 58, 459-469.
- Rydon, H.N., 1948. D-Amino acids in microbiological chemistry. *Biochemical Soc. Symp.*, 1 40-60.
- Salot, A., Cauwet, G., Cahet, G., Mazaudier, D., Daumas, R. 1996. Microbial activities in the Lena River delta and Laptev Sea. *Mar. Chem.* **53** 247-254.
- Salton, M.R.J., 1994. The bacterial cell envelope - a historical perspective. In: *Bacterial Cell Wall*. Eds.: Ghuyssen, J.-M., Hakenbeck, R. Elsevier Amsterdam.
- Schlegel, H.G. 1985. *Allgemeine Mikrobiologie*. Thieme Verlag, Stuttgart.
- Schlosser, P., Swift, J., Lewis, D., and Pfirman, S.L., 1995. The role of the large-scale Arctic Ocean circulation in the transport of contaminants. *Deep-Sea Research II*, **42/6**, 1337-1367.
- Schroeder, R.A., Bada, J.L. 1976. A review of the geochemical applications of the amino acid racemization reaction. *Earth-Sci. Rev.* **12** 347-391.
- Sedinger, J.S. 1982. Protein and amino acid composition of tundra vegetation in relation to nutritional requirements of geese. *J. Wildl. Manage.* **48(4)** 1128-1137.
- Simons, S.S., Johnson, D.F. 1976. The structure of the fluorescent adduct formed in the reaction of o-phthalaldehyde and thiols with amines. *J. Am. Chem. Soc.* **98**:22 7098-7099.
- Smith, S.V., Kimmerer, W.J., Walsh, T.W., 1986. Vertical flux and biogeochemical turnover regulate nutrient limitation of net organic production in the North Pacific Gyre. *Limnol. Oceanogr.* **31** 161-167.
- Smith, D.C., Simon, M., Alldredge, A.L., Azam, F. 1992. Intense hydrolytic enzyme activity on marine aggregates and implications for rapid particle dissolution. *Nature*, **359** 139-142.
- Sorokin, Y.I., Sorokin, P.Y. 1996. Plankton and primary production in the Lena River estuary and in the south-eastern Laptev Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **43** 399-418.
- Subba Rao D.V., Platt, T. 1984. Primary production of Arctic water. *Polar. Biol.* **3** 1-11

## Literaturverzeichnis

- Tanoue, E., Nishiyama, S., Kamo, M., Tsugita, A. 1995. Bacterial membranes: Possible source of a major dissolved protein in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59** 2643-2648.
- Tegelaar, E.W., De Leeuw, J.W., Derenne, S., Largeau, C. 1989. A reappraisal of kerogen formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53** 3103-3106.
- Telang, S.A., Pocklington, R., Naidu, A.S., Romankevich, E.A., Gitelson, I.I., Gladyshev, M.I. 1991. Carbon and mineral transport in major north American, Russian Arctic, and Siberian Rivers: the St. Lawrence, the Mackenzie, the Yukon, the Arctic Alaskan Rivers, the Arctic Basin Rivers in the Soviet Union, and the Yenisei. In: Degens, E.T., Kempe, S., Richey, J.E. (Ed.) *Biogeochemistry of major world rivers*. SCOPE report 42, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, UK, 75-104.
- Thurman, E.M., Malcolm, R.L. 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53** 3103-3106.
- Times Atlas, 1997. *The Times Atlas of the World*. Harper Collins, London, UK.
- Tupas, L., Koike, I. 1990. Amino acid and ammonium utilization by heterotrophic marine bacteria grown in enriched seawater. *Limnol. Oceanogr.* **35** 1145-1155.
- Umagat, H., Kucera, P., Wen, L.F., 1982. Total amino acid analysis using pre-column fluorescence derivatization. *J. Chromatogr.* **239** 463-474.
- Voet, D., Voet, J.G., 1992. *Biochemie*. Verlag Chemie, Weinheim.
- Wheeler, P.A., North, B.B., Stephens, G.C. 1974. Amino acid uptake by marine phytoplankters. *Limnol. Oceanogr.* **19** 249-259.
- Wheeler, P., Gosselin, M., Sherr, E., Thibault, D., Kirchman, D.L., Benner, R., Whittedge, T.E. 1996. Active cycling of organic carbon in the central Arctic Ocean. *Nature* **380** 697-699.
- Williams, P.M., Druffel, E.R.M. 1987. Radiocarbon in dissolved organic matter in the central North Pacific Ocean. *Nature* **330** 625-631.
- Williams, P.J.leB. 1995. Evidence for the seasonal accumulation of carbon-rich dissolved organic material, its scale in comparison with changes in particulate material and the consequential effect on net C/N assimilation ratios. *Mar. Chem.* **51** 17.



## **Danksagung**

Meinem Doktorvater PD Dr. G. Kattner danke ich herzlich für die Betreuung der Arbeit, die vielen anregenden Diskussionen und den großzügig gewährten Freiraum.

Prof. Dr. O. Schrems danke ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferates.

Bei Jörg Lobbes, meinem Labor- und Bürokollegen, möchte ich mich ganz besonders herzlich für die tolle Zusammenarbeit und die gute Laune bedanken. Dem AWI-Nightclub sei für die vielen interessanten und interdisziplinären Diskussionen und Geselligkeitengedankt.

Ganz besonders möchte ich Prof. John Hedges, Matt McCarthy, Yves Gelinaz sowie der gesamten AOG-Gruppe in Seattle für die Gastfreundschaft und Unterstützung danken. Ihre Anregungen und Impulse haben wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen.

Carmen Hartmann und dem Nährstoff-Team danke ich für die vielen Messungen. Der Arbeitsgruppe danke ich für die Unterstützung und die freundschaftlichen Arbeitsatmosphäre. Rainer Amon danke ich für die vielen lehrreichen Diskussionen, Joseph Kolatschek für die Satellitenbilder und Richard Zeebe für das Probelesen. Dr. R. Lara danke ich für seine Unterstützung in der Anlaufphase der Promotion. Ich danke Volker Rachold (AWI Potsdam) und Margareta Wedborg (Universität Göteborg, Schweden) für die Überlassung von Probenmaterial. Der Crew der FS „Polarstern“ danke ich für die Hilfsbereitschaft und Unterstützung an Bord. Den namentlich nicht genannten Kolleginnen und Kollegen des Alfred-Wegener-Instituts gilt mein Dank für die gute Arbeitsatmosphäre und stete Hilfsbereitschaft.

Birgit sei gedankt für den tollen Statistik-Support und für ihre grenzenlose Geduld und Aufmunterung während der ganzen Promotionszeit.

Besonderer Dank gebührt meiner Familie für ihr in mich gesetztes Vertrauen und ihre liebevolle Unterstützung.



## Anhang

## A1: Ozeanographische Daten und Konzentration der Nährstoffe der marinen Stationen.

Station Name	Nr.	Breite N/ Länge O	Tiefe (m)	Salzg. psu	NO <sub>3</sub> (μM)	NH <sub>4</sub> (μM)	NO <sub>2</sub> (μM)	DIN (μM)	Si (μM)	PO <sub>4</sub> (μM)	chl a <sup>#</sup> (μM)	T (°C)
ARK XI/1 Laptevsee	16	76.00 / 129.97	5	28.647	0.20	n.a.	0.01	-	6.19	0.77	0.07	2.65
			20	32.416	4.10	n.a.	0.04	-	9.57	0.55	0.13	-1.46
46			33.662	8.05	n.a.	0.12	-	12.52	0.77	n.a.	-1.35	
	17	76.89 / 129.99	10	29.267	0.01	0.40	0.01	0.42	5.22	0.29	0.08	0.82
			20	32.334	1.41	n.a.	0.21	-	7.54	0.60	1.12	-1.47
			40	33.596	6.92	0.45	0.05	7.42	6.60	0.76	0.32	-1.53
			60	34.145	9.35	0.52	0.19	10.06	9.97	0.95	0.07	-0.83
	18	77.60 / 130.01	10	30.768	0.01	0.57	0.02	0.60	4.65	0.25	0.56	-1.37
			20	32.851	2.83	0.62	0.03	3.48	6.80	0.56	0.70	-1.60
			40	33.837	5.82	0.59	0.03	6.44	4.84	0.65	0.16	-1.60
			60	34.161	7.40	0.96	0.18	8.54	5.40	n.a.	0.03	-1.08
	20	77.70 / 130.05	90	34.204	8.08	0.62	0.08	8.78	5.98	0.74	0.05	-0.92
			10	30.184	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	0.27	-0.44
			20	30.795	2.39	0.88	0.18	3.45	6.34	0.66	0.47	-1.45
			50	33.785	6.36	0.65	0.05	7.06	5.13	0.74	0.09	-1.60
	21	77.85 / 130.04	150	34.377	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	0.01	-0.94
			300	34.867	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	0.01	1.78
			460	34.880	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	n.a.	1.45
			20	31.646	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	0.12	-1.49
	22	77.93 / 130.04	50	33.693	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	0.02	-1.61
			100	34.225	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	0.01	-1.35
			200	34.756	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	0.01	1.30
			300	34.850	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	0.01	1.52
	23	78.20 / 129.98	500	34.858	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	0.00	0.87
			1047	34.878	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	n.a.	-0.01
			1153	34.878	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	n.a.	-0.02
			10	29.404	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	0.24	-0.32
	2030	78.20 / 129.98	100	34.172	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	0.01	-1.57
			290	34.894	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	0.01	1.88
			450	34.860	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	n.a.	0.84
			950	34.876	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	n.a.	0.08
	60	34.910	1650	34.910	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	n.a.	-0.47
			1771	34.915	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.	n.a.	n.a.	-0.64
			10	29.404	0.55	0.62	0.02	1.19	5.22	0.33	0.30	-0.23
			2030	30.678	2.84	0.72	0.11	3.67	6.44	0.41	0.14	-1.37
	60	34.913	60	33.679	5.21	0.70	0.01	5.92	3.14	0.62	0.01	-1.83
			100	34.075	7.95	0.74	0.10	8.79	4.09	0.79	0.01	-1.61
			121	34.267	8.60	0.69	0.02	9.31	3.99	0.79	0.01	-1.19
			150	34.468	9.90	0.68	0.02	10.60	4.53	0.83	0.01	-0.09
	249	34.890	249	34.890	11.52	0.68	0.02	12.22	5.36	0.92	0.01	1.98
			300	34.897	11.53	0.67	0.01	12.21	5.36	0.94	0.00	1.81
			400	34.894	11.72	0.68	0.01	12.41	5.61	0.92	n.a.	1.23
			500	34.887	11.96	0.66	0.01	12.63	5.99	n.a.	n.a.	0.78
	789	34.875	789	34.875	11.73	0.66	0.01	12.40	6.27	0.91	n.a.	-0.02
			1000	34.888	11.94	0.75	0.01	12.70	6.78	0.94	n.a.	-0.20
			1250	34.903	12.53	0.68	0.01	13.22	7.80	0.99	n.a.	-0.31
			1700	34.913	13.64	0.70	0.02	14.36	9.94	n.a.	n.a.	-0.64
	2000	34.920	2000	34.920	14.06	0.69	0.01	14.76	10.88	n.a.	n.a.	-0.75
			2325	34.930	14.22	0.73	0.01	14.96	11.53	n.a.	n.a.	-0.79

## Anhang

**A1 (Fortsetzung): Ozeanographische Daten und Nährstoffkonzentrationen der marinen Stationen.**

Station Name	Nr.	Breite N/ Länge O	Tiefe (m)	Salzg. psu	NO <sub>3</sub> (µM)	NH <sub>4</sub> (µM)	NO <sub>2</sub> (µM)	DIN (µM)	Si (µM)	PO <sub>4</sub> (µM)	chl a <sup>#</sup> (µM)	T (°C)		
ARK XI/I Fortsetzung Lapteevsee	24	79.04 /	10	30.032	1.11	n.a.	0.08	-	6.89	0.43	0.25	-1.39		
		131.41	30	31.529	4.11	n.a.	0.03	-	5.17	0.51	0.01	-1.65		
			50	33.353	4.65	n.a.	0.02	-	3.60	0.51	0.01	-1.77		
			100	34.175	7.57	n.a.	0.03	-	4.17	0.81	0.00	-1.42		
			200	34.836	10.94	n.a.	0.02	-	5.46	0.86	0.00	1.69		
			350	34.900	11.33	n.a.	0.03	-	5.70	0.88	n.a.	1.50		
			500	34.884	11.66	n.a.	n.a.	-	6.12	n.a.	n.a.	0.75		
			1000	34.893	12.21	n.a.	0.02	-	7.39	1.06	n.a.	-0.28		
			2000	34.920	13.84	n.a.	0.02	-	10.12	1.03	n.a.	-0.75		
			3000	34.938	14.38	n.a.	0.02	-	11.62	n.a.	n.a.	-0.77		
			3122	34.941	14.48	n.a.	0.02	-	11.78	1.07	n.a.	-0.75		
			47	80.88 /	10	31.202	1.82	1.89	n.a.	-	4.20	0.58	0.41	-1.61
				131.06	20	31.235	2.22	1.50	n.a.	-	4.21	0.57	n.a.	-1.67
					50	33.562	5.19	1.10	n.a.	-	3.26	0.54	0.02	-1.81
		100		34.173	8.21	1.33	n.a.	-	3.95	0.56	0.01	-1.48		
		300		34.887	11.60	1.10	n.a.	-	5.69	0.71	0.00	1.62		
		500		34.887	11.93	1.18	n.a.	-	6.07	n.a.	n.a.	0.80		
		1000		34.905	12.97	1.14	n.a.	-	8.03	0.82	n.a.	-0.19		
		2000	34.924	14.10	1.33	n.a.	-	11.06	0.95	n.a.	-0.74			
		3000	34.938	14.05	1.18	n.a.	-	11.70	n.a.	n.a.	-0.78			
		3914	34.944	14.44	1.16	n.a.	-	11.67	n.a.	n.a.	-0.69			
<b>Swedarcctic 94</b>														
Kola	I-2B	67.37 / 41.05	20	33.68	0.02	0.00	0.01	0.02	0.63	0.01	n.a.	n.a.		
Kanin	2-2B	68.35 / 45.37	10	32.28	0.51	0.56	0.05	1.12	1.06	0.11	n.a.	n.a.		
Kolgujev	3-2B	68.59 / 50.17	10	33.18	0.37	0.54	0.04	0.94	0.32	0.05	n.a.	n.a.		
Russ. Zavorot	4-2B	68.58 / 53.24	10	33.33	0.24	0.58	0.03	0.85	0.79	0.03	n.a.	n.a.		
Jamal	5-2B	70.14 / 66.17	10	32.8	0.01	0.37	0.01	0.39	1.60	0.01	n.a.	n.a.		
SW Belyj	6A-2B	73.01 / 68.39	10	27.96	6.37	0.37	0.05	6.79	17.25	0.6	n.a.	n.a.		
SO Belyj	6B-2B	73.10 / 72.25	10	25.34	6.96	0.39	0.06	7.41	16.54	0.66	n.a.	n.a.		
Ark. Instituta	X-2B	75.06 / 85.17	20	30.86	1.43	0.00	0.01	1.44	6.07	0.09	n.a.	n.a.		
Tajmyr	8B-2B	76.09 / 93.14	20	31.31	3.53	0.24	0.03	3.79	8.95	0.29	n.a.	n.a.		
SW Tjeljuskina	9A-2B	77.20 / 100.44	50	33.52	3.72	0.00	0.01	3.72	3.58	0.16	n.a.	n.a.		
Tjeljuskina	9B-2B	77.42 / 103.43	35	32.78	1.33	0.03	0.01	1.36	1.62	0.05	n.a.	n.a.		
Tajmyr	10B-2B	76.19 / 110.32	12	32.76	0.08	0.00	0.01	0.08	1.15	0.05	n.a.	n.a.		

<sup>#</sup> chl a-Daten von E. Nöthig, n.a.: nicht analysiert.

**A2: Nährstoffkonzentrationen der sibirischen Flüsse.**

Station Name	Nr.	Breite N / Länge O	NO <sub>3</sub> (µM)	NH <sub>4</sub> (µM)	NO <sub>2</sub> (µM)	DIN (µM)	Si (µM)	PO <sub>4</sub> (µM)
Mezen	B (S)	66.03 / 44.10	0.61	3.91	0.11	4.63	17.55	0.43
Vizhas	B (S)	66.43 / 45.54	0.53	0.5	0.15	1.18	5.20	0.55
Vaskina	B (S)	68.46 / 48.46	1.52	0.26	0.10	1.88	1.01	0.25
Velikaja	B (S)	69.23 / 49.37	2.96	0.35	0.10	3.41	6.58	0.28
Moroyyakha	B (S)	70.20 / 67.47	1.05	0.42	0.11	1.58	1.15	0.15
Yenisey	D-2B (S)	73.35 / 80.26	7.30	1.36	0.09	8.81	12.58	0.39
Olenëk	116306 B (S)	73.00 / 119.80	0.08	0.32	0.06	0.46	23.35	0.03
Indigirka	116357 F1B (S)	71.20 / 150.50	0.00	0.26	0.00	0.26	0.48	0.07
Kolyma	116368-1C (S)	68.80 / 155.00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Yana Delta	35 (Y)	71.30 / 135.98	1.45	0.26	0.09	1.79	70.67	0.08
	36 (Y)	70.97 / 136.49	3.60	0.19	0.07	3.86	70.72	0.08
	38 (Y)	70.76 / 136.07	3.97	0.15	0.07	4.19	69.34	0.07
Yana Fluss	39 (Y)	70.22 / 135.12	4.05	0.12	0.07	4.24	67.21	0.04
	40 (Y)	69.72 / 135.07	3.41	0.21	0.07	3.69	65.83	0.11
	43 (Y)	68.21 / 134.91	4.39	0.25	0.13	4.77	69.15	0.14
Sartang	45 (Y)	67.46 / 133.22	2.05	1.57	0.21	3.83	88.93	0.43
Tuostakh	47 (Y)	67.87 / 135.67	6.27	0.12	0.06	6.45	73.19	0.04
Adicha	48 (Y)	67.81 / 135.46	2.21	0.90	0.12	3.23	79.12	0.12
Olbye	49 (Y)	68.41 / 134.98	2.28	0.88	0.08	3.23	82.26	0.10
Bytaktay	50 (Y)	68.74 / 134.34	2.96	1.53	0.14	4.63	63.57	0.15
Baky	51 (Y)	69.02 / 134.27	0.08	0.52	0.08	0.68	68.46	0.07
Omoloy	59 (Y)	70.71 / 133.48	0.40	0.12	0.05	0.57	56.83	0.05
Lena	1 (L)	62.02 / 129.83	0.02	0.01	0.03	0.06	59.03	0.58
	3 (L)	63.42 / 129.67	1.16	0.14	0.09	1.39	75.32	1.04
	4 (L)	63.93 / 127.39	0.05	0.01	0.07	0.13	67.98	0.26
	6 (L)	64.25 / 126.40	0.01	0.29	0.10	0.40	87.37	0.40
	7 (L)	64.79 / 125.41	1.44	0.07	0.10	1.61	71.73	0.20
	11 (L)	68.15 / 123.78	0.45	0.19	0.08	0.72	67.03	0.41
	16 (L)	71.75 / 127.23	0.33	0.10	0.07	0.50	61.12	0.33
	17 (L)	72.40 / 126.89	0.24	0.17	0.07	0.48	61.24	0.46
	18 (L)	72.28 / 127.88	0.21	0.01	0.06	0.28	60.51	0.42
	20 (L)	72.02 / 129.14	0.01	0.01	0.05	0.07	58.38	0.43
	21 (L)	72.44 / 126.72	0.73	0.23	0.07	1.03	63.43	0.36
	22 (L)	72.36 / 126.55	0.29	0.15	0.08	0.52	60.86	0.96

(S): SWEDARCTIC Tundra Ecology-94 Expedition, (Y): Yana Expedition 1995 (Rachold et al. 1997), (L): Lena-Expedition 1994 (Rachold et al. 1995), n.a.: nicht analysiert. Alle Proben sind Oberflächenproben, mit Ausnahme der Yenisey-Station (Tiefe 10m, Salzgehalt 1.684).

Anhang

**A3: DOC, DON und C/N-Verhältnisse in der Laptevsee.**

Station Name	Nr.	Breite N / Länge O	Tiefe (m)	DOC* (µM C)	DON (µM N)	C/N gelöst
ARK XI/1 Laptevsee	16	76.00 / 129.97	5	151	5.9	26
			20	116	5.4	21
	17	76.89 / 129.99	46	92	4.6	20
			10	158	6.9	23
			20	143	7.0	20
			40	91	5.6	16
	18	77.60 / 130.01	60	87	4.7	18
			10	111	6.8	16
			20	130	6.9	19
			40	86	5.5	16
	20	77.70 / 130.05	60	n.a.	5.1	-
			90	n.a.	5.1	-
			10	131	7.1	18
			20	120	6.9	18
	21	77.85 / 130.04	50	82	n.a.	-
			150	56	n.a.	-
			300	61	n.a.	-
			460	68	n.a.	-
			20	125	n.a.	-
			50	72	n.a.	-
			100	63	n.a.	-
			200	63	n.a.	-
			300	52	n.a.	-
			500	57	n.a.	-
1047	62	n.a.	-			
	22	77.93 / 130.04	1153	62	n.a.	-
			10	145	n.a.	-
			100	99	n.a.	-
			290	58	n.a.	-
			450	50	n.a.	-
			950	73	n.a.	-
			1650	84	n.a.	-
	23	78.20 / 129.98	1771	89	n.a.	-
			10	160	6.4	25
			2030	150	6.3	24
			60	101	4.9	20
			100	86	4.5	19
			121	88	4.1	22
			150	76	3.7	21
			249	50	3.5	14
			300	79	3.5	23
			400	50	3.5	14
			500	80	3.3	24
			789	53	3.8	14
			1000	82	3.9	21
			1250	77	3.2	24
1700	85	3.2	26			
2000	75	3.1	24			
	24	79.04 / 131.41	2325	72	3.0	24
			10	131	7.3	18
			30	100	6.3	16
			50	84	5.3	16
			100	65	4.4	15
			200	65	n.a.	-
			350	62	n.a.	-
			500	55	n.a.	-
			1000	60	n.a.	-
			2000	62	2.9	21
			3000	55	2.6	21
	47	80.88 / 131.06	3122	54	2.5	22
			10	105	4.8	22
			20	111	4.5	25
			50	78	3.7	21
			100	61	3.5	17
			300	63	2.8	22
			500	65	2.9	22
			1000	88	3.0	29
			2000	59	3.5	17
			3000	49	2.6	19
3914	52	n.a.	-			

n.a.: nicht analysiert. \*: Daten aus Lobbes (1998).

**A4: Konzentrationen der gelösten und partikulären organischen Summenparameter in den marinen Proben der SWEDARCTIC-Expedition.**

Station Name	Nr.	Breite N / Länge O	Tiefe (m)	DOC* (µM C)	DON (µM N)	C/N gelöst	TSS* (mg/l)	POC* (µM C)	PON* (µM N)	C/N* part.	% OC*
Kola	I-2B	67.37 / 41.05	20	105	7.4	14.2	33.6	26.6	2.1	12.7	0.95
Kanin	2-2B	68.35 / 45.37	10	125	6.2	20.2	32.0	11.2	1.2	9.3	0.42
Kolgujev	3-2B	68.59 / 50.17	10	84	5.0	16.8	31.0	17.5	2.3	7.6	0.68
Russ. Zavorot	4-2B	68.58 / 53.24	10	137	6.2	21.9	29.0	11.4	1.3	8.8	0.47
Jamal	5-2B	70.14 / 66.17	10	164	5.0	33.0	30.5	40.4	2.8	14.4	1.59
SW Belyj	6A-2B	73.01 / 68.39	10	234	9.0	26.0	25.2	6.4	0.6	10.7	0.30
SO Belyj	6B-2B	73.10 / 72.25	10	211	10.0	21.0	25.2	12.1	1.2	10.1	0.58
Ark. Instituta	X-2B	75.06 / 85.17	20	214	10.0	21.4	27.8	4.7	0.1	47.0	0.20
Tajmyr	8B-2B	76.09 / 93.14	20	201	4.8	42.2	30.3	7.3	0.4	18.3	0.29
SW	9A-2B	77.20 / 100.44	50	117	12.0	9.7	27.1	9.2	0.3	30.7	0.41
Tjeljuskina	9B-2B	77.42 / 103.43	35	156	9.0	17.3	27.2	1.7	0.2	8.5	0.08
Tajmyr	10B-	76.19 / 110.32	12	104	6.2	16.9	26.8	24	2.7	8.9	1.07

\* Daten aus Lobbes (1998), n.a.: nicht analysiert.

**A5: Konzentrationen der gelösten und partikulären organischen Summenparameter in den Flußwasserproben.**

Station Name	Nr.	Breite N / Länge O	DOC* (µM C)	DON (µM N)	C/N gelöst	TSS (mg/l)	POC (µM C)	PON (µM N)	C/N part.	% OC
Mezen	B (S)	66.03 / 44.10	1006*	15.7	63.8	209.3*	148.7*	11.3*	13.2*	0.8*
Vizhas	B (S)	66.43 / 45.54	912*	14.4	62.9	214.3*	73.0*	5.9*	12.4*	0.4*
Vaskina	B (S)	68.46 / 48.46	550*	13.9	39.4	146.8*	83.6*	7.8*	10.7*	0.6*
Velikaja	B (S)	69.23 / 49.37	404*	9.2	43.6	118.4*	41.6*	3.7*	11.2*	0.4*
Moroyyakh	B (S)	70.20 / 67.47	409*	7.1	57.2	102.0*	110.0*	14.4*	7.6*	1.3*
Yenisey	D-2B (S)	73.35 / 80.26	711*	10.2	69.1	30.0*	25.5*	2.1*	12.1*	1.0*
Olenek	116306 B (S)	73.00 / 119.80	850*	17.8	47.5	30.5*	68.7*	5.7*	12.1*	2.7*
Indigirka	116357 F1B (S)	71.20 / 150.50	404*	12.1	33.4	170.0*	291.2*	34.2*	8.5*	2.1*
Kolyma	116368-1C (S)	68.80 / 155.00	387*	n.a.	-	152.0*	262.1*	25.0*	10.5*	2.1*
Yana	35 (Y)	71.30 / 135.98	281*	7.5	37.3	-	-	-	-	-
	36 (Y)	70.97 / 136.49	232*	6.7	34.6	70.6 <sup>f</sup>	131.2*	11.1*	11.8*	2.23 <sup>f</sup>
	38 (Y)	70.76 / 136.07	230*	6.7	34.1	102 <sup>f</sup>	180.2*	15.3*	11.8*	2.12 <sup>f</sup>
	39 (Y)	70.22 / 135.12	257*	6.7	38.4	61.2 <sup>f</sup>	112.2*	9.2*	12.2*	2.2 <sup>f</sup>
	40 (Y)	69.72 / 135.07	272*	8.3	32.9	44.9 <sup>f</sup>	87.2*	8.0*	10.9*	2.3 <sup>f</sup>
	43 (Y)	68.21 / 134.91	312*	9.5	32.8	290.1 <sup>f</sup>	483.5*	37.3*	13.0*	2.0 <sup>f</sup>
Sartang	45 (Y)	67.46 / 133.22	1056*	26.0	40.6	898.4 <sup>f</sup>	1370.1	115.5*	11.9*	1.8 <sup>f</sup>
Tuostakh	47 (Y)	67.87 / 135.67	228*	7.7	29.8	31.6 <sup>f</sup>	96.4*	5.6*	17.1*	3.6 <sup>f</sup>
Adicha	48 (Y)	67.81 / 135.46	640*	19.0	33.7	167.8 <sup>f</sup>	376.2*	28.8*	13.1*	2.7 <sup>f</sup>
Olbye	49 (Y)	68.41 / 134.98	702*	16.9	41.3	114.9 <sup>f</sup>	261.4*	18.9*	13.8*	2.7 <sup>f</sup>
Bytaktay	50 (Y)	68.74 / 134.34	624*	17.1	36.5	472.0 <sup>f</sup>	865.3*	60.7*	14.3*	2.2 <sup>f</sup>
Baky	51 (Y)	69.02 / 134.27	923*	22.8	40.5	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Omoloy	59 (Y)	70.71 / 133.48	272*	7.9	34.5	5.8 <sup>f</sup>	27.7*	2.1*	13.1*	5.72 <sup>f</sup>
Lena	1 (L)	62.02 / 129.83	307*	10.4	29.4	14.4 <sup>f</sup>	61.8 <sup>f</sup>	5.7 <sup>f</sup>	10.8 <sup>f</sup>	5.2 <sup>f</sup>
	3 (L)	63.42 / 129.67	n.a.	28.1	-	128.5 <sup>f</sup>	-	-	-	-
	4 (L)	63.93 / 127.39	501*	11.5	43.8	27.3 <sup>f</sup>	92.8 <sup>f</sup>	7.7 <sup>f</sup>	12.1 <sup>f</sup>	4.1 <sup>f</sup>
	6 (L)	64.25 / 126.40	1039*	28.3	36.7	27.6 <sup>f</sup>	-	-	-	-
	7 (L)	64.79 / 125.41	676*	12.9	52.5	65.9 <sup>f</sup>	169.6 <sup>f</sup>	13.9 <sup>f</sup>	12.2 <sup>f</sup>	3.1 <sup>f</sup>
	11 (L)	68.15 / 123.78	566*	11.6	48.9	224.3 <sup>f</sup>	-	-	-	-
	16 (L)	71.75 / 127.23	507*	10.5	48.1	18.9 <sup>f</sup>	67.0 <sup>f</sup>	6.1 <sup>f</sup>	11.0 <sup>f</sup>	4.3 <sup>f</sup>
	17 (L)	72.40 / 126.89	506*	10.3	49.1	14.5 <sup>f</sup>	53.3 <sup>f</sup>	5.8 <sup>f</sup>	9.2 <sup>f</sup>	4.4 <sup>f</sup>
	18 (L)	72.28 / 127.88	530*	10.4	50.8	12.5 <sup>f</sup>	53.4 <sup>f</sup>	5.6 <sup>f</sup>	9.6 <sup>f</sup>	5.1 <sup>f</sup>
	20 (L)	72.02 / 129.14	540*	11.5	46.9	9.9 <sup>f</sup>	47.1 <sup>f</sup>	5.3 <sup>f</sup>	8.9 <sup>f</sup>	5.7 <sup>f</sup>
	21 (L)	72.44 / 126.72	543*	10.9	49.8	39.5 <sup>f</sup>	122.9 <sup>f</sup>	11.3 <sup>f</sup>	10.9 <sup>f</sup>	3.7 <sup>f</sup>
	22 (L)	72.36 / 126.55	719*	12.4	58.0	35.1 <sup>f</sup>	131.4 <sup>f</sup>	12.2 <sup>f</sup>	10.8 <sup>f</sup>	4.5 <sup>f</sup>

(S): SWEDARCTIC Tundra Ecology-94 Expedition, (Y): Yana Expedition 1995 (Rachold et al. 1997), (L): Lena-Expedition 1994 (Rachold et al. 1995), \* Daten aus Lobbes (1998), <sup>f</sup> Daten aus Rachold und Hubberten (in press), n.a.: nicht analysiert.

Anhang

**A6: Konzentrationen der gelösten Aminosäuren TDAA (nM) in der Laptevsee.**

Tiefe (m)	16	17	18	20	21	22	23	24	47
5	578	-	-	-	-	-	-	-	-
10	-	569	545	542	-	428	871	502	462
20	635	511	472	410	459	-	500	-	434
30	-	-	-	-	-	-	-	358	-
40	-	469	337	-	-	-	-	-	-
46	433	-	-	-	-	-	-	-	-
50	-	-	-	275	345	-	-	319	330
60	-	444	332	-	-	-	306	-	-
90	-	-	299	-	-	-	-	-	-
100	-	-	-	-	282	290	359	272	314
121	-	-	-	-	-	-	282	-	-
150	-	-	-	229	-	-	289	-	-
200	-	-	-	-	283	-	-	240	-
249	-	-	-	-	-	-	239	-	-
290	-	-	-	-	-	270	-	-	-
300	-	-	-	234	333	-	353	-	352
350	-	-	-	-	-	-	-	220	-
400	-	-	-	-	-	-	331	-	-
450	-	-	-	-	-	244	-	-	-
460	-	-	-	233	-	-	-	-	-
500	-	-	-	-	370	-	322	220	220
789	-	-	-	-	-	-	386	-	-
950	-	-	-	-	-	202	-	-	-
1000	-	-	-	-	-	-	289	228	211
1047	-	-	-	-	291	-	-	-	-
1153	-	-	-	-	245	-	-	-	-
1250	-	-	-	-	-	-	409	-	-
1650	-	-	-	-	-	204	-	-	-
1700	-	-	-	-	-	-	269	-	-
1771	-	-	-	-	-	217	-	-	-
2000	-	-	-	-	-	-	192	201	193
2325	-	-	-	-	-	-	366	-	-
3000	-	-	-	-	-	-	-	174	226
3122	-	-	-	-	-	-	-	216	-
3918	-	-	-	-	-	-	-	-	293



## A7: Gelöste Aminosäuren (TDAA) in der Laptevsee.

Station Nr.	Tief (m)	Asp (Mol%)	Glu	Ser	Thr	Glv	Arg	Ala	GABA	Tvr	Val	Phe	Ile	Leu
17	9	13	9	9	8	19	1	26	0	2	7	2	3	2
	21	14	8	10	10	21	2	18	0	2	9	2	3	2
	38	12	10	11	6	17	1	24	0	2	9	2	3	2
	58	11	5	17	6	18	2	25	0	2	7	2	4	2
18	10	14	9	7	7	28	1	17	0	2	7	2	4	4
	20	13	11	7	7	28	0	17	0	1	4	3	4	3
	39	14	11	7	5	27	1	21	0	2	5	2	5	3
	60	13	7	6	4	30	1	18	0	1	5	7	7	3
	91	16	9	6	4	29	1	21	0	1	5	2	5	3
20	10	9	8	8	8	27	2	22	2	2	4	2	3	2
	20	8	8	9	10	29	3	19	2	2	5	1	3	1
	50	10	6	9	8	26	3	20	3	4	5	1	3	1
	150	9	8	9	9	22	4	21	4	4	5	3	4	1
	299	8	8	10	8	19	4	20	4	4	5	2	4	4
	460	21	7	7	7	18	5	19	4	3	5	2	4	2
21	18	6	8	10	8	25	3	21	1	2	9	2	2	2
	49	6	8	9	5	27	5	22	2	1	7	3	1	2
	99	6	9	9	4	25	4	23	2	2	7	3	1	3
	199	6	8	9	4	25	4	25	2	2	7	2	1	3
	298	4	10	15	5	24	4	23	2	2	6	2	1	3
	499	9	6	14	4	27	5	19	1	2	7	3	1	2
	104	5	10	9	6	27	4	22	2	2	7	1	3	1
	115	3	8	7	5	27	6	23	2	4	8	1	3	1
22	10	11	9	9	8	22	2	18	2	3	5	2	3	4
	100	8	8	11	9	24	4	18	3	4	5	2	2	3
	290	7	10	10	8	24	4	18	3	4	5	3	2	4
	450	8	8	9	6	22	4	20	4	4	6	3	3	2
	950	8	8	7	9	22	4	24	5	4	5	3	4	0
	165	8	8	8	9	21	5	24	4	4	4	3	4	0
	177	15	8	5	7	19	6	20	5	5	6	3	3	0
23	10	13	7	19	11	10	4	24	1	2	4	1	1	6
	20	5	6	9	11	24	2	24	0	1	3	0	1	10
	59	8	5	9	8	24	1	25	1	1	2	0	0	16
	101	5	5	9	0	37	2	20	0	0	2	3	2	13
	121	8	6	5	5	21	2	28	0	0	2	2	1	19
	150	9	4	7	5	22	3	25	1	0	2	4	1	16
	249	8	5	7	4	26	3	24	1	0	1	3	1	18
	299	9	4	6	4	27	2	23	0	0	3	1	1	20
	400	10	5	8	4	26	5	17	0	0	2	1	0	21
	497	8	8	14	4	17	7	21	0	2	7	1	1	10
	789	11	4	6	4	31	3	19	0	0	3	0	0	18
	100	11	4	10	2	29	9	17	0	0	2	0	0	15
	125	12	5	7	4	31	2	19	0	1	2	0	0	17
	170	7	5	4	2	25	3	21	0	1	5	0	0	26
	200	9	5	3	1	16	5	21	1	0	1	1	0	37
	232	7	5	11	3	30	4	18	0	0	3	1	0	19
24	11	9	7	8	8	23	2	25	0	1	4	3	5	4
	31	9	6	8	8	23	1	29	0	1	4	3	5	2
	50	8	7	8	7	23	2	30	0	1	4	3	5	2
	99	8	6	8	6	22	2	33	0	1	2	3	6	2
	200	4	6	8	5	22	2	35	0	2	2	3	7	6
	350	9	6	7	5	23	2	35	0	1	2	2	6	3
	500	6	6	5	4	24	1	36	0	1	3	2	8	4
	100	8	6	5	4	22	1	37	0	1	2	2	6	6
	200	2	5	6	4	22	2	36	0	1	3	2	8	9
	300	2	5	6	3	23	0	43	0	1	3	1	6	5
	312	4	6	8	4	24	1	33	0	1	3	1	7	6
47	11	8	7	10	9	13	2	23	0	2	8	3	11	7
	21	8	9	7	6	30	1	21	0	1	6	3	3	5
	51	11	8	8	5	26	1	21	0	2	6	3	4	5
	101	12	8	6	4	24	1	20	0	1	4	8	7	5
	301	17	7	7	3	22	5	19	0	2	5	3	5	5
	501	13	8	6	3	25	1	24	0	2	5	4	4	4
	100	15	8	5	3	26	1	24	0	2	5	3	3	5
	200	17	7	4	3	27	1	22	0	1	5	7	3	4
	300	19	3	5	2	30	3	22	0	0	4	4	3	3
	391	17	10	5	3	25	3	19	0	1	9	3	1	4

Anhang

**A8: Gelöste Aminosäuren (TDAA) in den marinen Proben (SWEDARCTIC-Expedition).**

Station	Nr.	Tiefe (m)	TDAA (nM)	Asp (Mol%)	Glu	Ser	Thr	Gly	Arg	Ala	GABA	Tyr	Val	Phe	Ile	Leu
Kola	1-2B	10	561	10	12	11	11	19	5	18	0	2	4	1	3	5
Kanin	2-2B	10	534	11	9	9	9	24	5	18	1	1	5	3	2	4
Kolgujev	3-2B	10	554	9	10	10	9	25	6	17	1	2	5	2	2	4
Russ. Zavorot	4-2B	10	572	14	8	10	9	22	4		1	1	4	1	2	4
Jamal	5-2B	10	496	13	8	10	8	23	4	19	1	1	4	2	2	4
SW1 Belyj	6A-2B	10	425	11	8	9	9	23	2	23	0	1	4	2	4	5
SO Insel Belyj	6B-2B	10	498	11	7	10	8	23	2	22	1	1	4	2	3	4
Ark. Instituta	X-2B	20	881	10	7	9	9	27	4	16	1	1	5	2	3	6
Tajmyr	8B-2B	20	416	9	8	8	7	21	3	21	0	2	11	3	3	4
SW Tjeljuskina	9A-2B	50	332	14	8	9	7	20	4	23	1	1	3	3	2	7
Tjeljuskina	9B-2B	35	488	12	10	15	7	23	2	18	0	2	3	1	3	2
Tajmyr	10B-2B	12	497	11	8	11	8	26	3	22	1	1	3	2	2	3

**A9: Gelöste Aminosäuren (TDAA) in den Flußproben.**

Station	Nr.	TDAA (nM)	Asp (Mol%)	Glu	Ser	Thr	Gly	Arg	Ala	GAB	Tyr	Val	Phe	Ile	Leu
Mezen	B	3129	12	8	11	11	22	3	15	1	2	6	3	3	4
Vizhas	B	3855	13	8	9	11	23	5	15	1	2	5	2	3	4
Velikaja	B	4678	11	7	10	13	17	4	15	0	2	8	3	3	5
Moroyyakha	B	3699	11	7	11	13	16	4	15	1	2	7	3	4	5
Yenisey	D-2B	3266	12	7	10	11	22	4	15	1	2	6	3	3	4
Olenek	116306 B	3546	11	10	13	10	21	3	15	1	2	6	3	3	3
Indigirka	116357F1	2212	10	9	11	11	18	3	18	1	2	6	3	4	5
Kolyma	116368-1C	1822	12	12	8	10	20	7	16	1	1	5	2	3	4
Lena*			13	12	13	12	4		16	4	9		4	5	3

\* Die Lenadaten wurden Lara et al. (1998) entnommen.

## Anhang

## A10: Partikuläre Aminosäuren (PAA) in den marinen Proben.

Station	Nr.	Tiefe PAA (m)	PAA (nm/l)	Asp (Mol%)	Glu	Ser	Thr	Gly	Arg	Ala	GABA	Tyr	Val	Phe	Ile	Leu	
Lapteevsee	23	30	111	10	12	10	9	15	8	14	0	1	10	3	3	6	
		59	64	10	12	10	9	14	8	14	0	0	11	3	4	5	
		100	53	10	12	11	6	15	9	14	0	1	10	3	3	6	
		243	63	10	13	14	7	16	8	10	0	1	9	3	3	5	
		400	28	10	12	11	6	14	9	13	1	1	13	3	3	6	
		1000	29	8	10	11	6	12	15	12	1	1	13	3	3	5	
		2000	80	8	13	16	5	20	8	8	0	1	9	3	3	6	
		2450	17	10	11	12	1	9	10	12	1	2	22	2	4	4	
		24	30	44	9	11	10	7	14	8	13	0	0	15	3	4	5
			50	25	10	14	12	4	15	8	13	0	0	10	3	4	5
			99	31	9	12	12	8	13	8	14	0	1	12	2	4	5
			250	22	8	10	14	6	17	7	13	1	1	14	2	4	5
			500	14	9	9	12	7	16	7	13	0	0	15	4	5	5
			1000	16	7	11	13	6	17	7	12	0	0	17	2	4	4
			3000	17	8	14	15	6	18	6	11	0	0	8	4	5	6
Swedarcic																	
Kola	1-2B	10	2683	9	15	9	8	11	4	15	0	2	9	4	5	9	
Kanin	2-2B	10	1195	9	15	8	8	11	5	15	0	3	8	3	5	8	
Kolguiev	3-2A	10	802	10	13	9	9	11	4	13	0	3	9	4	6	9	
Russ. Zavorot	4-2C	10	488	10	13	9	9	10	4	13	0	3	8	4	5	9	
Jamal	5-2A	10	835	10	12	8	8	10	4	13	0	3	9	5	6	10	
SW Belvi	6A-2B	10	447	8	15	8	8	12	4	14	1	2	9	4	5	9	
SW Belvi	6A-2C	10	450	10	15	8	9	13	4	14	0	2	9	4	5	8	
SOI Belvi	6B-2A	10	435	10	12	9	9	13	5	14	1	2	8	4	5	9	
SO Belvi	6B-2B	10	318	10	12	9	9	13	4	15	0	2	8	4	5	8	
Ark. Instituta	X-2B	20	268	10	12	9	10	11	3	14	0	3	9	4	6	9	
Taimvr	8B-2A	20	203	9	15	9	8	11	7	11	0	3	9	3	6	9	
Taimvr	8B-2B	20	153	10	14	9	9	11	2	15	0	3	9	4	5	8	
SW	9A-2B	50	244	9	16	12	7	14	3	12	0	3	7	3	4	10	
Tieliuskina	9B-2A	20	153	11	14	9	9	11	7	13	0	3	8	4	5	8	
Tieliuskina	9B-2C	35	117	11	13	9	8	11	6	13	0	3	9	4	5	9	
Taimvr	10B-2A	12	1917	10	13	8	8	11	5	14	0	3	8	4	5	10	

## Anhang

**A11: Partikuläre Aminosäuren (PAA) in den Flußproben.**

Station	Nr.	PAA (nm)	Asp (Mol%)	Glu	Ser	Thr	Gly	Arg	Ala	GABA	Tyr	Val	Phe	Ile	Leu
Mezen	B (S)	4870	8	10	11	10	12	7	15	0	3	9	3	4	7
Vizhas	B (S)	2350	10	10	9	9	15	6	14	0	3	9	3	4	7
Vaskina	B (S)	4109	8	10	9	10	13	7	15	0	3	9	3	4	9
Moroyyakha	B (S)	6113	6	10	9	10	8	7	11	1	2	11	7	6	11
Yenisey	D-2A (S)	1053	10	11	9	10	12	4	14	1	3	9	4	5	8
Olenek	116306 C	3596	9	11	8	9	13	5	14	0	3	9	4	4	9
Indigirka	6357F1B-1	20549	8	11	8	9	12	6	15	0	3	9	4	5	10
Kolyma	116368-1A	5620	7	9	6	7	11	4	11	1	2	6	8	10	17
Kolyma	116368-1C	4560	11	13	8	9	14	5	15	1	2	6	4	4	8
Yana	35 (Y)	3675	9	10	8	9	15	7	14	0	3	8	4	4	9
Yana	36 (Y)	3123	8	10	8	9	16	6	15	0	3	8	3	4	9
Yana	38 (Y)	4407	9	10	8	9	16	6	15	0	3	8	3	4	8
Yana	39 (Y)	2870	9	9	8	8	17	6	14	0	2	12	3	4	8
Yana	40 (Y)	2204	8	10	9	7	15	6	14	1	3	7	3	4	11
Yana	43 (Y)	9559	9	11	9	10	13	7	15	1	2	7	3	5	9
Sartang	45 (Y)	18039	7	11	9	10	11	7	12	1	3	9	4	5	11
Tuostakh	47 (Y)	2281	11	10	9	9	15	4	14	0	2	8	3	4	7
Adicha	48 (Y)	10056	8	11	9	11	13	6	15	1	3	9	3	3	9
Olbye	49 (Y)	7228	7	11	5	10	15	7	16	1	2	9	3	5	9
Bytaktay	50 (Y)	14662	7	11	9	10	12	6	12	1	6	9	4	5	9
Baky	51 (Y)	1180	9	10	9	8	17	6	14	1	3	8	3	4	7
Omoloy	59 (Y)	1147	8	9	9	9	16	6	15	1	3	9	4	4	8
Lena	1 (L)	3399	10	9	8	8	12	7	16	0	3	8	5	5	9
Lena	3 (L)	1838	11	8	8	8	15	6	17	0	3	7	4	5	9
Lena	4 (L)	4327	10	9	8	8	14	7	16	0	3	7	5	5	9
Lena	6 (L)	6018	10	9	8	9	16	6	17	0	3	7	4	4	9
Lena	7 (L)	4226	10	8	8	9	16	7	17	0	3	7	4	4	8
Lena	11 (L)	6357	10	8	8	9	15	6	16	0	3	8	4	4	8
Lena	16 (L)	3097	10	9	7	8	14	7	17	0	3	7	5	4	9
Lena	17 (L)	3189	10	8	8	8	14	7	16	0	4	7	4	5	10
Lena	18 (L)	2871	9	9	8	8	14	6	16	0	3	8	5	5	10
Lena	20 (L)	2590	10	9	8	8	12	6	17	0	3	8	5	5	10
Lena	21 (L)	3279	10	9	8	9	16	4	14	0	3	8	5	5	10
Lena	22 (L)	5119	10	9	5	9	15	6	17	0	3	8	5	4	9

**A12: Anteil der D-Konfiguration an Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin und Alanin.**

Der Anteil der D-Aminosäuren wurde nach folgender Formel aus den Konzentrationen der jeweiligen Aminosäuren berechnet:  $\%D = 100 \cdot [D-AA] / ([D-AA] + [L-AA])$

## TDAA-Marine Proben:

	Station. Nr.	Tiefe (m)	Asp (Mol%)	Glu	Ser	Ala
Laptevsee	16	19	42	14	10	21
		46	10	26	11	20
	17	9	30	26	5	38
		21	27	5	10	42
		38	33	31	13	39
		58	25	15	5	35
	18	10	29	16	11	29
		20	30	20	11	29
		39	32	27	12	40
		60	35	12	15	32
		91	34	15	15	37
	20	10	28	19	13	25
		20	43	25	16	35
		50	37	39	19	38
		150	36	34	22	40
		299	38	32	15	41
	21	460	21	33	24	41
		18	18	22	9	20
		49	21	24	26	29
		99	30	25	23	29
		199	21	29	28	33
		298	33	21	17	26
		499	31	24	4	26
	22	1047	31	21	5	35
		1153	40	26	11	33
		10	27	24	15	34
		100	31	26	14	31
		290	35	25	18	36
		450	42	34	21	38
		950	44	38	31	41
	23	1650	23	36	22	43
		1771	18	32	31	48
		10	29	8	6	34
		20	13	15	17	30
		59	16	19	17	39
		101	17	25	20	42
		121	30	35	24	44
		150	34	36	20	46
		249	30	38	16	46
		299	33	49	23	29
	24	400	36	39	20	27
		496	29	13	9	53
		789	28	40	23	35
		1000	36	35	17	33
		1250	33	38	27	32
		1700	28	46	26	37
		2000	31	66	10	45
		2325	26	32	15	32
		11	34	16	13	35
		31	39	13	17	35
		50	38	16	21	38
		99	43	14	19	39
		200	44	13	12	41
350	48	14	19	42		
500	54	16	26	42		
1000	55	17	24	45		
3000	31	19	22	43		

## Anhang

### TDAA - Marine Proben (Fortsetzung):

	Station. Nr.	Tiefe (m)	Asp (Mol%)	Glu	Ser	Ala
Laptevsee	47	11	14	10	10	32
		21	9	16	10	34
		51	16	17	11	36
		101	14	21	14	39
		301	11	11	7	35
		501	10	20	15	41
		1000	16	19	17	41
		2000	22	21	15	43
		3000	19	33	11	38
		3918	16	7	9	34
		Swedarectic:				
Kola	1-2B	10	25	5	5	28
Kanin	2-2B	10	27	13	10	17
Kolgujev	3-2B	10	22	7	7	17
Russ. Zavorot	4-2B	10	27	15	9	16
Jamal	5-2B	10	42	9	11	30
SW Belyj	6A-2B	10	26	11	9	32
SO Belyj	6B-2B	10	18	14	8	31
Ark. Instituta	X-2B	20	32	16	12	22
Tajmyr	8B-2B	20	23	13	10	34
SW Tjeljuskina	9A-2B	50	27	15	13	39
Tjeljuskina	9B-2B	35	28	10	7	30
NO Tajmyr	10B-2B	12	26	8	10	30

### TDAA - Flußproben:

Fluß	Station Nr.	Asp (% D)	Glu	Ser	Ala
Mezen	B (S)	21	12	7	8
Vizhas	B (S)	23	10	6	13
Velikaja	B (S)	15	10	4	7
Moroyyakha	B (S)	20	11	5	8
Yenisey	D-2B (S)	20	10	6	8
Olenëk	116306 B (S)	24	9	6	9
Indigirka	116357 F1B (S)	16	16	8	16
Kolyma	116368-1C (S)	29	9	7	14
Lena	1 (L)	16	10	6	29
Lena	3 (L)	22	13	7	20
Lena	4 (L)	18	9	5	20
Lena	6 (L)	22	8	7	26
Lena	7 (L)	21	12	8	20
Lena	11 (L)	24	12	6	9
Lena	16 (L)	16	15	3	19
Lena	17 (L)	21	13	7	19
Lena	18 (L)	22	26	8	24
Lena	20 (L)	20	28	10	19
Lena	21 (L)	14	17	5	26
Lena	22 (L)	19	10	6	18

## Anhang

## PAA - Marine Proben:

Station Name	Nr.	Tiefe (m)	Asp (% D)	Glu	Ser	Ala
Laptevsce	23	30	9	2	0	4
		59	9	2	1	6
		100	4	4	1	6
		243	15	3	1	7
		400	17	3	2	9
		1000	11	3	1	10
		2000	8	2	0	6
	2450	25	2	1	12	
	24	30	7	3	1	7
		50	15	3	2	12
		99	10	4	1	11
		250	22	3	1	9
		500	12	3	2	14
		1000	9	3	1	12
3000		13	3	1	15	
Kola	1-2B	10	7	3	1	4
Kanin	2-2B	10	9	3	1	4
Kolgujev	3-2A	10	6	4	2	4
Russ. Zavorot	4-2C	10	9	3	1	4
Jamal	5-2A	10	12	4	2	5
SW Belyj	6A-2B	10	0	4	1	9
SW Belyj	6A-2C	10	7	4	2	5
SO Belyj	6B-2A	10	12	4	2	5
SO Belyj	6B-2B	10	16	4	2	5
Ark. Instituta	X-2B	20	8	5	1	4
Tajmyr	8B-2A	20	6	4	1	6
Tajmyr	8B-2B	20	12	4	1	2
SW Tjeljuskina	9A-2B	50	19	4	2	5
Tjeljuskina	9B-2A	20	17	4	1	6
Tjeljuskina	9B-2C	35	15	4	2	4
NO Tajmyr	10B-2A	12	9	3	4	3

## Anhang

### PAA - Flußproben:

Station Name	Nr.	Asp (% D)	Glu	Ser	Ala
Mezen	B (S)	16	7	2	7
Vizhas	B (S)	10	6	1	4
Vaskina	B (S)	10	6	1	6
Moroyyakha	B (S)	19	10	2	10
Yenisey	D-2A (S)	9	7	2	7
Olenek	116306 C (S)	10	6	3	6
Indigirka	6357F1B-1 (S)	7	6	2	6
Kołyma	116368-1C (S)	12	8	3	10
Yana	35 (Y)	12	6	2	6
Yana	36 (Y)	7	6	2	10
Yana	38 (Y)	13	9	2	13
Yana	39 (Y)	12	7	2	10
Yana	40 (Y)	12	8	2	9
Yana	43 (Y)	20	9	3	12
Sartang	45 (Y)	25	11	3	16
Tuostakh	47 (Y)	13	8	2	10
Adicha	48 (Y)	16	8	2	10
Olbye	49 (Y)	20	8	4	10
Bytaktay	50 (Y)	20	10	2	13
Baky	51 (Y)	8	6	1	7
Omoloy	59 (Y)	15	6	2	9
Lena	1 (L)	8	4	1	7
Lena	3 (L)	12	6	2	8
Lena	4 (L)	9	5	1	6
Lena	6 (L)	11	6	2	8
Lena	7 (L)	10	6	2	9
Lena	11 (L)	11	7	1	8
Lena	16 (L)	9	5	1	7
Lena	17 (L)	8	6	1	7
Lena	18 (L)	8	5	1	6
Lena	20 (L)	8	4	1	6
Lena	21 (L)	10	6	2	10
Lena	22 (L)	10	6	1	6



## Folgende Hefte der Reihe „Berichte zur Polarforschung“ sind bisher erschienen:

- **Sonderheft Nr. 1/1981** – „Die Antarktis und ihr Lebensraum“  
Eine Einführung für Besucher – Herausgegeben im Auftrag von SCAR
- Heft Nr. 1/1982** – „Die Filchner-Schelfeis-Expedition 1980/81“  
zusammengestellt von Heinz Köhnen
- \* **Heft-Nr. 2/1982** – „Deutsche Antarktis-Expedition 1980/81 mit FS ‚Meteor‘“  
First International BIOMASS Experiment (FIBEX) – Liste der Zooplankton- und Mikronektonnetzfüge  
zusammengestellt von Norbert Klages.
- Heft Nr. 3/1982** – „Digitale und analoge Krill-Echolot-Rohdatenerfassung an Bord des Forschungsschiffes ‚Meteor‘“ (im Rahmen von FIBEX 1980/81, Fahrtabschnitt ANT III), von Bodo Morgenstern
- Heft Nr. 4/1982** – „Filchner-Schelfeis-Expedition 1980/81“  
Liste der Planktonfänge und Lichtstärkemessungen  
zusammengestellt von Gerd Hubold und H. Eberhard Drescher
- **Heft Nr. 5/1982** – „Joint Biological Expedition on RRS ‚John Biscoe‘, February 1982“  
by G. Hempel and R. B. Heywood
- **Heft Nr. 6/1982** – „Antarktis-Expedition 1981/82 (Unternehmen ‚Eiswarte‘)“  
zusammengestellt von Gode Gravenhorst
- Heft Nr. 7/1982** – „Marin-Biologisches Begleitprogramm zur Standorterkundung 1979/80 mit MS ‚Polar-sirkel‘ (Pre-Site Survey)“ – Stationslisten der Mikronekton- und Zooplanktonfänge sowie der Bodenfischerei  
zusammengestellt von R. Schneppenheim
- Heft Nr. 8/1983** – „The Post-Fibex Data Interpretation Workshop“  
by D. L. Cram and J.-C. Freytag with the collaboration of J. W. Schmidt, M. Mall, R. Kresse, T. Schwinghammer
- \* **Heft Nr. 9/1983** – „Distribution of some groups of zooplankton in the inner Weddell Sea in summer 1979/80“  
by I. Hempel, G. Hubold, B. Kaczmaruk, R. Keller, R. Weigmann-Haass
- Heft Nr. 10/1983** – „Fluor im antarktischen Ökosystem“ – DFG-Symposium November 1982  
zusammengestellt von Dieter Adelung
- Heft Nr. 11/1983** – „Joint Biological Expedition on RRS ‚John Biscoe‘, February 1982 (II)“  
Data of micronekton and zooplankton hauls, by Uwe Piatkowski
- Heft Nr. 12/1983** – „Das biologische Programm der ANTARKTIS-I-Expedition 1983 mit FS ‚Polarstern‘“  
Stationslisten der Plankton-, Benthos- und Grundschieppnetzfüge und Liste der Probenahme an Robben und Vögeln, von H. E. Drescher, G. Hubold, U. Piatkowski, J. Plötz und J. Voß
- **Heft Nr. 13/1983** – „Die Antarktis-Expedition von MS ‚Polarbjörn‘ 1982/83“ (Sommerkampagne zur Atka-Bucht und zu den Kraul-Bergen), zusammengestellt von Heinz Köhnen
- **Sonderheft Nr. 2/1983** – „Die erste Antarktis-Expedition von FS ‚Polarstern‘ (Kapstadt, 20. Januar 1983 – Rio de Janeiro, 25. März 1983)“, Bericht des Fahrleiters Prof. Dr. Gotthilf Hempel
- Sonderheft Nr. 3/1983** – „Sicherheit und Überleben bei Polarexpeditionen“  
zusammengestellt von Heinz Köhnen
- \* **Heft Nr. 14/1983** – „Die erste Antarktis-Expedition (ANTARKTIS I) von FS ‚Polarstern‘ 1982/83“  
herausgegeben von Gotthilf Hempel
- Sonderheft Nr. 4/1983** – „On the Biology of Krill *Euphausia superba*“ – Proceedings of the Seminar and Report of the Krill Ecology Group, Bremerhaven 12.–16. May 1983, edited by S. B. Schnack
- Heft Nr. 15/1983** – „German Antarctic Expedition 1980/81 with FRV ‚Walther Herwig‘ and RV ‚Meteor‘“ – First International BIOMASS Experiment (FIBEX) – Data of micronekton and zooplankton hauls  
by Uwe Piatkowski and Norbert Klages
- Sonderheft Nr. 5/1984** – „The observatories of the Georg von Neumayer Station“, by Ernst Augstein
- Heft Nr. 16/1984** – „FIBEX cruise zooplankton data“  
by U. Piatkowski, I. Hempel and S. Rakusa-Suszczewski
- Heft Nr. 17/1984** – „Fahrtbericht (cruise report) der ‚Polarstern‘-Reise ARKTIS I, 1983“  
von E. Augstein, G. Hempel und J. Thiede
- Heft Nr. 18/1984** – „Die Expedition ANTARKTIS II mit FS ‚Polarstern‘ 1983/84“,  
Bericht von den Fahrtabschnitten 1, 2 und 3, herausgegeben von D. Fütterer
- Heft Nr. 19/1984** – „Die Expedition ANTARKTIS II mit FS ‚Polarstern‘ 1983/84“,  
Bericht vom Fahrtabschnitt 4, Punta Arenas–Kapstadt (Ant-II/4), herausgegeben von H. Köhnen
- Heft Nr. 20/1984** – „Die Expedition ARKTIS II des FS ‚Polarstern‘ 1984, mit Beiträgen des FS ‚Valdivia‘ und des Forschungsflugzeuges ‚Falcon 20‘ zum Marginal Ice Zone Experiment 1984 (MIZEX)“  
von E. Augstein, G. Hempel, J. Schwarz, J. Thiede und W. Weigel
- Heft Nr. 21/1985** – „Euphausiid larvae in plankton samples from the vicinity of the Antarctic Peninsula, February 1982“ by Sigrid Marschall and Elke Mizdalski
- Heft Nr. 22/1985** – „Maps of the geographical distribution of macrozooplankton in the Atlantic sector of the Southern Ocean“ by Uwe Piatkowski
- Heft Nr. 23/1985** – „Untersuchungen zur Funktionsmorphologie und Nahrungsaufnahme der Larven des Antarktischen Krills *Euphausia superba* Dana“ von Hans-Peter Marschall

- Heft Nr. 24/1985** – „Untersuchungen zum Periglazial auf der König-Georg-Insel Südshetlandinseln/ Antarktika. Deutsche physiogeographische Forschungen in der Antarktis. – Bericht über die Kampagne 1983/84“ von Dietrich Barsch, Wolf-Dieter Blümel, Wolfgang Flügel, Roland Mäusbacher, Gerhard Stablein, Wolfgang Zick
- \* **Heft-Nr. 25/1985** – „Die Expedition ANTARKTIS III mit FS ‚Polarstern‘ 1984/1985“ herausgegeben von Gotthilf Hempel.
- \* **Heft-Nr. 26/1985** – "The Southern Ocean"; A survey of oceanographic and marine meteorological research work by Hellmer et al.
- Heft Nr. 27/1986** – „Spatpleistozäne Sedimentationsprozesse am antarktischen Kontinentalhang vor Kapp Norvegia, östliche Weddell-See“ von Hannes Grobe
- Heft Nr. 28/1986** – „Die Expedition ARKTIS III mit ‚Polarstern‘ 1985“ mit Beiträgen der Fahrtteilnehmer, herausgegeben von Rainer Gersonde
- \* **Heft Nr. 29/1986** – „5 Jahre Schwerpunktprogramm ‚Antarktisforschung‘ der Deutschen Forschungsgemeinschaft.“ Rückblick und Ausblick. Zusammengestellt von Gotthilf Hempel, Sprecher des Schwerpunktprogramms
- Heft Nr. 30/1986** – "The Meteorological Data of the Georg-von-Neumayer-Station for 1981 and 1982" by Marianne Gube and Friedrich Obieitner
- Heft Nr. 31/1986** – „Zur Biologie der Jugendstadien der Notothenioidei (Pisces) an der Antarktischen Halbinsel“ von A. Kellermann
- Heft Nr. 32/1986** – „Die Expedition ANTARKTIS IV mit FS ‚Polarstern‘ 1985/86“ mit Beiträgen der Fahrtteilnehmer, herausgegeben von Dieter Fütterer
- Heft Nr. 33/1987** – „Zur Verbreitung des Meso- und Makrozooplanktons in Oberflächenwasser der Weddell See (Antarktis)“ von E. Boysen-Ennen
- Heft Nr. 34/1987** – „Zoogeographische Untersuchungen und Gemeinschaftsanalysen an antarktischem Makroplankton“ von U. Piatkowski
- Heft Nr. 35/1987** – „Zur Verbreitung des Meso- und Makrozooplanktons in Oberflächenwasser der Weddell See (Antarktis)“ von E. Boysen-Ennen
- Heft Nr. 36/1987** – „Zur Nahrungs- und Bewegungsphysiologie von *Salpa thompsoni* und *Salpa fusiformis*“ von M. Reinke
- Heft Nr. 37/1987** – "The Eastern Weddell Sea Drifting Buoy Data Set of the Winter Weddell Sea Project (WWSP)" 1986 by Heinrich Hoerber und Marianne Gube-Lehnhardt
- Heft Nr. 38/1987** – "The Meteorological Data of the Georg von Neumayer Station for 1983 and 1984" by M. Gube-Lenhardt
- Heft Nr. 39/1987** – „Die Winter-Expedition mit FS ‚Polarstern‘ in die Antarktis (ANT V/1–3)“ herausgegeben von Sigrid Schnack-Schiel
- Heft Nr. 40/1987** – "Weather and Synoptic Situation during Winter Weddell Sea Project 1986 (ANT V/2) July 16–September 10, 1986" by Werner Rabe
- Heft Nr. 41/1988** – „Zur Verbreitung und Ökologie der Seegurken im Weddellmeer (Antarktis)“ von Julian Gutt
- Heft Nr. 42/1988** – "The zooplankton community in the deep bathyal and abyssal zones of the eastern North Atlantic" by Werner Beckmann
- Heft Nr. 43/1988** – "Scientific cruise report of Arctic Expedition ARK IV/3" Wissenschaftlicher Fahrtbericht der Arktis-Expedition ARK IV/3, compiled by Jörn Thiede
- Heft Nr. 44/1988** – "Data Report for FV 'Polarstern' Cruise ARK IV/1, 1987 to the Arctic and Polar Fronts" by Hans-Jürgen Hirche
- Heft Nr. 45/1988** – „Zoogeographie und Gemeinschaftsanalyse des Makrozoobenthos des Weddellmeeres (Antarktis)“ von Joachim Voß
- Heft Nr. 46/1988** – "Meteorological and Oceanographic Data of the Winter-Weddell-Sea Project 1986 (ANT V/3)" by Eberhard Fahrbach
- Heft Nr. 47/1988** – „Verteilung und Herkunft glazial-mariner Gerölle am Antarktischen Kontinentalrand des östlichen Weddellmeeres“ von Wolfgang Oskierski
- Heft Nr. 48/1988** – „Variationen des Erdmagnetfeldes an der GvN-Station“ von Arnold Brodscholl
- \* **Heft Nr. 49/1988** – „Zur Bedeutung der Lipide im antarktischen Zooplankton“ von Wilhelm Hagen
- Heft Nr. 50/1988** – „Die zeitenbedingte Dynamik des Ekström-Schelfeises, Antarktis“ von Wolfgang Kobarg
- Heft Nr. 51/1988** – „Ökomorphologie nototheniider Fische aus dem Weddellmeer, Antarktis“ von Werner Ekau
- Heft Nr. 52/1988** – „Zusammensetzung der Bodenfauna in der westlichen Fram-Straße“ von Dieter Piepenburg
- \* **Heft Nr. 53/1988** – „Untersuchungen zur Ökologie des Phytoplanktons im südöstlichen Weddellmeer (Antarktis) im Jan./Febr. 1985“ von Eva-Maria Nöthig
- Heft Nr. 54/1988** – „Die Fischfauna des östlichen und südlichen Weddellmeeres: geographische Verbreitung, Nahrung und trophische Stellung der Fischarten“ von Wiebke Schwarzbach
- Heft Nr. 55/1988** – "Weight and length data of zooplankton in the Weddell Sea in austral spring 1986 (Ant V/3)" by Elke Mizdalski
- Heft Nr. 56/1989** – "Scientific cruise report of Arctic expeditions ARK IV/1, 2 & 3" by G. Krause, J. Meincke und J. Thiede

- Heft Nr. 57/1989** – „Die Expedition ANTARKTIS V mit FS ‚Polarstern‘ 1986/87“  
Bericht von den Fahrtabschnitten ANT V/4–5 von H. Miller und H. Oerter
- \* **Heft Nr. 58/1989** – „Die Expedition ANTARKTIS VI mit FS ‚Polarstern‘ 1987/88“  
von D. K. Fütterer
- Heft Nr. 59/1989** – „Die Expedition ARKTIS V/1a, 1b und 2 mit FS ‚Polarstern‘ 1988“  
von M. Spindler
- Heft Nr. 60/1989** – „Ein zweidimensionales Modell zur thermohalinen Zirkulation unter dem Schelfeis“  
von H. H. Hellmer
- Heft Nr. 61/1989** – „Die Vulkanite im westlichen und mittleren Neuschwabenland, Vestfjella und Ahlmannryggen, Antarktika“ von M. Peters
- \* **Heft-Nr. 62/1989** – „The Expedition ANTARKTIS VII/1 and 2 (EPOS I) of RV ‚Polarstern‘ in 1988/89“, by I. Hempel
- Heft Nr. 63/1989** – „Die Eisalgenflora des Weddellmeeres (Antarktis): Artenzusammensetzung und Biomasse sowie Ökophysiologie ausgewählter Arten“ von Annette Bartsch
- Heft Nr. 64/1989** – „Meteorological Data of the G.-v.-Neumayer-Station (Antarctica)“ by L. Helmes
- Heft Nr. 65/1989** – „Expedition Antarktis VII/3 in 1988/89“ by I. Hempel, P. H. Schalk, V. Smetacek
- Heft Nr. 66/1989** – „Geomorphologisch-glaziologische Detailkartierung des arid-hochpolaren Borgmassivet, Neuschwabenland, Antarktika“ von Karsten Brunk
- Heft-Nr. 67/1990** – „Identification key and catalogue of larval Antarctic fishes“, edited by Adolf Kellermann
- Heft-Nr. 68/1990** – „The Expedition Antarktis VII/4 (Epos leg 3) and VII/5 of RV ‚Polarstern‘ in 1989“, edited by W. Arntz, W. Ernst, I. Hempel
- Heft-Nr. 69/1990** – „Abhängigkeiten elastischer und rheologischer Eigenschaften des Meereises vom Eisgefüge“, von Harald Hellmann
- Heft-Nr. 70/1990** – „Die beschalten benthischen Mollusken (Gastropoda und Bivalvia) des Weddellmeeres, Antarktis“, von Stefan Hain
- Heft-Nr. 71/1990** – „Sedimentologie und Paläomagnetik an Sedimenten der Maudkuppe (Nordöstliches Weddellmeer)“, von Dieter Cordes.
- Heft-Nr. 72/1990** – „Distribution and abundance of planktonic copepods (Crustacea) in the Weddell Sea in summer 1980/81“, by F. Kurbjeweit and S. Ali-Khan
- Heft-Nr. 73/1990** – „Zur Frühdiagenese von organischem Kohlenstoff und Opal in Sedimenten des südlichen und östlichen Weddellmeeres“, von M. Schlüter
- Heft-Nr. 74/1990** – „Expeditionen ANTARKTIS-VIII/3 und VIII/4 mit FS ‚Polarstern‘ 1989“  
von Rainer Gersonde und Gotthilf Hempel
- Heft-Nr. 75/1991** – „Quartäre Sedimentationsprozesse am Kontinentalhang des Süd-Orkey-Plateaus im nordwestlichen Weddellmeer (Antarktis)“, von Sigrun Grünig
- Heft-Nr. 76/1990** – „Ergebnisse der faunistischen Arbeiten im Benthal von King George Island (Südschettlandinseln, Antarktis)“, von Martin Rauschert
- Heft-Nr. 77/1990** – „Verteilung von Mikroplankton-Organismen nordwestlich der Antarktischen Halbinsel unter dem Einfluß sich ändernder Umweltbedingungen im Herbst“, von Heinz Klöser
- Heft-Nr. 78/1991** – „Hochauflösende Magnetostratigraphie spätquartärer Sedimente arktischer Meeresgebiete“, von Norbert R. Nowaczyk
- Heft-Nr. 79/1991** – „Ökophysiologische Untersuchungen zur Salinitäts- und Temperaturtoleranz antarktischer Grünalgen unter besonderer Berücksichtigung des  $\beta$ -Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP) - Stoffwechsels“, von Ulf Karsten
- Heft-Nr. 80/1991** – „Die Expedition ARKTIS VII/1 mit FS ‚Polarstern‘ 1990“, herausgegeben von Jörn Thiede und Gotthilf Hempel
- Heft-Nr. 81/1991** – „Paläoglaziologie und Paläozoozoographie im Spätquartär am Kontinentalrand des südlichen Weddellmeeres, Antarktis“, von Martin Melles
- Heft-Nr. 82/1991** – „Quantifizierung von Meeresseigenschaften: Automatische Bildanalyse von Dünnschnitten und Parametrisierung von Chlorophyll- und Salzgehaltsverteilungen“, von Hajo Eicken
- Heft-Nr. 83/1991** – „Das Fließen von Schelfeisen - numerische Simulationen mit der Methode der finiten Differenzen“, von Jürgen Determann
- Heft-Nr. 84/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII/1-2, 1989 mit der Winter Weddell Gyre Study der Forschungsschiffe „Polarstern“ und „Akademik Fedorov“, von Ernst Augstein, Nikolai Bagriantsev und Hans Werner Schenke
- Heft-Nr. 85/1991** – „Zur Entstehung von Unterwassereis und das Wachstum und die Energiebilanz des Meereises in der Atka Bucht, Antarktis“, von Josef Kipfstuhl
- Heft-Nr. 86/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII mit „FS Polarstern“ 1989/90. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-VIII / 5“, von Heinz Miller und Hans Oerter
- Heft-Nr. 87/1991** – „Scientific cruise reports of Arctic expeditions ARK VI / 1-4 of RV „Polarstern“ in 1989“, edited by G. Krause, J. Meincke & H. J. Schwarz
- Heft-Nr. 88/1991** – „Zur Lebensgeschichte dominanter Copepodenarten (*Calanus finmarchicus*, *C. glacialis*, *C. hyperboreus*, *Metridia longa*) in der Framstraße“, von Sabine Diel

- Heft-Nr. 89/1991** – „Detaillierte seismische Untersuchungen am östlichen Kontinentalrand des Weddell-Meeres vor Kapp Norvegia, Antarktis“, von Norbert E. Kaul
- Heft-Nr. 90/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII mit FS „Polarstern“ 1989/90. Bericht von den Fahrtabschnitten ANT-VIII/6-7“, herausgegeben von Dieter Karl Fütterer und Otto Schrems
- Heft-Nr. 91/1991** – „Blood physiology and ecological consequences in Weddell Sea fishes (Antarctica)“, by Andreas Kunzmann
- Heft-Nr. 92/1991** – „Zur sommerlichen Verteilung des Mesozooplanktons im Nansen-Becken, Nordpolarmeer“, von Nicolai Mumm
- Heft-Nr. 93/1991** – „Die Expedition ARKTIS VII mit FS „Polarstern“, 1990. Bericht vom Fahrtabschnitt ARK VII/2“, herausgegeben von Gunther Krause
- Heft-Nr. 94/1991** – „Die Entwicklung des Phytoplanktons im östlichen Weddellmeer (Antarktis) beim Übergang vom Spätwinter zum Frühjahr“, von Renate Scharek
- Heft-Nr. 95/1991** – „Radioisotopenstratigraphie, Sedimentologie und Geochemie jungquartärer Sedimente des östlichen Arktischen Ozeans“, von Horst Bohrmann
- Heft-Nr. 96/1991** – „Holozäne Sedimentationsentwicklung im Scoresby Sund, Ost-Grönland“, von Peter Marienfeld
- Heft-Nr. 97/1991** – „Strukturelle Entwicklung und Abkühlungsgeschichte der Heimefrontfjella (Westliches Dronning Maud Land/Antarktika)“, von Joachim Jacobs
- Heft-Nr. 98/1991** – „Zur Besiedlungsgeschichte des antarktischen Schelfes am Beispiel der Isopoda (Crustacea, Malacostraca)“, von Angelika Brandt
- Heft-Nr. 99/1992** – „The Antarctic ice sheet and environmental change: a three-dimensional modelling study“, by Philippe Huybrechts
- \* **Heft-Nr. 100/1992** – „Die Expeditionen ANTARKTIS IX/1-4 des Forschungsschiffes „Polarstern“ 1990/91“, herausgegeben von Ulrich Bathmann, Meinhard Schulz-Baldes, Eberhard Fahrbach, Victor Smetacek und Hans-Wolfgang Hubberten
- Heft-Nr. 101/1992** – „Wechselbeziehungen zwischen Schwermetallkonzentrationen (Cd, Cu, Pb, Zn) im Meewasser und in Zooplanktonorganismen (Copepoda) der Arktis und des Atlantiks“, von Christa Pohl
- Heft-Nr. 102/1992** – „Physiologie und Ultrastruktur der antarktischen Grünalge *Prasiola crispa* ssp. *antarctica* unter osmotischem Streß und Austrocknung“, von Andreas Jacob
- Heft-Nr. 103/1992** – „Zur Ökologie der Fische im Weddellmeer“, von Gerd Hubold
- Heft-Nr. 104/1992** – „Mehrkanalige adaptive Filter für die Unterdrückung von multiplen Reflexionen in Verbindung mit der freien Oberfläche in marinen Seismogrammen“, von Andreas Rosenberger
- Heft-Nr. 105/1992** – „Radiation and Eddy Flux Experiment 1991 (REFLEX I)“, von Jörg Hartmann, Christoph Kottmeier und Christian Wamser
- Heft-Nr. 106/1992** – „Ostracoden im Epipelagial vor der Antarktischen Halbinsel - ein Beitrag zur Systematik sowie zur Verbreitung und Populationsstruktur unter Berücksichtigung der Saisonalität“, von Rüdiger Kock
- Heft-Nr. 107/1992** – „ARCTIC '91: Die Expedition ARK-VIII/3 mit FS „Polarstern“ 1991“, von Dieter K. Fütterer
- Heft-Nr. 108/1992** – „Dehnungsbeben an einer Störungszone im Ekström-Schelfeis nördlich der Georg-von-Neumayer Station, Antarktis. – Eine Untersuchung mit seismologischen und geodätischen Methoden“, von Uwe Nixdorf.
- Heft-Nr. 109/1992** – „Spätquartäre Sedimentation am Kontinentalrand des südöstlichen Weddellmeeres, Antarktis“, von Michael Weber.
- Heft-Nr. 110/1992** – „Sedimentfazies und Bodenwasserstrom am Kontinentalhang des nordwestlichen Weddellmeeres“, von Isa Brehme.
- Heft-Nr. 111/1992** – „Die Lebensbedingungen in den Solekanälen des antarktischen Meereises“, von Jürgen Weissenberger.
- Heft-Nr. 112/1992** – „Zur Taxonomie von rezenten benthischen Foraminiferen aus dem Nansen Becken, Arktischer Ozean“, von Jutta Wollenburg.
- Heft-Nr. 113/1992** – „Die Expedition ARKTIS VIII/1 mit FS „Polarstern“ 1991“, herausgegeben von Gerhard Kattner.
- \* **Heft-Nr. 114/1992** – „Die Gründungsphase deutscher Polarforschung, 1865-1875“, von Reinhard A. Krause.
- Heft-Nr. 115/1992** – „Scientific Cruise Report of the 1991 Arctic Expedition ARK VIII/2 of RV „Polarstern“ (EPOS II)“, by Eike Racher.
- Heft-Nr. 116/1992** – „The Meteorological Data of the Georg-von-Neumayer-Station (Antarctica) for 1988, 1989, 1990 and 1991“, by Gert König-Langlo.
- Heft-Nr. 117/1992** – „Petrogenese des metamorphen Grundgebirges der zentralen Heimefrontfjella (westliches Dronning Maud Land / Antarktis)“, von Peter Schulze.
- Heft-Nr. 118/1993** – „Die mafischen Gänge der Shackleton Range / Antarktika: Petrographie, Geochemie, Isotopengeochemie und Paläomagnetik“, von Rüdiger Hotten.
- \* **Heft-Nr. 119/1993** – „Gefrierschutz bei Fischen der Polarmeere“, von Andreas P.A. Wöhrmann.
- \* **Heft-Nr. 120/1993** – „East Siberian Arctic Region Expedition '92: The Laptev Sea - its Significance for Arctic Sea-Ice Formation and Transpolar Sediment Flux“, by D. Dethleff, D. Nürnberg, E. Reimnitz, M. Saarlo and Y. P. Sacchenko. – „Expedition to Novaja Zemlja and Franz Josef Land with RV „Dainie Zelentsy““, by D. Nürnberg and E. Groth.

- \* **Heft-Nr. 121/1993** – „Die Expedition ANTARKTIS X/3 mit FS 'Polarstern' 1992“, herausgegeben von Michael Spindler, Gerhard Dieckmann und David Thomas.
- Heft-Nr. 122/1993** – „Die Beschreibung der Korngestalt mit Hilfe der Fourier-Analyse: Parametrisierung der morphologischen Eigenschaften von Sedimentpartikeln“, von Michael Diepenbroek.
- \* **Heft-Nr. 123/1993** – „Zerstörungsfreie hochauflösende Dichteuntersuchungen mariner Sedimente“, von Sebastian Gerland.
- Heft-Nr. 124/1993** – „Umsatz und Verteilung von Lipiden in arktischen marinen Organismen unter besonderer Berücksichtigung unterer trophischer Stufen“, von Martin Graeve.
- Heft-Nr. 125/1993** – „Ökologie und Respiration ausgewählter arktischer Bodenfischarten“, von Christian F. von Dorrien.
- Heft-Nr. 126/1993** – „Quantitative Bestimmung von Paläoumweltparametern des Antarktischen Oberflächenwassers im Spätquartär anhand von Transferfunktionen mit Diatomeen“, von Ulrich Zielinski
- Heft-Nr. 127/1993** – „Sedimenttransport durch das arktische Meereis: Die rezente lithogene und biogene Materialfracht“, von Ingo Wollenburg.
- Heft-Nr. 128/1993** – „Cruise ANTARKTIS X/3 of RV 'Polarstern': CTD-Report“, von Marek Zwierz.
- Heft-Nr. 129/1993** – „Reproduktion und Lebenszyklen dominanter Copepodenarten aus dem Weddellmeer, Antarktis“, von Frank Kurbjeweit
- Heft-Nr. 130/1993** – „Untersuchungen zu Temperaturregime und Massenhaushalt des Filchner-Ronne-Schelfeises, Antarktis, unter besonderer Berücksichtigung von Anfrier- und Abschmelzprozessen“, von Klaus Grosfeld
- Heft-Nr. 131/1993** – „Die Expedition ANTARKTIS X/5 mit FS 'Polarstern' 1992“, herausgegeben von Rainer Gersonde
- Heft-Nr. 132/1993** – „Bildung und Abgabe kurzketziger halogener Kohlenwasserstoffe durch Makroalgen der Polarregionen“, von Frank Laturnus
- Heft-Nr. 133/1994** – „Radiation and Eddy Flux Experiment 1993 (REFLEX II)“, by Christoph Kottmeier, Jörg Hartmann, Christian Wamser, Axel Bocher, Christof Lüpkes, Dietmar Freese and Wolfgang Cohrs
- \* **Heft-Nr. 134/1994** – „The Expedition ARKTIS-IX/1“, edited by Hajo Eicken and Jens Meincke
- Heft-Nr. 135/1994** – „Die Expeditionen ANTARKTIS X/6-8“, herausgegeben von Ulrich Bathmann, Victor Smetacek, Hein de Baar, Eberhard Fahrback und Gunter Krause
- Heft-Nr. 136/1994** – „Untersuchungen zur Ernährungsökologie von Kaiserpinguinen (*Aptenodytes forsteri*) und Königspinguinen (*Aptenodytes patagonicus*)“, von Klemens Pütz
- \* **Heft-Nr. 137/1994** – „Die Känozoische Vereisungsgeschichte der Antarktis“, von Werner U. Ehrmann
- Heft-Nr. 138/1994** – „Untersuchungen stratosphärischer Aerosole vulkanischen Ursprungs und polarer stratosphärischer Wolken mit einem Mehrwellenlängen-Lidar auf Spitzbergen (79°N, 12°E)“, von Georg Beyerle
- Heft-Nr. 139/1994** – „Charakterisierung der Isopodenfauna (Crustacea, Malacostraca) des Scotia-Bogens aus biogeographischer Sicht: Ein multivariater Ansatz“, von Holger Winkler.
- Heft-Nr. 140/1994** – „Die Expedition ANTARKTIS X/4 mit FS 'Polarstern' 1992“, herausgegeben von Peter Lemke
- Heft-Nr. 141/1994** – „Satellitenaltimetrie über Eis – Anwendung des GEOSAT-Altimeters über dem Ekströmmen, Antarktis“, von Clemens Heidland
- Heft-Nr. 142/1994** – „The 1993 Northeast Water Expedition. Scientific cruise report of RV 'Polarstern' Arctic cruises ARK IX/2 and 3, USCG 'Polar Bear' cruise NEWP and the NEWLand expedition“, edited by Hans-Jürgen Hirche and Gerhard Kattner
- Heft-Nr. 143/1994** – „Detaillierte refraktionsseismische Untersuchungen im inneren Scoresby Sund Ost-Grönland“, von Notker Fechner
- Heft-Nr. 144/1994** – „Russian-German Cooperation in the Siberian Shelf Seas: Geo-System Laptev Sea“, edited by Heidemarie Kassens, Hans-Wolfgang Hubberten, Sergey M. Pryamikov und Rüdiger Stein
- \* **Heft-Nr. 145/1994** – „The 1993 Northeast Water Expedition. Data Report of RV 'Polarstern' Arctic Cruises IX/2 and 3“, edited by Gerhard Kattner and Hans-Jürgen Hirche.
- Heft-Nr. 146/1994** – „Radiation Measurements at the German Antarctic Station Neumayer 1982-1992“, by Torsten Schmidt and Gert König-Langlo.
- Heft-Nr. 147/1994** – „Krustenstrukturen und Verlauf des Kontinentalrandes im Weddell Meer / Antarktis“, von Christian Hübscher.
- Heft-Nr. 148/1994** – „The expeditions NORILSK/TAYMYR 1993 and BUNGER OASIS 1993/94 of the AWI Research Unit Potsdam“, edited by Martin Melles.
- \*\* **Heft-Nr. 149/1994** – „Die Expedition ARCTIC' 93. Der Fahrtabschnitt ARK-IX/4 mit FS 'Polarstern' 1993“, herausgegeben von Dieter K. Fütterer.
- Heft-Nr. 150/1994** – „Der Energiebedarf der Pygoscelis-Pinguine: eine Synopse“, von Boris M. Culik.
- Heft-Nr. 151/1994** – „Russian-German Cooperation: The Transdrift I Expedition to the Laptev Sea“, edited by Heidemarie Kassens and Valeriy Y. Karpiy.
- Heft-Nr. 152/1994** – „Die Expedition ANTARKTIS-X mit FS 'Polarstern' 1992. Bericht von den Fahrtabschnitten / ANT-X / 1a und 2“, herausgegeben von Heinz Miller.
- Heft-Nr. 153/1994** – „Aminosäuren und Huminstoffe im Stickstoffkreislauf polarer Meere“, von Ulrike Hubberten.
- Heft-Nr. 154/1994** – „Regional und seasonal variability in the vertical distribution of mesozooplankton in the Greenland Sea“, by Claudio Richter.

- Heft-Nr. 155/1995** – "Benthos in polaren Gewässern", herausgegeben von Christian Wiencke und Wolf Arntz.
- Heft-Nr. 156/1995** – "An adjoint model for the determination of the mean oceanic circulation, air-sea fluxes und mixing coefficients", by Reiner Schlitzer.
- Heft-Nr. 157/1995** – "Biochemische Untersuchungen zum Lipidstoffwechsel antarktischer Copepoden", von Kirsten Fahl.
- \*\* Heft-Nr. 158/1995** – "Die Deutsche Polarforschung seit der Jahrhundertwende und der Einfluß Erich von Drygalskis", von Cornelia Lüdecke.
- Heft-Nr. 159/1995** – "The distribution of  $\delta^{18}\text{O}$  in the Arctic Ocean: Implications for the freshwater balance of the halocline and the sources of deep and bottom waters", by Dorothea Bauch.
- \* Heft-Nr. 160/1995** – "Rekonstruktion der spätquartären Tiefenwasserzirkulation und Produktivität im östlichen Südatlantik anhand von benthischen Foraminiferenvergesellschaftungen", von Gerhard Schmiedl.
- Heft-Nr. 161/1995** – "Der Einfluß von Salinität und Lichtintensität auf die Osmolytkonzentrationen, die Zellvolumina und die Wachstumsraten der antarktischen Eisdiatomeen *Chaetoceros* sp. und *Navicula* sp. unter besonderer Berücksichtigung der Aminosäure Prolin", von Jürgen Nothnagel.
- Heft-Nr. 162/1995** – "Meereistransportiertes lithogenes Feinmaterial in spätquartären Tiefseesedimenten des zentraler östlichen Arktischen Ozeans und der Framstraße", von Thomas Letzig.
- Heft-Nr. 163/1995** – "Die Expedition ANTARKTIS-XI/2 mit FS "Polarstern" 1993/94", herausgegeben von Rainer Gersonde.
- Heft-Nr. 164/1995** – "Regionale und altersabhängige Variation gesteinsmagnetischer Parameter in marinen Sedimenten der Arktis", von Thomas Frederichs.
- Heft-Nr. 165/1995** – "Vorkommen, Verteilung und Umsatz biogener organischer Spurenstoffe: Sterole in antarktischen Gewässern", von Georg Hanke.
- Heft-Nr. 166/1995** – "Vergleichende Untersuchungen eines optimierten dynamisch-thermodynamischen Meereismode mit Beobachtungen im Weddellmeer", von Holger Fischer.
- Heft-Nr. 167/1995** – "Rekonstruktionen von Paläo-Umweltparametern anhand von stabilen Isotopen und Faunen-Vergesellschaftungen planktischer Foraminiferen im Südatlantik", von Hans-Stefan Niebler
- Heft-Nr. 168/1995** – "Die Expedition ANTARKTIS XII mit FS 'Polarstern' 1993/94. Bericht von den Fahrtabschnitten ANT XII/1 und 2", herausgegeben von Gerhard Kattner und Dieter Karl Fütterer.
- Heft-Nr. 169/1995** – "Medizinische Untersuchung zur Circadianrhythmik und zum Verhalten bei Überwinterern auf eine antarktischen Forschungsstation", von Hans Wortmann.
- Heft-Nr. 170/1995** – DFG-Kolloquium: Terrestrische Geowissenschaften - Geologie und Geophysik der Antarktis.
- Heft-Nr. 171/1995** – "Strukturentwicklung und Petrogenese des metamorphen Grundgebirges der nördlichen Heimfrontfjella (westliches Dronning Maud Land/Antarktika)", von Wilfried Bauer.
- Heft-Nr. 172/1995** – "Die Struktur der Erdkruste im Bereich des Scoresby Sund, Ostgrönland: Ergebnisse refraktionsseismischer und gravimetrischer Untersuchungen", von Holger Mandler.
- Heft-Nr. 173/1995** – "Paläozoische Akkretion am paläopazifischen Kontinentalrand der Antarktis in Nordvictorialand – P-T-D-Geschichte und Deformationsmechanismen im Bowers Terrane", von Stefan Matzer.
- Heft-Nr. 174/1995** – "The Expedition ARKTIS-X/2 of RV 'Polarstern' in 1994", edited by Hans-W. Hubberten.
- Heft-Nr. 175/1995** – "Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR 1994", edited by Christine Siegert and Dmitry Bolshiyarov.
- Heft-Nr. 176/1995** – "Russian-German Cooperation: Laptev Sea System", edited by Heidemarie Kassens, Dieter Piepenburg, Jörn Thiede, Leonid Timokhov, Hans-Wolfgang Hubberten and Sergey M. Priamikov.
- Heft-Nr. 177/1995** – "Organischer Kohlenstoff in spätquartären Sedimenten des Arktischen Ozeans: Terrigener Eintrag und marine Produktivität", von Carsten J. Schubert.
- Heft-Nr. 178/1995** – "Cruise ANTARKTIS XII/4 of RV 'Polarstern' in 1995: CTD-Report", by Jüri Sildam.
- Heft-Nr. 179/1995** – "Benthische Foraminiferenfaunen als Wassermassen-, Produktions- und Eisdriftanzeiger im Arktischen Ozean", von Jutta Wollenburg.
- Heft-Nr. 180/1995** – "Biogenopal und biogenes Barium als Indikatoren für spätquartäre Produktivitätsänderungen am antarktischen Kontinentalhang, atlantischer Sektor", von Wolfgang J. Bonn.
- Heft-Nr. 181/1995** – "Die Expedition ARKTIS X/1 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1994", herausgegeben von Eberhard Fahrbach.
- Heft-Nr. 182/1995** – "Laptev Sea System: Expeditions in 1994", edited by Heidemarie Kassens.
- Heft-Nr. 183/1996** – "Interpretation digitaler Parasound Echolotaufzeichnungen im östlichen Arktischen Ozean auf der Grundlage physikalischer Sedimenteigenschaften", von Uwe Bergmann.
- Heft-Nr. 184/1996** – "Distribution and dynamics of inorganic nitrogen compounds in the troposphere of continental, coastal, marine and Arctic areas", by María Dolores Andrés Hernández.
- Heft-Nr. 185/1996** – "Verbreitung und Lebensweise der Aphroditiden und Polynoiden (Polychaeta) im östlichen Weddellmeer und im Lazarevmeer (Antarktis)", von Michael Stiller.
- Heft-Nr. 186/1996** – "Reconstruction of Late Quaternary environmental conditions applying the natural radionuclides  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{238}\text{U}$ : A study of deep-sea sediments from the eastern sector of the Antarctic Circumpolar Current System", by Martin Frank.
- Heft-Nr. 187/1996** – "The Meteorological Data of the Neumayer Station (Antarctica) for 1992, 1993 and 1994", by Gert König-Langlo and Andreas Herber.
- Heft-Nr. 188/1996** – "Die Expedition ANTARKTIS-XI/3 mit FS 'Polarstern' 1994", herausgegeben von Heinz Müller und Hannes Grobe.
- Heft-Nr. 189/1996** – "Die Expedition ARKTIS-VII/3 mit FS 'Polarstern' 1990", herausgegeben von Heinz Müller und Hannes Grobe.

- Heft-Nr. 190/1996** – “Cruise report of the Joint Chilean-German-Italian Magellan 'Victor Hensen' Campaign in 1994”, edited by Wolf Arntz and Matthias Gorny.
- Heft-Nr. 191/1996** – “Leitfähigkeits- und Dichtemessung an Eisbohrkernen”, von Frank Wilhelms.
- Heft-Nr. 192/1996** – “Photosynthese-Charakteristika und Lebensstrategie antarktischer Makroalgen”, von Gabriele Weykam.
- Heft-Nr. 193/1996** – “Heterogene Reaktionen von  $N_2O_5$  und HBr und ihr Einfluß auf den Ozonabbau in der polaren Stratosphäre”, von Sabine Seisel.
- Heft-Nr. 194/1996** – “Ökologie und Populationsdynamik antarktischer Ophiuroiden (Echinodermata)”, von Corinna Dahm.
- Heft-Nr. 195/1996** – “Die planktische Foraminifere *Neogloboquadrina pachyderma* (Ehrenberg) im Weddellmeer, Antarktis”, von Doris Berberich.
- Heft-Nr. 196/1996** – “Untersuchungen zum Beitrag chemischer und dynamischer Prozesse zur Variabilität des stratosphärischen Ozons über der Arktis”, von Birgit Heese.
- Heft-Nr. 197/1996** – “The Expedition ARKTIS-XI/2 of 'Polarstern' in 1995”, edited by Gunther Krause.
- Heft-Nr. 198/1996** – “Geodynamik des Westantarktischen Riftsystems basierend auf Apatit-Spaltspuranalysen“, von Frank Lisker.
- Heft-Nr. 199/1996** – “The 1993 Northeast Water Expedition. Data Report on CTD Measurements of RV 'Polarstern' Cruises ARKTIS IX/2 and 3“, by Gereon Budéus and Wolfgang Schneider.
- Heft-Nr. 200/1996** – “Stability of the Thermohaline Circulation in analytical and numerical models“, by Gerrit Lohmann.
- Heft-Nr. 201/1996** – “Trophische Beziehungen zwischen Makroalgen und Herbivoren in der Potter Cove (King George-Insel, Antarktis)“, von Katrin Iken.
- Heft-Nr. 202/1996** – “Zur Verbreitung und Respiration ökologisch wichtiger Bodentiere in den Gewässern um Svalbard (Arktis)“, von Michael K. Schmid.
- Heft-Nr. 203/1996** – “Dynamik, Rauigkeit und Alter des Meereises in der Arktis - Numerische Untersuchungen mit einem großskaligen Modell“, von Markus Harder.
- Heft-Nr. 204/1996** – “Zur Parametrisierung der stabilen atmosphärischen Grenzschicht über einem antarktischen Schelfeis“, von Dörthe Handorf.
- Heft-Nr. 205/1996** – “Textures and fabrics in the GRIP ice core, in relation to climate history and ice deformation“, by Thorsteinn Thorsteinsson.
- Heft-Nr. 206/1996** – “Der Ozean als Teil des gekoppelten Klimasystems: Versuch der Rekonstruktion der glazialen Zirkulation mit verschiedenen komplexen Atmosphärenkomponenten“, von Kerstin Fieg.
- Heft-Nr. 207/1996** – “Lebensstrategien dominanter antarktischer Oithonidae (Cyclopoida, Copepoda) und Oncaeiidae (Poecilostomatoida, Copepoda) im Bellingshausenmeer“, von Cornelia Metz.
- Heft-Nr. 208/1996** – “Atmosphäreneinfluß bei der Fernerkundung von Meereis mit passiven Mikrowellenradiometern“, von Christoph Oelke.
- Heft-Nr. 209/1996** – “Klassifikation von Radarsatellitendaten zur Meereiserkennung mit Hilfe von Line-Scanner-Messungen“, von Axel Bochert.
- Heft-Nr. 210/1996** – “Die mit ausgewählten Schwämmen (Hexactinellida und Demospongiae) aus dem Weddellmeer, Antarktis, vergesellschaftete Fauna“, von Kathrin Kunzmann.
- Heft-Nr. 211/1996** – “Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR 1995 and the Expedition KOLYMA 1995“, by Dima Yu. Bolshiyarov and Hans-W. Hubberten.
- Heft-Nr. 212/1996** – “Surface-sediment composition and sedimentary processes in the central Arctic Ocean and along the Eurasian Continental Margin“, by Ruediger Stein, Gennadij I. Ivanov, Michael A. Levitan, and Kirsten Fahl.
- Heft-Nr. 213/1996** – “Gonadenentwicklung und Eiproduktion dreier *Calanus*-Arten (Copepoda): Freilandbeobachtungen Histologie und Experimente“, von Barbara Niehoff.
- Heft-Nr. 214/1996** – “Numerische Modellierung der Übergangszone zwischen Eisschild und Eisschelf“, von Christoph Mayer.
- Heft-Nr. 215/1996** – “Arbeiten der AWI-Forschungsstelle Potsdam in Antarktika, 1994/95“, herausgegeben von Ulrich Wand.
- Heft-Nr. 216/1996** – “Rekonstruktion quartärer Klimaänderungen im atlantischen Sektor des Südpolarmeeres anhand von Radiolarien“, von Uta Brathauer.
- Heft-Nr. 217/1996** – “Adaptive Semi-Lagrange-Finite-Elemente-Methode zur Lösung der Flachwassergleichungen: Implementierung und Parallelisierung“, von Jörn Behrens.
- Heft-Nr. 218/1997** – “Radiation and Eddy Flux Experiment 1995 (REFLEX III)“, by Jörg Hartmann, Axel Bochert, Dietmar Freese, Christoph Kottmeier, Dagmar Nagel and Andreas Reuter.
- Heft-Nr. 219/1997** – “Die Expedition ANTARKTIS-XII mit FS 'Polarstern' 1995. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-XII/3“, herausgegeben von Wilfried Jokat und Hans Oerter.
- Heft-Nr. 220/1997** – “Ein Beitrag zum Schwerefeld im Bereich des Weddellmeeres, Antarktis. Nutzung von Altimetermessungen des GEOSAT und ERS-1“, von Tilo Schöne.
- Heft-Nr. 221/1997** – “Die Expeditionen ANTARKTIS-XIII/1-2 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1995/96“, herausgegeben von Ulrich Bathmann, Mike Lucas und Victor Smetacek.
- Heft-Nr. 222/1997** – “Tectonic Structures and Glaciomarine Sedimentation in the South-Eastern Weddell Sea from Seismic Reflection Data“, by László Oszkó.

- Heft-Nr. 223/1997** – “Bestimmung der Meereisdicke mit seismischen und elektromagnetisch-induktiven Verfahren”, von Christian Haas.
- Heft-Nr. 224/1997** – “Troposphärische Ozonvariationen in Polarregionen”, von Silke Wessel.
- Heft-Nr. 225/1997** – “Biologische und ökologische Untersuchungen zur kryopelagischen Amphipodenfauna des arktischen Meereises”, von Michael Poltermann.
- Heft-Nr. 226/1997** – “Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XI/1 of RV 'Polarstern' in 1995”, edited by Eike Rachor.
- Heft-Nr. 227/1997** – “Der Einfluß kompatibler Substanzen und Kyroprotektoren auf die Enzyme Malatdehydrogenase (MDH) und Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase (G6P-DH) aus *Acrosiphonia arctica* (Chlorophyta) der Arktis”, von Katharina Kück.
- Heft-Nr. 228/1997** – “Die Verbreitung epibenthischer Mollusken im chilenischen Beagle-Kanal”, von Katrin Linse.
- Heft-Nr. 229/1997** – “Das Mesozooplankton im Laptevmeer und östlichen Nansen-Becken - Verteilung und Gemeinschaftsstrukturen im Spätsommer”, von Hinrich Hanssen.
- Heft-Nr. 230/1997** – “Modell eines adaptierbaren, rechnergestützten, wissenschaftlichen Arbeitsplatzes am Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung”, von Lutz-Peter Kurdelski.
- Heft-Nr. 231/1997** – “Zur Ökologie arktischer und antarktischer Fische: Aktivität, Sinnesleistungen und Verhalten”, von Christopher Zimmermann.
- Heft-Nr. 232/1997** – “Persistente chlororganische Verbindungen in hochantarktischen Fischen”, von Stephan Zimmermann.
- Heft-Nr. 233/1997** – “Zur Ökologie des Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP)-Gehaltes temperierter und polarer Phytoplanktongemeinschaften im Vergleich mit Laborkulturen der Coccolithophoride *Emiliania huxleyi* und der antarktischen Diatomee *Nitzschia lecontei*”, von Doris Meyerdierks.
- Heft-Nr. 234/1997** – “Die Expedition ARCTIC '96 des FS 'Polarstern' (ARK XII) mit der Arctic Climate System Study (ACSYS)”, von Ernst Augstein und den Fahrtteilnehmern.
- Heft-Nr. 235/1997** – “Polonium-210 und Blei-210 im Südpolarmeer: Natürliche Tracer für biologische und hydrographische Prozesse im Oberflächenwasser des Antarktischen Zirkumpolarstroms und des Weddellmeeres”, von Jana Friedrich.
- Heft-Nr. 236/1997** – “Determination of atmospheric trace gas amounts and corresponding natural isotopic ratios by means of ground-based FTIR spectroscopy in the high Arctic”, by Arndt Meier.
- Heft-Nr. 237/1997** – “Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR / SEVERNAYA ZEMLYA 1996”, edited by Martin Melles, Birgit Hagedorn and Dmitri Yu. Bolshiyonow.
- Heft-Nr. 238/1997** – “Life strategy and ecophysiology of Antarctic macroalgae”, by Iván M. Gómez.
- Heft-Nr. 239/1997** – “Die Expedition ANTARKTIS XIII/4-5 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1996“, herausgegeben von Eberhard Fahrbach und Dieter Gerdes.
- Heft-Nr. 240/1997** – “Untersuchungen zur Chrom-Speziation im Meerwasser, Meereis und Schnee aus ausgewählte Gebieten der Arktis“, von Heide Giese.
- Heft-Nr. 241/1997** – “Late Quaternary glacial history and paleoceanographic reconstructions along the East Greenland continental margin: Evidence from high-resolution records of stable isotopes and ice-rafted debris“, by Seung-Il Nar.
- Heft-Nr. 242/1997** – “Thermal, hydrological and geochemical dynamics of the active layer at a continuous permafrost site, Taymyr Peninsula, Siberia“, by Julia Boike.
- Heft-Nr. 243/1997** – “Zur Paläoozeanographie hoher Breiten: Stellvertreterdaten aus Foraminiferen“, von Andreas Mackensen.
- Heft-Nr. 244/1997** – “The Geophysical Observatory at Neumayer Station, Antarctica. Geomagnetic and seismologic observations in 1995 and 1996“, by Alfons Eckstaller, Thomas Schmidt, Viola Gaw, Christian Müller and Johannes Rogenhagen.
- Heft-Nr. 245/1997** – “Temperaturbedarf und Biogeographie mariner Makroalgen - Anpassung mariner Makroalgen an tiefe Temperaturen“, von Bettina Bischoff-Bäsmann.
- Heft-Nr. 246/1997** – “Ökologische Untersuchungen zur Fauna des arktischen Meereises“, von Christine Friedrich.
- Heft-Nr. 247/1997** – “Entstehung und Modifizierung von marinen gelösten organischen Substanzen“, von Berit Kirch.
- Heft-Nr. 248/1997** – “Laptev Sea System: Expeditions in 1995“, edited by Heidemarie Kassens.
- Heft-Nr. 249/1997** – “The Expedition ANTARKTIS XIII/3 (EASIZ I) of RV 'Polarstern' to the eastern Weddell Sea in 19 edited by Wolf Arntz and Julian Gutt.
- Heft-Nr. 250/1997** – “Vergleichende Untersuchungen zur Ökologie und Biodiversität des Mega-Epibenthos der Arktis und Antarktis“, von Andreas Starmans.
- Heft-Nr. 251/1997** – “Zeitliche und räumliche Verteilung von Mineralvergesellschaftungen in spätquartären Sedimen des Arktischen Ozeans und ihre Nützlichkeit als Klimaindikatoren während der Glazial/Interglazial-Wechsel“, von Christoph Vogt.
- Heft-Nr. 252/1997** – “Solitäre Ascidien in der Potter Cove (King George Island, Antarktis). Ihre ökologische Bedeutung und Populationsdynamik“, von Stephan Kühne.
- Heft-Nr. 253/1997** – “Distribution and role of microprotozoa in the Southern Ocean“, by Christine Klaas.
- Heft-Nr. 254/1997** – “Die spätquartäre Klima- und Umweltgeschichte der Bunker-Oase, Ostantarktis“, von Thomas Kulbe.



- Heft-Nr. 255/1997** – “Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XIII/2 of RV 'Polarstern' in 1997”, edited by Ruediger Stein and Kirsten Fahl.
- Heft-Nr. 256/1998** – “Das Radionuklid Tritium im Ozean: Meßverfahren und Verteilung von Tritium im Südatlantik und im Weddellmeer”, von Jürgen Sültenfuß.
- Heft-Nr. 257/1998** – “Untersuchungen der Saisonalität von atmosphärischem Dimethylsulfid in der Arktis und Antarktis”, von Christoph Kleeefeld.
- Heft-Nr. 258/1998** – “Bellinghausen- und Amundsenmeer: Entwicklung eines Sedimentationsmodells”, von Frank-Oliver Nitsche.
- Heft-Nr. 259/1998** – “The Expedition ANTARKTIS-XIV/4 of RV 'Polarstern' in 1997”, by Dieter K. Fütterer.
- Heft-Nr. 260/1998** – “Die Diatomeen der Laptevsee (Arktischer Ozean): Taxonomie und biogeographische Verbreitung”, von Holger Cremer.
- Heft-Nr. 261/1998** – “Die Krustenstruktur und Sedimentdecke des Eurasischen Beckens, Arktischer Ozean: Resultate aus seismischen und gravimetrischen Untersuchungen”, von Estella Weigelt.
- Heft-Nr. 262/1998** – “The Expedition ARKTIS-XIII/3 of RV 'Polarstern' in 1997”, by Gunther Krause.
- Heft-Nr. 263/1998** – “Thermo-tektonische Entwicklung von Oates Land und der Shackleton Range (Antarktis) basierend auf Spaltspuranalysen”, von Thorsten Schäfer.
- Heft-Nr. 264/1998** – “Messungen der stratosphärischen Spurengase ClO, HCl, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O und OH mittels flugzeuggetragener Submillimeterwellen-Radiometrie”, von Joachim Urban.
- Heft-Nr. 265/1998** – “Untersuchungen zu Massenhaushalt und Dynamik des Ronne Ice Shelves, Antarktis“, von Astrid Lambrecht.
- Heft-Nr. 266/1998** – “Scientific Cruise Report of the Kara Sea Expedition of RV 'Akademik Boris Petrov' in 1997“, edited by Jens Matthiessen and Oleg Stepanets.
- Heft-Nr. 267/1998** – “Die Expedition ANTARKTIS-XIV mit FS 'Polarstern' 1997. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-XIV/3“, herausgegeben von Wilfried Jokat und Hans Oerter.
- Heft-Nr. 268/1998** – “Numerische Modellierung der Wechselwirkung zwischen Atmosphäre und Meereis in der arktischen Eisrandzone“, von Gerit Birnbaum.
- Heft-Nr. 269/1998** – “Katabatic wind and Boundary Layer Front Experiment around Greenland (KABEG '97)“, by Günther Heinemann.
- Heft-Nr. 270/1998** – “Architecture and evolution of the continental crust of East Greenland from integrated geophysical studies“, by Vera Schlindwein.
- Heft-Nr. 271/1998** – “Winter Expedition to the Southwestern Kara Sea - Investigations on Formation and Transport of Turbid Sea-Ice“, by Dirk Dethleff, Peter Loewe, Dominik Weiel, Hartmut Nies, Gesa Kuhlmann, Christian Bahe and Gennady Tarasov.
- Heft-Nr. 272/1998** – “FTIR-Emissionsspektroskopische Untersuchungen der arktischen Atmosphäre“, von Edo Becker.
- Heft-Nr. 273/1998** – “Sedimentation und Tektonik im Gebiet des Agulhas Rückens und des Agulhas Plateaus ('SETA-RAP')“, von Gabriele Uenzelmann-Neben.
- Heft-Nr. 274/1998** – “The Expedition ANTARKTIS XIV/2“, by Gerhard Kattner.
- Heft-Nr. 275/1998** – “Die Auswirkung der 'NorthEastWater'-Polynya auf die Sedimentation vor NO-Grönland und Untersuchungen zur Paläo-Ozeanographie seit dem Mittelweichsel“, von Hanne Notholt.
- Heft-Nr. 276/1998** – “Interpretation und Analyse von Potentialfelddaten im Weddellmeer, Antarktis: der Zerfall des Superkontinents Gondwana“, von Michael Studinger.
- Heft-Nr. 277/1998** – “Koordiniertes Programm Antarktisforschung“. Berichtskolloquium im Rahmen des Koordinierten Programms “Antarktisforschung mit vergleichenden Untersuchungen in arktischen Eisgebieten“, herausgegeben von Hubert Miller.
- Heft-Nr. 278/1998** – “Messung stratosphärischer Spurengase über Ny-Ålesund, Spitzbergen, mit Hilfe eines bodengebundenen Mikrowellen-Radiometers“, von Uwe Raffalski.
- Heft-Nr. 279/1998** – “Arctic Paleo-River Discharge (APARD). A New Research Programme of the Arctic Ocean Science Board (AOSB)“, edited by Ruediger Stein.
- Heft-Nr. 280/1998** – “Fernerkundungs- und GIS-Studien in Nordostgrönland“, von Friedrich Jung-Rothenhäusler.
- Heft-Nr. 281/1998** – “Rekonstruktion der Oberflächenwassermassen der östlichen Laptevsee im Holozän anhand aquatischen Palynomorphen“, von Martina Kunz-Pirring.
- Heft-Nr. 282/1998** – “Scavenging of <sup>231</sup>Pa and <sup>230</sup>Th in the South Atlantic: Implications for the use of the <sup>231</sup>Pa/<sup>230</sup>Th ratio as a paleoproductivity proxy“, by Hans-Jürgen Walter.
- Heft-Nr. 283/1998** – “Sedimente im arktischen Meereis - Eintrag, Charakterisierung und Quantifizierung“, von Frank Lindemann.
- Heft-Nr. 284/1998** – “Langzeitanalyse der antarktischen Meereisbedeckung aus passiven Mikrowellendaten“, von Christian H. Thomas.
- Heft-Nr. 285/1998** – “Mechanismen und Grenzen der Temperaturanpassung beim Pierwurm *Arenicola marina* (L.)“, von Angela Sommer.
- Heft-Nr. 286/1998** – “Energieumsätze benthischer Filtrierer der Potter Cove (King George Island, Antarktis)“, von Jens Kowalke.
- Heft-Nr. 287/1998** – “Scientific Cooperation in the Russian Arctic: Research from the Barents Sea up to the Laptev Sea“, edited by Eike Rachor.

- Heft-Nr. 288/1998** – "Alfred Wegener. Kommentiertes Verzeichnis der schriftlichen Dokumente seines Lebens und Wirkens", von Ulrich Wutzke.
- Heft-Nr. 289/1998** – "Retrieval of Atmospheric Water Vapor Content in Polar Regions Using Spaceborne Microwave Radiometry", by Jungang Miao.
- Heft-Nr. 290/1998** – "Strukturelle Entwicklung und Petrogenese des nördlichen Kristallingürtels der Shackleton Range, Antarktis: Proterozoische und Ross-orogene Krustendynamik am Rand des Ostantarktischen Kratons", von Axel Brommer.
- Heft-Nr. 291/1998** – "Dynamik des arktischen Meereises - Validierung verschiedener Rheologieansätze für die Anwendung in Klimamodellen", von Martin Kreyscher.
- Heft-Nr. 292/1998** – "Anthropogene organische Spurenstoffe im Arktischen Ozean. Untersuchungen chlorierter Biphenyle und Pestizide in der Laptevsee, technische und methodische Entwicklungen zur Probenahme in der Arktis und zur Spurenstoffanalyse", von Sven Utschakowski.
- Heft-Nr. 293/1998** – "Rekonstruktion der spätquartären Klima- und Umweltgeschichte der Schirmacher Oase und des Wohlthat Massivs (Ostantarktika)", von Markus Julius Schwab.
- Heft-Nr. 294/1998** – "Besiedlungsmuster der benthischen Makrofauna auf dem ostgrönländischen Kontinentalhang", von Klaus Schnack.
- Heft-Nr. 295/1998** – "Gehäuseuntersuchungen an planktischen Foraminiferen hoher Breiten: Hinweise auf Umweltveränderungen während der letzten 140.000 Jahre", von Harald Hommers.
- Heft-Nr. 296/1998** – "Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XIII/1 of RV 'Polarstern' in 1997", edited by Michael Spindler, Wilhelm Hagen and Dorothea Stübing.
- Heft-Nr. 297/1998** – "Radiometrische Messungen im arktischen Ozean - Vergleich von Theorie und Experiment", von Klaus-Peter Johnsen.
- Heft-Nr. 298/1998** – "Patterns and Controls of CO<sub>2</sub> Fluxes in Wet Tundra Types of the Taimyr Peninsula, Siberia - the Contribution of Soils and Mosses" by Martin Sommerkorn.
- Heft-Nr. 299/1998** – "The Potter Cove coastal ecosystem, Antarctica. Synopsis of research performed within the frame of the Argentinean-German Cooperation at the Dallmann Laboratory and Jubany Station (King George Island, Antarctica, 1991-1997)", by Christian Wiencke, Gustavo Ferreyra, Wolf Arntz & Carlos Rinaldi.
- Heft-Nr. 300/1999** – "The Kara Sea Expedition of RV 'Akademik Boris Petrov' 1997: First results of a Joint Russian-German Pilot Study", edited by Jens Matthiessen, Oleg V. Stepanets, Ruediger Stein, Dieter K. Fütterer, and Eric M. Galimov.
- Heft-Nr. 301/1999** – "The Expedition ANTARKTIS XV/3 (EASIZ II)", edited by Wolf E. Arntz and Julian Gutt.
- Heft-Nr. 302/1999** – "Sterole im herbstlichen Weddellmeer (Antarktis): Großräumige Verteilung, Vorkommen und Umsatz", von Anneke Mühlebach.
- Heft-Nr. 303/1999** – "Polare stratosphärische Wolken: Lidar-Beobachtungen, Charakterisierung von Entstehung und Entwicklung", von Jens Biele.
- Heft-Nr. 304/1999** – "Spätquartäre Paläoumweltbedingungen am nördlichen Kontinentalrand der Barents- und Kara-See. Eine Multi-Parameter-Analyse", von Jochen Knies.
- Heft-Nr. 305/1999** – "Arctic Radiation and Turbulence Interaction Study (ARTIST)", by Jörg Hartmann, Frank Albers, Stefania Argentini, Axel Bochert, Ubaldo Bonafé, Wolfgang Cohrs, Alessandro Conidi, Dietmar Freese, Teodoro Georgiadis, Alessandro Ippoliti, Lars Kaleschke, Christof Lüpkes, Uwe Maixner, Giangiuseppe Mastrantonio, Fabrizio Ravagnani, Andreas Reuter, Giuliano Trivellone and Angelo Viola.
- Heft-Nr. 306/1999** – "German-Russian Cooperation: Biogeographic and biostratigraphic investigations on selected sediment cores from the Eurasian continental margin and marginal seas to analyze the Late Quaternary climatic variability", edited by Robert F. Spielhagen, Max S. Barash, Gennady I. Ivanov, and Jörn Thiede.
- Heft-Nr. 307/1999** – "Struktur und Kohlenstoffbedarf des Makrobenthos am Kontinentalhang Ostgrönlands", von Dan Seiler.
- Heft-Nr. 308/1999** – "ARCTIC '98: The Expedition ARK-XIV/1a of RV 'Polarstern' in 1998", edited by Wilfried Jokat.
- Heft-Nr. 309/1999** – "Variabilität der arktischen Ozonschicht: Analyse und Interpretation bodengebundener Millimeterwellenmessungen", von Björn-Martin Sinnhuber.
- Heft-Nr. 310/1999** – "Rekonstruktion von Meereisdrift und terrigenem Sedimenteintrag im Spätquartär: Schwermineralassoziationen in Sedimenten des Laptev-See-Kontinentalrandes und des zentralen Arktischen Ozeans", von Marion Behrends.
- Heft-Nr. 311/1999** – "Parameterisierung atmosphärischer Grenzschichtprozesse in einem regionalen Klimamodell der Arktis", von Christoph Abegg.
- Heft-Nr. 312/1999** – "Solare und terrestrische Strahlungswechselwirkung zwischen arktischen Eisflächen und Wolken", von Dietmar Freese.
- Heft-Nr. 313/1999** – "Snow accumulation on Ekströmsen, Antarctica", by Elisabeth Schlosser, Hans Oerter and Wolfgang Graf.
- Heft-Nr. 314/1999** – "Die Expedition ANTARKTIS XV/4 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1998", herausgegeben von Eberhard Fahrbach.
- Heft-Nr. 315/1999** – "Expeditions in Siberia in 1998", edited by Volker Rachold.
- Heft-Nr. 316/1999** – "Die postglaziale Sedimentationsgeschichte der Laptevsee: schwermineralogische und sedimentpetrographische Untersuchungen", von Bernhard Peregovich.
- Heft-Nr. 317/1999** – "Adaptation an niedrige Temperaturen: Lipide in Eisdiatomeen", von Heidi Lehmal.

- Heft-Nr. 318/1999** – “Effiziente parallele Lösungsverfahren für elliptische partielle Differentialgleichungen in der numerischen Ozeanmodellierung”, von Natalja Rakowsky.
- Heft-Nr. 319/1999** – “The Ecology of Arctic Deep-Sea Copepods (Euchaetidae and Aetideidae). Aspects of their Distribution, Trophodynamics and Effect on the Carbon Flux”, by Holger Auel.
- Heft-Nr. 320/1999** – “Modellstudien zur arktischen stratosphärischen Chemie im Vergleich mit Meßdaten”, von Veronika Eyring.
- Heft-Nr. 321/1999** – “Analyse der optischen Eigenschaften des arktischen Aerosols”, von Dagmar Nagel.
- Heft-Nr. 322/1999** – “Messungen des arktischen stratosphärischen Ozons: Vergleich der Ozonmessungen in Ny-Ålesund, Spitzbergen, 1997 und 1998”, von Jens Langer.
- Heft-Nr. 323/1999** – “Untersuchung struktureller Elemente des südöstlichen Weddellmeeres / Antarktis auf der Basis mariner Potentialfelddaten”, von Uwe F. Meyer.
- Heft-Nr. 324/1999** – “Geochemische Verwitterungstrends eines basaltischen Ausgangsgesteins nach dem spätpleistozänen Gletscherrückzug auf der Taimyrhalbinsel (Zentralsibirien) - Rekonstruktion an einer sedimentären Abfolge des Lama Sees”, von Stefanie K. Harwart.
- Heft-Nr. 325/1999** – “Untersuchungen zur Hydrologie des arktischen Meereises - Konsequenzen für den kleinskaligen Stofftransport”, von Johannes Freitag.
- Heft-Nr. 326/1999** – “Die Expedition ANTARKTIS XIV/2 des Forschungsschiffes ‘Polarstern’ 1998”, herausgegeben von Eberhard Fahrbach.
- Heft-Nr. 327/1999** – “Gemeinschaftsanalytische Untersuchungen der Harpacticoidenfauna der Magellanregion, sowie erste similaritätsanalytische Vergleiche mit Assoziationen aus der Antarktis”, von Kai Horst George.
- Heft-Nr. 328/1999** – “Rekonstruktion der Paläo-Umweltbedingungen am Laptev-See-Kontinentalrand während der beiden letzten Glazial/Interglazial-Zyklen anhand sedimentologischer und mineralogischer Untersuchungen”, von Claudia Müller.
- Heft-Nr. 329/1999** – “Räumliche und zeitliche Variationen atmosphärischer Spurengase aus bodengebundenen Messungen mit Hilfe eines Michelson interferometers”, von Justus Notholt.
- Heft-Nr. 330/1999** – “The 1998 Danish-German Excursion to Disko Island, West Greenland”, edited by Angelika Brandt, Helge A. Thomsen, Henning Heide-Jørgensen, Reinhard M. Kristensen and Hilke Ruhberg.
- Heft-Nr. 331/1999** – “Poseidon” Cruise No. 243 (Reykjavik - Greenland - Reykjavik, 24 August - 11 September 1998): Climate change and the Viking-age fjord environment of the Eastern Settlement, sw Greenland”, by Gerd Hoffmann, Antoon Kuijpers, and Jörn Thiede.
- Heft-Nr. 332/1999** – “Modeling of marine biogeochemical cycles with an emphasis on vertical particle fluxes”, by Regina Usbeck.
- Heft-Nr. 333/1999** – “Die Tanadaceenfauna des Beagle-Kanals und ihre Beziehungen zur Fauna des antarktischen Festlandssockels”, von Anja Schmidt.
- Heft-Nr. 334/1999** – “D-Aminosäuren als Tracer für biogeochemische Prozesse im Fluß-Schelf-Ozean-System der Arktis”, von Hans Peter Fitznar.

\* vergriffen / out of print.

\*\* nur noch beim Autor / only from the author.

