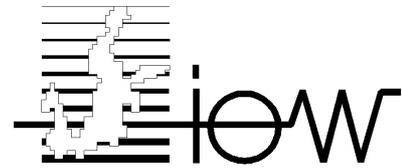




Universität Rostock  
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät  
Fachbereich Biowissenschaften



Institut für Ostseeforschung  
Warnemünde

# **Beitrag der Stickstofffixierung zur neuen Produktion im Auftriebsgebiet vor Vietnam**

Diplomarbeit

eingereicht von  
Deniz Bombar  
Dezember 2005

Gutachter:  
Dr. habil. Maren Voß  
Prof. Dr. Bodo von Bodungen

---

<b>1. Abkürzungen</b> .....	3
<b>2. Einleitung</b> .....	4
<b>3. Material und Methoden</b> .....	9
3.1 Untersuchungsgebiet .....	9
3.2 Arbeiten auf den Ausfahrten .....	12
3.2.1 Messprogramm und Probenahmen .....	12
3.2.2 Nährstoff- und O <sub>2</sub> -Bestimmung .....	13
3.2.3 Chlorophyllbestimmung .....	14
3.2.4 Tracereexperimente zur Bestimmung von N <sub>2</sub> -Fixierung und Primärproduktion.....	15
3.3 Arbeiten im Labor .....	17
3.3.1 Nitratextraktion .....	17
3.3.2 Bestimmung von C/N-Gehalten und $\delta^{13}\text{C}/\delta^{15}\text{N}$ -Werten .....	19
3.4 Berechnungen .....	21
3.4.1 Integration von Fixierungsraten .....	21
3.4.2 Deformationsradius .....	22
<b>4. Ergebnisse</b> .....	23
4.1. Ausfahrt VG7 (Juli 2004, Sommermonsun) .....	23
4.1.1 Hydrographie.....	23
4.1.2 Nährstoffe, Chlorophyll und O <sub>2</sub> .....	26
4.1.3 N <sub>2</sub> -Fixierung und Primärproduktion .....	30
4.1.4 $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat .....	33
4.2 Ausfahrt VG8 (März 2005, Wintermonsun) .....	34
4.2.1 Hydrographie.....	34
4.2.2 Nährstoffe, Chlorophyll und O <sub>2</sub> .....	37
4.2.3 N <sub>2</sub> -Fixierung und Primärproduktion .....	41
<b>5. Diskussion</b> .....	43
5.1 Kritische Betrachtung der <sup>15</sup> N <sub>2</sub> -Tracereexperimente .....	43
5.2 Bisherige Studien zu N <sub>2</sub> -Fixierung im SCM.....	46
5.3 Steuerfaktoren der N <sub>2</sub> -Fixierung im Auftriebsgebiet vor Vietnam .....	48
5.4 Bedeutung der N <sub>2</sub> -Fixierung im regionalen Stickstoffkreislauf.....	58
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	66
<b>7. Literaturverzeichnis</b> .....	68

## 1. Abkürzungen

DIN	Dissolved, inorganic nitrogen
DIP	Dissolved Inorganic Phosphorus
DON	Dissolved, organic nitrogen
DOP	Dissolved Organic Phosphorus
N <sub>2</sub> -Fixierung	Stickstofffixierung
POM	Particulate organic matter
SCM	Südchinesisches Meer

## 2. Einleitung

Pro Jahr assimiliert das marine Phytoplankton annähernd soviel Kohlenstoff ( $50 \cdot 10^{15}$  g C/y) wie die mehrere hundertfach größere Gesamtbio­masse der terrestrischen Vegetation (Carlson et al. 2001). Die Frage, welches Element die marine Primärproduktion limitiert, war zunächst nicht eindeutig zu beantworten. Redfield (1958) erkannte, dass sich Konzentrationen der gelösten Nährstoffe  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{PO}_4^{3-}$  im Meerwasser mit einem atomaren Verhältnis von C:N:P=105:15:1 verändern, welches weitgehend der durchschnittlichen Zusammensetzung von planktischer Biomasse entspricht (C:N:P=106:16:1). Er schloss daraus, dass das Atomverhältnis der gelösten, anorganischen Nährstoffe hauptsächlich durch den aeroben Abbau von Plankton bestimmt sei, welches diese Nährstoffe für die Primärproduktion durchschnittlich im genannten Verhältnis benötigt. Aufgrund der Tatsache, dass diese Nährstoffe im Meerwasser mit einem C:N:P-Verhältnis von ca. 1000:15:1 vorliegen, folgerte er, dass vor allem Phosphat, welches hauptsächlich über Flüsse eingetragen wird und schwerlöslich ist, die Primärproduktion im Meer auf langen Zeitskalen limitieren müsste. Er spekulierte, dass das N:P-Verhältnis gelöster Nährstoffe durch die Aktivität  $\text{N}_2$ -fixierender Organismen gemäß den Bedürfnissen des Phytoplanktons eingestellt sein sollte:

*“When living in an environment containing a deficiency of nitrate relative to phosphate, the growth and assimilation of the nitrogen fixing organisms might tend continually to bring the proportions of nitrogen and phosphorus nearer to that characteristic of their own substance ... nitrogen fixation is so active that there is no difficulty in assuming that it might serve in adjusting the phosphorus nitrogen ratio in the sea”* Redfield, A.C., 1958.

Im Zuge der weiteren Erforschung der marinen Produktivität häuften sich aber die Indizien dafür, dass die Primärproduktion in den meisten Meeresgebieten durch Verfügbarkeit von Stickstoff begrenzt wird (Smith 1984; Codispoti 1989; Falkowski 1997). Anschaulich zeigt eine Zusammenstellung von Nährstoffmessungen aus 60 Jahren Meeresforschung, die 681 381 Einzelmessungen aus den verschiedensten Meeresgebieten beinhaltet, dass im Bereich der niedrigsten Nährstoffkonzentrationen,

wie sie für die euphotische Zone typisch sind, überwiegend niedrige N:P-Verhältnisse (<16) bzw. überschüssiges Phosphat vorgefunden wurden (Tyrell und Law 1997). In der gleichen Arbeit wird außerdem bestätigt, dass das durchschnittliche N:P-Verhältnis im Meer bei ca. 15 liegt (14,6), und somit im Verhältnis zu den Bedürfnissen photoautotropher Organismen (N:P=16) mit Phosphat angereichert ist. Aus diesen und ähnlichen Befunden wurde geschlussfolgert, dass die Stickstoffentbindungsprozesse wie Denitrifikation und Anammox die Summe der N-Quellen überwiegen müsste (Falkowski 1997).

Aufgrund der Tatsache, dass die Zufuhr von Stickstoff in die euphotische Zone die maximal mögliche Produktivität bestimmen kann, definierten Dugdale und Goering (1967) zwei Kategorien von Primärproduktion, die „neue“ und die „regenerierte“ Produktion. Ammoniumaufnahme kennzeichnet die regenerierte Produktion, weil es die Stickstoffform ist, die innerhalb der euphotischen Zone im Zuge von trophischem Transfer, Stoffwechsel und anschließender Exkretion anfällt. „Neue Produktion“ nannten sie die Produktion, die auf neu eingetragenem Stickstoff basiert. Dazu gehört Nitrat aus Flüssen, Auftrieb oder Niederschlag, aber auch der Stickstoff, der durch die Aktivität N<sub>2</sub>-fixierender Organismen („Diazotrophe“) gebunden und nach Remineralisation für andere Algen verfügbar wird.

Als wichtigste Quelle für „neuen“ Stickstoff galt zunächst Nitrat, welches durch Eddiediffusion oder Auftrieb in die euphotische Zone gelangt (Altabet 1988). In anderen Studien wurde jedoch gezeigt, dass der Diffusionsfluss von Nitrat aus dem Wasser unterhalb der Thermokline in die euphotische Zone nicht ausreicht, um den berechneten Stickstoffbedarf der gemessenen Primärproduktionsraten zu decken (Lewis et al. 1986; Planas et al. 1999). Die Ergebnisse vieler biologischer und geochemischer Studien deuten darauf hin, dass N<sub>2</sub>-Fixierung diese „Lücke“ füllen könnte und entsprechend auf globalen Skalen eine der Hauptquellen für neuen Stickstoff darstellt (Capone et al. 1997; Gruber und Sarmiento 1997; Karl et al. 2002; Zehr und Ward 2002; Hansell et al. 2004; LaRoche und Breitbarth 2005):

Koloniebildende Cyanobakterien der Gattung *Trichodesmium* wurden wiederholt als wichtigste N<sub>2</sub>-Fixierer der Meere bezeichnet (Capone et al. 1997; LaRoche und Breitbarth 2005). Diese Annahme basiert auf den Nachweisen hoher Abundanzen und N<sub>2</sub>-Fixierungsraten dieser Organismen in nahezu allen tropisch-subtropischen Regionen der Meere (Capone et al. 1997; Capone et al. 2005). Weiterhin kommen dort Cyanobakterien vor (*Richelia intracellularis*), die als Symbionten in Diatomeen

den gesamten Stickstoffbedarf ihrer Wirte decken und große Blüten bilden können (Carpenter et al. 1999; Zehr und Ward 2002). Zehr et al. (2001) wiesen im subtropischen und tropischen Pazifik N<sub>2</sub>-fixierende Einzeller aus der Größenklasse des Pico- und Nanoplanktons nach. Die N<sub>2</sub>-Fixierungsraten solcher Cyanobakterien und Proteobakterien waren vergleichbar mit denen von *Trichodesmium* oder *Rhizosolenia*, bzw. sogar höher (Montoya et al. 2004).

Außer durch direkte Ratenmessungen kann fixierter Stickstoff aufgrund seiner natürlichen, stabilen Isotope von anderen Stickstoffquellen unterschieden und quantifiziert werden. Isotope sind Atome eines Elements, die sich durch die Anzahl von Neutronen im Kern unterscheiden und dementsprechend unterschiedliche Massen sowie unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften besitzen. Die Grundlagen zu Isotopenchemie und Fraktionierungsprozessen sind in der Arbeit von Mariotti et al. (1981) zusammengefasst worden. Stickstoff liegt in der Atmosphäre zu 99,63% als <sup>14</sup>N vor, und zu 0,37% als schweres <sup>15</sup>N. Als Ausdrucksweise für die Isotopenabundanz dient der δ-Wert, der das Verhältnis von schwerem zu leichtem Isotop in einer Probe relativ zum gleichen Verhältnis in einer Standardsubstanz angibt (Coplen et al. 2002). Für Stickstoffmessungen ist atmosphärisches N<sub>2</sub> dieser Standard:

$$\delta^{15}\text{N} (\text{‰}) = \left[ \frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{Probe}}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{Atmosphäre}}} - 1 \right] * 1000$$

In Meerwasser gelöstes N<sub>2</sub> trägt δ<sup>15</sup>N-Werte von 0‰, Nitrat aus Tiefenwasser Werte von 4,5-5‰ (Liu und Kaplan 1989; Liu et al. 1996; Sigman et al. 2000; Montoya et al. 2002). Wenn N<sub>2</sub> in partikulärem Stickstoff gebunden und darauf folgend unterhalb der euphotischen Zone vollständig remineralisiert und nitrifiziert wird, findet man dort eine Mischung aus Tiefennitrat und „diazotrophem“ Nitrat, wodurch der δ<sup>15</sup>N-Wert des Nitrats insgesamt erniedrigt wird. Dadurch können die relativen Anteile fixierten Stickstoffs aus den δ<sup>15</sup>N-Werten berechnet werden (Liu et al. 1996).

Auch die N:P-Verhältnisse von Nitrat und Phosphat in der Remineralisationszone lassen Schlussfolgerungen über diazotroph eingetragenen Stickstoff zu. In der Biomasse von N<sub>2</sub>-Fixierern können abweichend vom „Redfield-Verhältnis“ N:P-Werte von bis zu 125 gefunden werden, wodurch sich die N:P-Verhältnisse der gelösten Nährstoffe nach Remineralisation solcher Zellen erhöhen (Karl et al. 1992). Diese Abweichungen vom Redfield-Verhältnis werden durch den Parameter DIN<sub>x</sub>s

(excess dissolved inorganic nitrogen) beschrieben (Hansell et al. 2004). Er ist definiert als

$$\text{DIN}_{\text{xs}} = [\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-] - 16 * [\text{PO}_4^{3-}]$$

Betrachtet man  $\text{DIN}_{\text{xs}}$ -Werte unterhalb der Thermokline, so zeigen positive Werte die Anwesenheit von kürzlich fixiertem Stickstoff an, negative Werte können als N-Verlust durch Denitrifizierung interpretiert werden. Gruber und Sarmiento (1997) benutzen einen leicht modifizierten Parameter  $[\text{N}^* = (\text{N} - 16\text{P} + 2,9) * 0,87]$ , um im Gesamtozean Gebiete zu identifizieren, die als Quelle bzw. als Senke für Stickstoff dienen. Aus der Verteilung der  $\text{N}^*$ -Werte berechneten sie u. a.  $\text{N}_2$ -Fixierungsraten für den Nordatlantik ( $28 * 10^{12} \text{g N/y}$ ), sowie für den Gesamtozean ( $110 * 10^{12} \text{g N/y}$ ).

Solche Angaben sind jedoch mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Die von Gruber und Sarmiento berechnete globale Rate von  $110 * 10^{12} \text{g N/y}$  würden 47,5% der jährlichen Gesamtzufuhr an Stickstoff in den Ozean ausmachen (LaRoche und Breitbarth 2005). Hansell et al. (2004) berechneten  $\text{DIN}_{\text{xs}}$ -Werte basierend auf einem anderen Nährstoffdatensatz und gaben für den Nordatlantik eine  $\text{N}_2$ -Fixierungsrate von  $4,34 * 10^{12} \text{g N/y}$  an. Das sind nur 15% der von Gruber und Sarmiento (1997) für das gleiche Meeresgebiet angegebenen Rate.

Fehlinterpretationen durch räumlich/zeitliche Extrapolation direkt gemessener  $\text{N}_2$ -Fixierungsraten sind möglich, wenn beispielsweise in *Trichodesmium*-Blüten gemessen wird, die ungleich verteilt sind. Deshalb ist es sinnvoll,  $\text{N}_2$ -Fixierungsraten mit Parametern wie  $\text{DIN}_{\text{xs}}$  oder Isotopenabundanzen zu vergleichen, die den Eintrag von fixiertem Stickstoff über längere Zeiträume reflektieren.

Es ist nicht vollständig verstanden, welche abiotischen Faktoren Abundanz und Aktivität der verschiedenen Arten diazotropher Planktonorganismen bestimmen. Allen  $\text{N}_2$ -Fixierern ist gemein, dass sie  $\text{N}_2$  mittels des besonders eisenhaltigen Enzyms Nitrogenase zu Ammonium reduzieren und in Biomasse einbauen. Deshalb scheinen Eisen- sowie Phosphatverfügbarkeit für die Verteilung von  $\text{N}_2$ -Fixierern eine wichtige Rolle zu spielen (Sanudo-Wilhelmy et al. 2001; Zehr und Ward 2002; Mills et al. 2004; Voss et al. 2004). In vielen Meeresregionen wurde die  $\text{N}_2$ -Fixierung mit den heute verfügbaren Methoden noch nicht gemessen, und für solche Gebiete ist unbekannt, welche abiotischen Faktoren steuernd wirken. Zu diesen Gebieten zählt auch das südchinesische Meer (SCM). Die geographische Lage des

SCM sowie die dort auffindbaren abiotischen Bedingungen (Oberflächentemperaturen zwischen 25-30°C, stratifizierte Wassersäule, eisenreiche Staubfrachten aus der Wüste Gobi) wurden als vorteilhaft für N<sub>2</sub>-Fixierung beschrieben (Chen et al. 2003; Wu et al. 2003; Chen et al. 2004). Im Rahmen des deutsch-vietnamesischen Projektes „Pelagic processes and biogeochemical fluxes in the South China Sea off southern central Vietnam“ wurde der Stickstoffhaushalt des Auftriebsgebietes vor der Küste Vietnams untersucht.

In diesem Gebiet induziert der Südwestmonsun zwischen Mai und September Küstenauftrieb, dessen Intensität abhängig von Stärke und Persistenz der Winde variieren kann (Liu et al. 2002; Dippner et al. 2004). „Neuer“ Stickstoff gelangt so küstennah in Form von Nitrat in die euphotische Zone und verursacht Phytoplanktonblüten. Daten von der ersten Ausfahrt im Rahmen des Projektes (Juli 2003) zeigen den Auftrieb in relativ schwacher Ausprägung. Küstennah erhöhte Nitratkonzentrationen um 5 µmol/l fanden sich erst an der Basis der euphotischen Zone in 40m Tiefe. Maximale Chlorophyllkonzentrationen um 1 µg/l wurden vereinzelt zwischen 20-40m auf küstennahen Stationen gemessen.

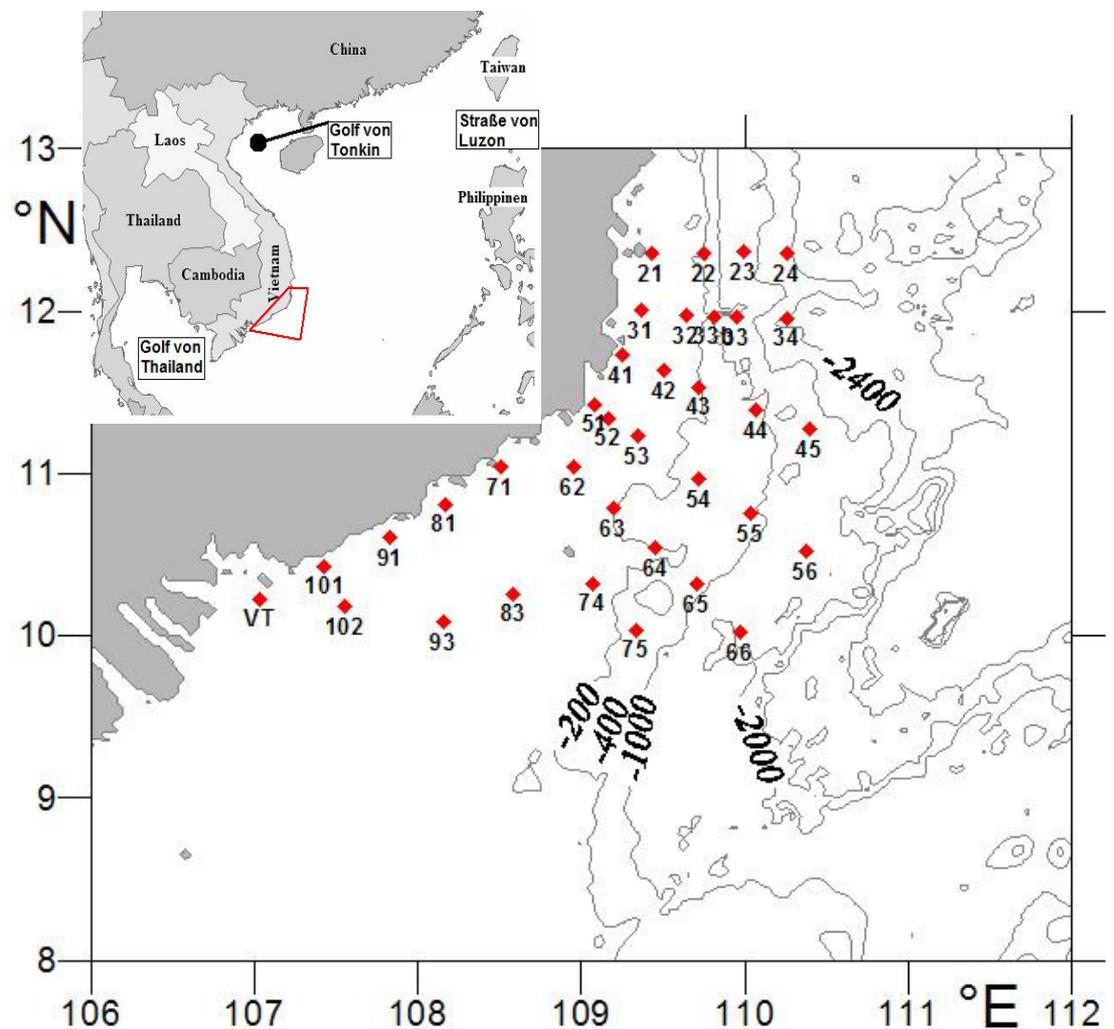
Als weitere Quelle für neuen Stickstoff kommt der Ausfluss des Mekong in Frage, dessen Wassermassen im Sommer in den Bereich des Untersuchungsgebietes eingemischt werden (Dippner et al. 2004). Nitratkonzentrationen vor der Mündung können bis zu 20 µmol/l betragen (Nguyen 1998).

Im Rahmen dieser Diplomarbeit interessierte die Fragestellung, wie sich N<sub>2</sub>-Fixierung als weitere Quelle für neuen Stickstoff in dieses Szenario einordnet. Weiterhin sollte geklärt werden, wie sich Südwest- und Nordostmonsunzeit bezüglich N<sub>2</sub>-Fixierung unterscheiden, und welche abiotischen Faktoren die N<sub>2</sub>-Fixierung steuern. Dazu wurden im Juli 2004 (Südwestmonsun) sowie im März 2005 (Endphase Nordostmonsun) N<sub>2</sub>-Fixierungsraten in Inkubationsexperimenten mit einem <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Tracer bestimmt. Während der Auftriebssaison im Juli 2004 wurden zusätzlich Wasserproben aus verschiedenen Tiefen genommen, um den δ<sup>15</sup>N-Wert des darin enthaltenen Nitrats zu messen. Auf diese Weise sollten ergänzend zu den Ratenmessungen Daten gewonnen werden, die als „integrative“ Größe Auskunft über die relativen Anteile von fixiertem Stickstoff geben.

### 3. Material und Methoden

#### 3.1 Untersuchungsgebiet

Das Untersuchungsgebiet liegt im südchinesischen Meer (SCM) vor der vietnamesischen Küste, zwischen ca.  $10^{\circ}$  -  $12,7^{\circ}$  N und  $107^{\circ}$  -  $110,5^{\circ}$  Ost (Abbildung 1). Einige Fakten zu der Geomorphologie, dem Wasserhaushalt sowie zum vorherrschenden Klima im Bereich des SCM sollen hier kurz betrachtet werden, weil sich aus ihnen bedeutsame abiotische Rahmenbedingungen für das Untersuchungsgebiet sowie die Saisonalität des Auftriebs vor der vietnamesischen Küste ableiten lassen.



**Abbildung 1:** Die Probenahmestationen vor der vietnamesischen Küste. Die Stationen sind in Transekten zusammengefasst und entsprechend nummeriert (Transekt 2-10). Die Station vor Vung Tau ist mit „VT“ abgekürzt. Weiterhin sind verschiedene Tiefenlinien dargestellt (200-2400m).

Das SCM ist ein Nebenmeer des tropisch- subtropischen, westlichen Nordpazifiks und gilt als eines der größten Randmeere der Erde (Hu et al. 2000; Chen et al. 2004). Es erstreckt sich mit einer Fläche von  $3,5 * 10^6 \text{ km}^2$  vom Äquator bis  $23^\circ$  nördlicher Breite und von  $99^\circ$  bis  $121^\circ$  östlicher Länge. Das mehr als 5000m tiefe, nordöstlich gelegene Becken nimmt mit  $1,5 * 10^6 \text{ km}^2$  annähernd die Hälfte der Fläche ein (Fang et al. 1998). Die Straße von Luzon zwischen Luzon und Taiwan ist mit einer 1900m tief gelegenen Schwelle die Hauptverbindung des SCM zum westlichen Nordpazifik. Der überwiegende Teil des Beckens wird im Westen von den Schelfen der asiatischen Landmasse umschlossen, die speziell im Golf von Thailand und im Golf von Tonkin weniger als 100m tief liegen. Auf Abbildung 1 ist erkennbar, dass der Schelf im Bereich des Untersuchungsgebietes nach Norden hin zunehmend schmaler wird. Bei  $12^\circ$  nördlicher Breite liegt die 200m-Tiefenlinie, welche die Schelfkante kennzeichnet, nur ca. 35km von der Küste entfernt. Der sich anschließende Kontinentalhang fällt rasch auf über 2400m Tiefe ab. Die Probennahmestationen wurden in Transekten angeordnet, die jeweils von der Küste bis über den Kontinentalhang reichen. Dadurch sollte eine Erfassung der hydrologischen und biogeochemischen Parameter im Übergang zwischen neritischer und ozeanischer Provinz ermöglicht werden. Weitere Stationen (Vung Tau, 101, 102) lagen nahe der Mündung des Mekong, um auch den Flusseintrag beproben zu können.

Das SCM liegt in der ostasiatischen Monsunregion. Der Südwestmonsun von Juni bis September (durchschnittlichen Windgeschwindigkeit von 6m/s) sowie der stärkere Nordostmonsun von November bis März (durchschnittlich 9m/s) sind die Hauptantriebskräfte für die im Jahresgang wechselnden Oberflächenzirkulationen des SCM (Hu et al. 2000; Isobe und Namba 2001; Fang et al. 2002). Während des Wintermonsuns entsteht in der Oberflächenschicht des SCM ein zentraler, zyklonischer Wirbel (Isobe und Namba 2001), der entlang der vietnamesischen Küste einen südwärts gerichteten Randstrom erzeugt. Diese Bedingungen erklären, warum zu dieser Jahreszeit im Untersuchungsgebiet kein Auftrieb stattfindet (Hu et al. 2000).

In der Straße von Luzon kommt es zwischen Oktober und Februar zum bedeutendsten Wasseraustausch zwischen dem SCM und dem Pazifik im Jahresverlauf. Die oberen 300m des Kuroshiostroms fließen in westlicher Richtung entlang des Kontinentalhangs (Shaw und Chao 1994). Zwischen 1500 und 1900m dringt dichteres Wasser aus dem westphilippinischen Meer ein und bildet das Tiefenwasser des SCM, dessen Residenzzeit ca. 40-115 Jahre beträgt (Broecker et al. 1986; Gong et al. 1992). Während der Sommermonsunzeit findet man ein völlig anderes Zirkulationsmuster vor. Fang et al. (2002) werteten CTD-Daten (Conductivity, Temperature, Depth) und Strömungsmessungen von sechs Ausfahrten in das südliche SCM während des Zeitraums 1989-99 aus. Sie zeigen für den Sommer die Entstehung zweier in entgegen gesetzter Richtung rotierender Wirbel, eines antizyklonischen im südlichen Bereich und eines zyklonischen nördlich von diesem. Induziert wird deren Entstehung durch ein inhomogenes Windfeld des Südwestmonsuns, mit maximalen Windgeschwindigkeiten im Zentrum des Feldes und abnehmenden Windgeschwindigkeiten zur Peripherie hin (Dippner, pers. com.). Die Übergangszone zwischen den beiden Wirbeln korrespondiert mit der Lage einer ostwärts gerichteten Strömung zwischen 11° und 12° Nord, wodurch an der vietnamesischen Küste Auftrieb verursacht wird (Fang et al. 2002).

### 3.2 Arbeiten auf den Ausfahrten

#### 3.2.1 Messprogramm und Probenahmen

Die in der vorliegenden Arbeit ausgewerteten Probenahmen und Experimente fanden während zwei Ausfahrten mit dem vietnamesischen Forschungsschiff „RV Nghien Cuu Bien“ im Juli 2004 und im März 2005 statt. Einen Überblick über das jeweilige Messprogramm und die besuchten Stationen bietet Tabelle 1.

**Tabelle 1.** Termine und Messprogramme der Ausfahrten.

Jahreszeit	Zeitraum der Ausfahrten	Messprogramm (*selbst durchgeführte Arbeiten)	Beprobte Stationen
Sommer (Südwestmonsun induziert Auftrieb)	Juli 2004 (VG7=Vietnam-Germany 7)	-CTD, Fluorometer -Nährstoffe (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SiO <sub>4</sub> ) -Sauerstoff -Chl a*	Fahrtabschnitt 1: Transecte 6-2
	Fahrtabschnitt 1: 9.7.04-15.7.04  Fahrtabschnitt 2: 19.7.04-25.7.04	-Produktionsexperimente* (Gesamt-Primärproduktion und Stickstofffixierung), -Probenahme für die δ <sup>15</sup> N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Messung* -Filtration (POC/PON)	Fahrtabschnitt 2: Station 31, 41, 51, 71, 81, 91, 101, VT (Vung Tau), 102, 93, 83, 74-75; Transect 6
Frühling (Endphase des Nordostmonsuns, kein Auftrieb)	März 2005 (VG8) 4.3.05-13.3.05	CTD, Fluorometer -Nährstoffe (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SiO <sub>4</sub> ) - Sauerstoff - Chl a* -Produktionsexperimente* (Gesamt-Primärproduktion und Stickstofffixierung) -Filtration (POC/PON)	Station VT, 62, Transecte 5-2

Auf allen Stationen wurden mit Hilfe der CTD-Sonde (SeaBird Electronics inc.) Tiefenprofile des Salzgehaltes, der Temperatur sowie der *in vivo* Chlorophyllfluoreszenz gemessen (Seapoint Sensors, inc. Chlorophyll Fluorometer, Extinktion 470 nm, Emission 685 nm). Mit zwölf an der CTD-Sonde angebrachten Wasserschöpfern wurden aus Standardtiefen bis maximal 1000m und aus der Tiefe des Chlorophyllmaximums Wasserproben genommen.

Zur Gewinnung des organischen partikulären Materials (POM) erfolgte die Vakuumfiltration der Wasserproben bei 300mbar über vorgeglühte Whatman Glasfaser (GF)-Filter (4h bei 500°C, durchschnittliche Porenweite 0,8 µm, Durchmesser 2,5 cm). Anschließend wurden diese Filter mindestens 24h bei 60°C getrocknet und in Eppendorfgefäßen aufbewahrt, um später im Labor POC/PON-Gehalte (Particulate Organic Carbon/Nitrogen) und stabile C- und N-Isotope der organischen Partikel zu analysieren (siehe 3.3.2).

Auf der Ausfahrt VG7 (Juli 04) wurde Filtrat aus Tiefen mit hinreichend hohen Nitratkonzentrationen für die spätere Nitratextraktion (siehe 3.3.1) in 1l-Polyethylenflaschen abgefüllt und durch Zugabe 30%iger HCl bei einem pH-Wert von 1-2 konserviert.

### 3.2.2 Nährstoff- und O<sub>2</sub>-Bestimmung

Die Konzentrationsbestimmungen der Nährstoffe Nitrat/Nitrit, Phosphat, Silikat sowie des gelösten Sauerstoffs erfolgten nach Grasshoff (1983).

Für die **Nitrat/Nitrit**-Analyse werden Wasserproben durch Säulen geleitet, die mit verkupferten Cadmiumspänen gefüllt sind, um das NO<sub>3</sub><sup>-</sup> zu NO<sub>2</sub><sup>-</sup> zu reduzieren. Der Zusatz von Sulfanilsäureamid-hydrochlorid und N-(1-naphthyl)-ethylendiamin-dihydrochlorid führt zur Bildung einer der Nitritkonzentration proportionalen Menge von rotem Azofarbstoff. Die Konzentrationsbestimmung des Farbstoffs erfolgt photometrisch (Lovibond Einstrahlphotometer) bei 543 nm in 1 cm oder 5 cm Küvetten gegen doppelt destilliertes Wasser als Blindwert. Durch die gleichzeitige Messung nicht reduzierter Proben bestimmt man die Konzentration an NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, um dann aus beiden Werten die NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Konzentration errechnen zu können. Die Präzision dieser kolorimetrischen Methode liegt bei ±0,5 µmol/l. Konzentrationen bis zu ca. 40 µmol/l können sicher nachgewiesen werden.

Die  $\text{PO}_4^{3-}$  Ionen werden durch Zugabe von Molybdat als Heteropolymolybdänphosphorsäure gebunden. Diese Verbindung wird durch anschließende Zugabe von Ascorbinsäure zu Molybdänblau reduziert. Auch hier erfolgt die Konzentrationsbestimmung des Farbstoffes photometrisch (885nm gegen doppelt destilliertes Wasser). Die Messgenauigkeit liegt bei  $\pm 0,02 \mu\text{mol l}^{-1}$ . Für Konzentrationen bis zu  $3 \mu\text{mol l}^{-1}$  ist diese Methode geeignet.

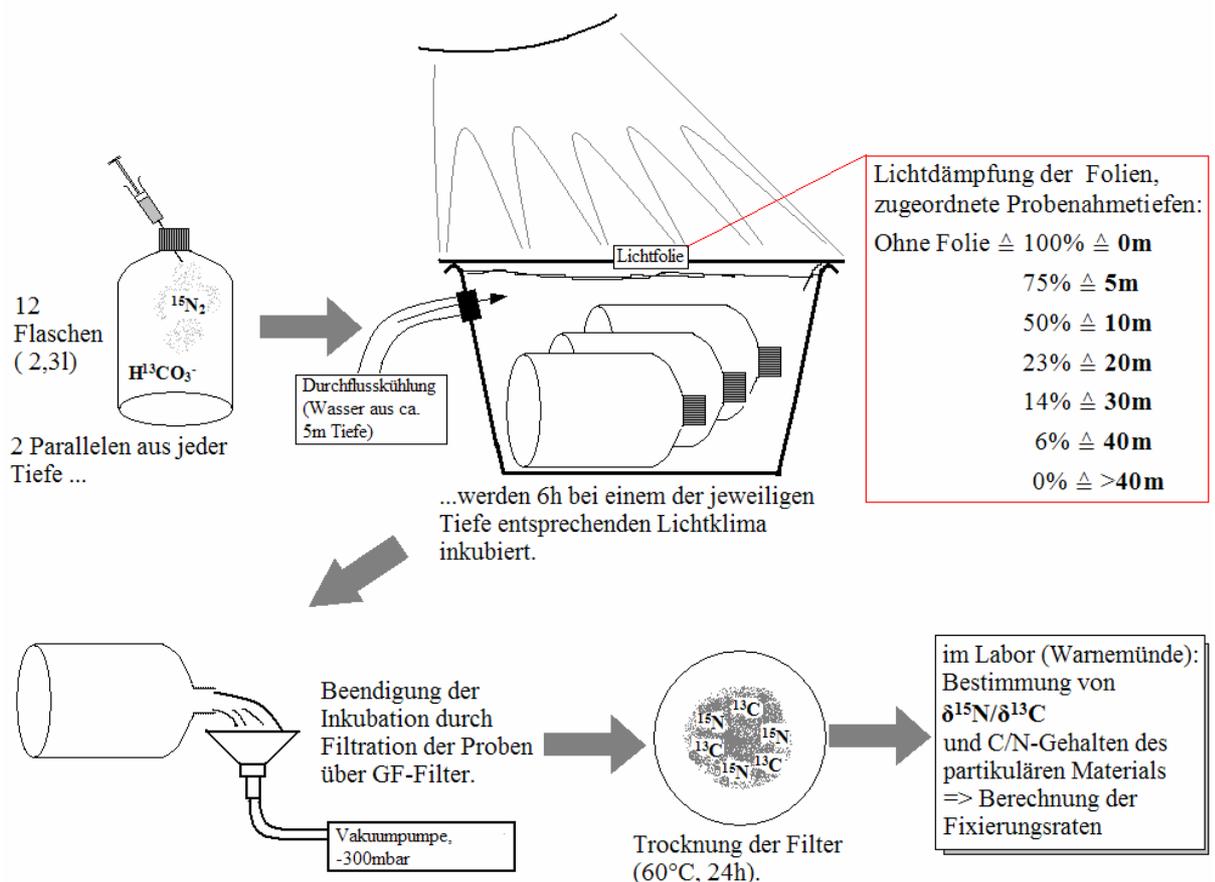
Die Konzentrationsbestimmung für gelöstes  $\text{O}_2$  basiert auf der Bindung des Sauerstoffs an Mangan-II-Hydroxid in stark alkalischem Milieu unter Luftabschluss. Dabei fällt Mangan-III-Hydroxid aus. Im nächsten Schritt wird die Probe angesäuert, wodurch die Mangan-III-Hydroxidionen freigesetzt werden und eine dem Sauerstoffgehalt der Wasserprobe äquivalente Menge Jodid zu elementarem Jod oxidieren. Die Titration des Jods mit Thiosulfatlösung erfolgte auf den Ausfahrten automatisiert mit Hilfe eines Dissolved Oxygen Analyzers (SiS GmbH Kiel).

### 3.2.3 Chlorophyllbestimmung

Der Nachweis von Chlorophyll und Phaeopigmenten erfolgte mit der spektrophotometrischen Methode nach Jeffrey und Humphrey (1975). Definierte Volumina von Wasserproben werden über GF-Filter filtriert. Die Extraktion der Pigmente aus den herausgefilterten Zellen findet in 10ml 90%igem Aceton unter Kühlung für mindestens 12 h statt. Anschließend werden die Acetonproben filtriert und deren Absorption in 5 cm-Küvetten bei 630 nm (Chl a/b), 647 nm (Chl b), 663 nm (Chl a) und 750 nm (Trübungsblindwert) gegen 90%iges Aceton gemessen. Zur Bestimmung der Phaeopigmente wird die jeweilige Probe mit HCl versetzt (Säurekonzentration ca. 8 mmol/l) und die Messung bei 663 nm und 750 nm wiederholt. Die Absorptionswerte gehen in die Berechnung der einzelnen Pigmentkonzentrationen mit ein.

### 3.2.4 Tracerexperimente zur Bestimmung von N<sub>2</sub>-Fixierung und Primärproduktion

Das Ziel dieser Methode ist die möglichst präzise Bestimmung der Raten, mit denen phytoplanktische Organismen N<sub>2</sub> (diazotrophe Cyanobakterien) und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (gesamtes Phytoplankton) unter natürlichen Bedingungen aufnehmen und in ihre Biomasse einbauen (Montoya et al. 1996). Dazu bietet man dem Plankton der Wasserproben in Inkubationsexperimenten Substrate an, die durch einen hohen Anteil ihres schweren Isotops markiert sind. Für die Bestimmung der Stickstofffixierung ist dieser „tracer“ <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Gas (98% <sup>15</sup>N), für die der photosynthetischen Gesamtprimärproduktion ist es NaH<sup>13</sup>CO<sub>3</sub>-Lösung (99,9% <sup>13</sup>C). Die Berechnung der Aufnahmeraten basiert auf der während der Experimente erfolgten Anreicherung der Zellen mit schwerem Isotop. Sie wird als Maß für die assimilierte Menge N bzw. C benutzt (Montoya et al. 1996).



**Abbildung 2:** Schema des Ablaufs der Inkubationsexperimente

Die *in situ* Bedingungen werden durch den Aufbau der Inkubationsexperimente annähernd simuliert (Abbildung 2). Vor Sonnenaufgang werden dazu Wasserproben aus verschiedenen Tiefen (Wasserschöpfer-rosette) bzw. direkt von der Oberfläche (Pützproben) per Silikonschlauch in 2,3l Nalgene-Flaschen abgefüllt. Der Silikonschlauch sollte hierbei bis an den Boden der Flasche geführt und bei fließendem Wasser abgezogen werden. Dadurch wird die Entstehung von Luftblasen vermieden, welche zusätzlich atmosphärisches  $N_2$  einbringen und so die Konzentration des  $^{15}N_2$ -Tracers verringern würden. Nach dem Hinzupipettieren von 460  $\mu$ l 0,1 M  $NaH^{13}CO_3$ -Lösung beträgt die  $HCO_3^-$  Konzentration 20  $\mu$ mol/l, und die Probe ist zu ca. 10% mit dem schweren Kohlenstoffisotop angereichert. Der Zeitpunkt der 1. Tracerzugabe wird notiert. Daraufhin werden die Flaschen mit Hilfe eines Butyl-Teflonseptums und eines Schraubverschlusses luftblasenfrei verschlossen. Durch ein Loch an der Oberseite des Schraubverschlusses kann man nun mit einer gasdichten Spritze 2,3 ml  $^{15}N_2$  durch das Septum in die Flaschen spritzen, während man diese mit dem Verschluss nach unten hält. Dabei entweicht aus einer zweiten eingestochenen Kanüle der entstehende Überdruck in Form weniger Tropfen der Wasserprobe. Nachdem man auch den Zeitpunkt der 2. Tracerzugabe notiert hat, lagern die Flaschen während der darauf folgenden sechsständigen Inkubation auf Deck in Wannen, welche zur Kühlung ständig mit Seewasser durchspült werden (Ansaugpumpe des Schiffes). Das Sonnenlicht wird beim Durchgang durch die Wassersäule exponentiell abgeschwächt. Um diese Bedingungen zu simulieren, sind über die Wannen Folien gespannt, die eine den verschiedenen Tiefen entsprechende Lichtattenuation bewirken.

Durch die Filtration der Wasserproben über vorgeglühte GF-Filter (4h bei 500°C, 0,8  $\mu$ m Porenweite) werden die Inkubationen beendet. Das partikuläre Material wird mit ca. 2 ml gefiltertem Seewasser gespült, bevor die Filter bei 60°C mindestens 24h getrocknet und dann in Eppendorfgefäße verpackt werden. Die Messung von C/N-Gehalten und Isotopie sowie die Berechnung der Raten erfolgte im Labor in Warnemünde. Aus der Präzision der  $\delta^{15}N$ - und  $\delta^{13}C$ -Messungen der Tracerproben (siehe 3.3.2) ergibt sich für die berechneten Raten ein Fehler von 0,004 nmolN/l\*h bzw. 0,001  $\mu$ molC/l\*h. In Tabelle 2 sind alle Stationen aufgeführt, auf denen während der beiden Ausfahrten Inkubationsexperimente durchgeführt wurden. Dargestellt sind die Lichtintensitäten, bei denen die Wasserproben aus den entsprechenden Tiefen (siehe Zuordnung in Abbildung 2) inkubiert wurden.

**Tabelle 2:** Übersicht der Stationen, auf denen Inkubationsexperimente stattfanden.

\*Zusatz von  $0,5\mu\text{mol l}^{-1}$   $\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Lsg., um auf Phosphatlimitierung der N-Fixierung zu testen.

\*\* Überprüfung, ob auch bei 0% Licht N-Fixierung stattfindet

Datum	Stationsnummer	°Nord	°Ost	Inkubation bei %Lichtintensität (jeweils 2 Parallelen)	*2 weitere Parallelen mit Phosphatzusatz bei %Lichtintensität	**2 weitere Parallelen bei 0% Licht?
<b>Juli 04 (VG7)</b>						
09.07.04	62	11,04	108,95	100, 75, 23, 14, 6	100	X
10.07.04	65	10,32	109,71	100, 50, 23, 14, 6	X	X
11.07.04	55	10,75	110,04	100, 50, 23, 14, 6	X	Ja (aus 40m)
12.07.04	52	11,34	109,16	100, 50, 14, 6	100, 50	X
13.07.04	44	11,39	110,07	100, 50, 23, 14, 6	14	X
14.07.04	33	11,96	109,95	100, 50, 14, 6	100, 6	X
15.07.04	24	12,35	110,25	100, 50, 23, 14, 6	100	X
20.07.04	62	11,04	108,95	100, 75, 50, 14, 6	75	X
21.07.04	91	10,60	107,83	100, 75, 50, 23	100, 75	X
22.07.04	VT	10,23	107,03	100, 75, 50, 23	100, 75	X
23.07.04	83	10,26	108,59	100, 75, 50, 23, 6	100	X
23.07.04	66	10,02	109,97	Nachtinkubation	0	X
24.07.04	65	10,32	109,71	100, 75, 23, 14, 6	X	Ja (aus 70m)
25.07.04	62	11,04	108,95	100, 75, 50, 23, 6	100	X
<b>März 05 (VG8)</b>						
08.03.05	62	11,04	108,95	100, 75, 50, 14	100	Ja (aus 50m)
09.03.05	54	10,97	109,72	100, 23, 14, 6	100	Ja (aus 80m)
10.03.05	45	11,27	110,39	100, 23, 14, 6	100	X
11.03.05	41	11,73	109,25	100, 23, 14, 6	100	Ja (aus 60m)
12.03.05	31	12,01	109,37	100, 50, 23, 6	100	Ja (aus 60m)
12.03.05	32	11,97	109,64	100	100	X
13.03.05	24	12,35	110,25	100, 50, 23, 14, 6	100	X

### 3.3 Arbeiten im Labor

#### 3.3.1 Nitratextraktion

Das Ziel der Nitratdiffusionsmethode (Sigman et al. 1997) ist, aus den filtrierten und angesäuerten (pH1-2) Wasserproben Nitrat-Stickstoff zu extrahieren, um anschließend massenspektrometrisch dessen  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert bestimmen zu können. Im Gegensatz dazu soll vorhandenes Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) möglichst vollständig eliminiert werden. Die Hauptreaktion der Methode läuft bei  $65^\circ\text{C}$  und einem pH-Wert zwischen 9,7-11 ab. Sie umfasst die Umwandlung des Nitrats zu Ammoniak mittels Devardalegierung und die Diffusion des Ammoniaks auf einen angesäuerten, zwischen zwei Teflonmembranen isolierten GF-Filter.

Für die Reaktion sollten maximal 200 ml Probe mit einer Stoffmenge an  $\text{NO}_3^-$  zwischen  $1-7\mu\text{mol}$  eingesetzt werden, da die Reaktionsdauer des Diffusionsschrittes abhängig vom Probenvolumen ist. Die Stoffmenge an  $\text{NO}_3^-$ , welche auf den Filtern gebunden wird, sollte unter Berücksichtigung der anschließenden

massenspektrometrischen Messung zwischen 1-7 $\mu$ mol liegen. Aus diesen Gründen werden Proben mit zu niedrigen Nitratkonzentrationen zunächst durch Kochen eingeeengt. Dazu überführt man entsprechende Probenvolumina ( $\mu$ mol/Volumen zwischen 1 und 7) in Glaskolben und fügt 3g MgO, 10%ige NaOH und Siedesteine zu. Das MgO puffert den pH-Wert während der gesamten Inkubation. Die NaOH wird tropfenweise zugegeben, um den Wert bei 11 einzustellen. Die Kontrolle des pH-Wertes erfolgt mit einem pH-Meter (pH315i, WTW GmbH). Während des Kochens wird das schon vorhandenen Ammonium ausgetrieben. Wenn ca. 200 ml der Proben übrig sind, werden diese in die eigentlichen Reaktionsgefäße (dicht verschließbare Schottflaschen) überführt.

Für Proben mit hinreichend hohen  $\text{NO}_3^-$ -Konzentrationen ist ein Vorinkubationsschritt nötig, um auch aus ihnen  $\text{NH}_4^+$  zu entfernen. Die benötigten Probenvolumina werden unmittelbar in Reaktionsgefäße gegeben. Nach Zugabe von MgO und NaOH lagern die Flaschen fünf Tage bei 65°C im Trockenschrank. Die Wärme und das basische Milieu bedingen die Freisetzung von  $\text{NH}_4^+$ .

Im nächsten Arbeitsschritt erfolgt die Nitratreduktion. Jedem Reaktionsgefäß wird ein mit 30  $\mu$ l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerter GF-Filter zugegeben, der zwischen zwei Teflonmembranen eingeschlossen wurde. Dann werden 75 mg/100ml Devardalegierung (45% Al, 50% Cu, 5% Zn) zugegeben und das Reaktionsgefäß wird fest verschlossen. In der sofort eintretenden Reaktion wird  $\text{NO}_3^-$  gemäß der folgenden Reaktionsgleichung reduziert:



wobei Metallionen=  $\text{Al}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  oder  $\text{Zn}^{2+}$ .

Da der pH-Wert bei 11 eingestellt ist, liegt das Gleichgewicht der Reaktion



auf der Seite des Ammoniaks. Das  $\text{NH}_3$  diffundiert durch die Teflonmembran auf den sauren Filter, wobei es als  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gebunden wird. Die Nitratreduktion verläuft während fünf Tagen bei 65°C nahezu vollständig. Im Anschluss werden die Proben weitere 5 Tage bei 40°C in ein Schüttelwasserbad gegeben, um auch die vollständige

Diffusion des  $\text{NH}_3$  auf den Filter zu gewährleisten. Am Ende werden die „Teflonbriefchen“ mit 10%iger  $\text{HCl}$  und doppelt destilliertem Wasser gereinigt und 2 Tage in einem Exsikkator getrocknet. Die Filter werden zuletzt in säurefeste Silberschiffchen verpackt und sind dann bereit für die massenspektrometrische Analyse.

Zur Überprüfung der Gründlichkeit der Reaktion werden bei jeder Tagesserie zwei Standardparallelen ( $3 \mu\text{mol/Volumen}$ ) mitgekocht und inkubiert. Für jede Probe wird eine Wiederfundrate bestimmt, indem man den analysierten N-Gehalt der Probenfilter mit dem des eingesetzten Volumens vergleicht. Zwei weitere Blindwertparallelen (nur doppelt destilliertes Wasser) dienen zur Überprüfung, ob die verwendeten Materialien und Substanzen frei von stickstoffhaltigen Verunreinigungen sind.

### 3.3.2 Bestimmung von C/N-Gehalten und $\delta^{13}\text{C}/\delta^{15}\text{N}$ -Werten

Die getrockneten POM-Filter der Standardprobenahme (siehe 3.2.1) sowie jene der Tracerexperimente (siehe 3.2.4) müssen für die Messung im IRMS (isotope ratio mass spectrometer) zunächst von Karbonaten befreit werden. Die Karbonate besitzen mit durchschnittlich 0‰ einen viel höheren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert als das biogene Material mit durchschnittlich -25‰. Dadurch würden sowohl die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte als auch die C-Gehalte des POC verfälscht werden. Man legt die Filter 24h in einen Exsikkator über rauchende Salzsäure, wobei Karbonate zu  $\text{CaCl}_2(\text{s})$  und  $\text{CO}_2(\text{g})$  zersetzt werden. Danach werden die Filter nochmals getrocknet und in „Zinnschiffchen“ verpackt. Bei diesen Arbeiten ist darauf zu achten, dass das mit Tracersubstanzen behandelte Probenmaterial immer getrennt von den anderen Proben bearbeitet wird, um diese nicht mit angereichertem Stickstoff zu verunreinigen.

Die verpackten Filter werden zu Pellets gepresst und in den Autosampler des Elementaranalysers (Carlo Erba 1108) gelegt. Von hier aus fallen sie einzeln in eine Ofenkammer. Die Verbrennung erfolgt in der sog. „flash combustion“, bei der die vorherrschende Temperatur von  $1020^\circ\text{C}$  durch Zufuhr von  $\text{O}_2$  kurzzeitig auf bis zu  $1800^\circ\text{C}$  erhöht wird. Die Verbrennungsprodukte ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) werden in einem Heliumstrom („Trägergas“) durch den Reduktionsofen ( $650^\circ\text{C}$ ) geleitet, wobei alle C- und N-haltigen Gase in  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{N}_2$  umgewandelt werden. Die Gase strömen dann durch Magnesiumperchlorat („Wasserfalle“), bevor sie in einer nachgeschalteten Gaschromatographiesäule bei  $60^\circ\text{C}$  aufgetrennt werden. Ein kleiner Teil der aufgetrennten Gase  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  (nur ca. 1%) gelangt über ein Ventil in das Massenspektrometer (Finnigan Delta S), und zwar in der Reihenfolge, mit der sie die

Chromatographiesäule verlassen. In der Ionenquelle des Gerätes werden die Gasmoleküle ionisiert, beschleunigt und als Strahl fokussiert. Die Ionenströme passieren dann ein Magnetfeld, das die Ionen gemäß ihres Masse-zu -Ladungs-Verhältnisses auftrennt. Schließlich werden die Ionen auf Kollektoren detektiert, in elektrische Impulse umgewandelt und von einem Computer verrechnet. Sowohl die Quantifizierung der C- und N-Gehalte als auch die Messung der  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{15}\text{N}$ -Werte erfolgt auf diese Weise. Die Kalibrierung der Konzentrationsbestimmung erfolgt täglich mit dem organischen Standard Acetanilid ( $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ ), welcher exakt aus 10,36% N und 71,09% C besteht. Leere Zinn- bzw. Silberschiffchen werden als Blindwerte gemessen, und deren C- und N-Gehalte werden von denen der Proben subtrahiert.

Das Massenspektrometer misst das Verhältnis von schweren zu leichten Isotopen, da diese Verhältnismessung präziser ist als die Messung absoluter Isotopenabundanzen. Die Isotopenverhältnisse werden in den Probegasen und in Referenzgasen bestimmt. Die laborinternen Referenzgase werden regelmäßig mit ausgewählten Standardsubstanzen der International Atomic Energy Agency (IAEA) kalibriert. Im Isotopenlabor in Warnemünde sind dies für die Kohlenstoffmessungen USGS24 ( $\delta^{13}\text{C} = -15,99 \pm 0,11$ ) und NBS22 ( $\delta^{13}\text{C} = -29,74 \pm 0,12$ ), für die Stickstoffmessungen IAEA-N1 ( $\delta^{15}\text{N} = 0,43 \pm 0,07\text{‰}$ ) und IAEA-N2 ( $\delta^{15}\text{N} = 20,32 \pm 0,09\text{‰}$ ). Die IAEA-Substanzen sind selbst mit geeigneten Standardsubstanzen kalibriert, deren  $\delta$ -Werte per Konvention auf 0‰ festgelegt wurden. Der Standard für C-Messungen ist „Pee Dee Belemnite“, ein marines Kalksteinfossil (Craig 1953). Für Stickstoff ist es atmosphärisches  $\text{N}_2$  (Mariotti 1983). Erst durch diese gemeinsamen Standard-Bezugspunkte für Labore aus aller Welt werden Messwerte international vergleichbar gemacht.

Bei den täglichen Isotopenmessungen ist jede 5. Probe ein Peptonstandard, um die Messgenauigkeit des Gerätes zu prüfen. Das Pepton besitzt im Mittel einen  $\delta^{13}\text{C}$  Wert von  $-22,12\text{‰}$  und einen  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von  $5,75\text{‰}$ . Anhand der Abweichungen von diesen Werten wird ein Korrekturfaktor berechnet, mit dem die  $\delta$ -Werte der Proben korrigiert werden. Aus den Peptonmessungen errechnet sich eine mittlere Standardabweichung der  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von  $\pm 0,2\text{‰}$ .

### 3.4 Berechnungen

#### 3.4.1 Integration von Fixierungsraten

N<sub>2</sub>-Fixierung und Primärproduktion der verschiedenen Tiefenstufen werden als volumetrische Raten mit den Einheiten nmol N/l\*h bzw.  $\mu\text{mol C/l*h}$  berechnet (entspricht  $\mu\text{mol N/m}^3\text{*h}$  bzw.  $\text{mmol C/m}^3\text{*h}$ ). Die Integration über die Tiefe erfolgte nach der Trapezregel unter Berücksichtigung der einzelnen Tiefenstufen, aus denen die Wasserproben genommen wurden (Abbildung 3). Dabei geht man von der Annahme aus, dass die Raten zwischen zwei Messwerten linear abnehmen bzw. zunehmen.

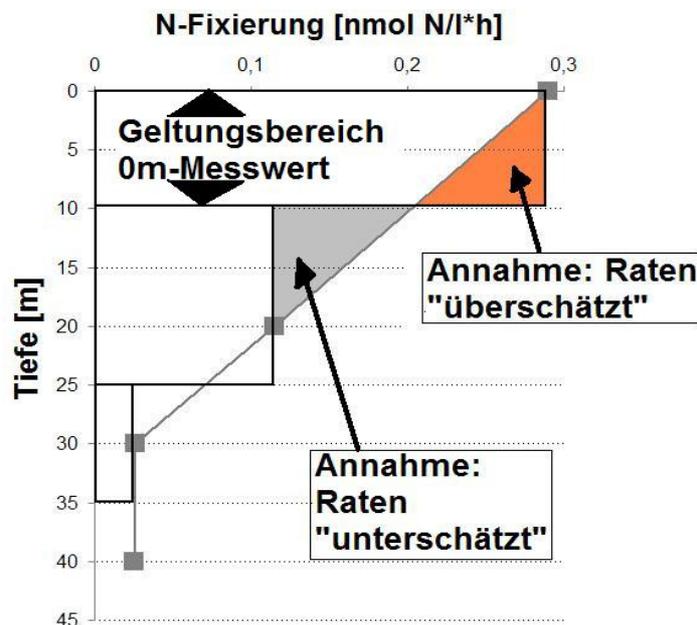


Abbildung 3: Schema des Prinzips „trapezoide Integration“

Die aus den tagsüber durchgeführten Experimenten hervorgehenden Raten der N<sub>2</sub>-Fixierung und Primärproduktion repräsentieren eine Inkubation von 6-7 Stunden zwischen Sonnenaufgang bis nach 12:00 Mittags. In einigen Fällen lief diese Zeitspanne versetzt von spätestens 9:00 bis spätestens 15:45. Studien zum Metabolismus von *Trichodesmium* spp. haben gezeigt, dass die Nitrogenaseaktivität einem täglichen Rhythmus folgt, mit höchsten Aktivitäten um die Mittagszeit (Capone et al. 1990; Mulholland und Capone 1999). Die Extrapolation der N<sub>2</sub>-Fixierungsraten auf 12h Lichtperiode beruht also auf der Annahme, dass durch die Inkubationszeit die Hauptaktivität von phototrophen Cyanobakterien erfasst werden konnte. Durch Multiplikation mit 12h erhält man die Einheiten  $\mu\text{mol N/m}^2\text{*d}$  und  $\text{mmol C/m}^2\text{*d}$ .

### 3.4.2 Deformationsradius

Der Deformationsradius  $R$  kann als Maß für die Ausdehnung der vom Küstenauftrieb beeinflussten Zone verstanden werden. Grundsätzlich beschreibt diese Größe das horizontale Ausmaß, auf dem die vertikal wirkende Komponente (Fallbeschleunigung  $g$ ) von der horizontal wirkenden Komponente (Corioliskraft) kompensiert wird:

$$R = (N^*H)/f$$

wobei

$N^2 = -g/\rho * \delta\rho/\delta z$  die Auftriebsfrequenz (buoyancy frequency) ist,

$H$  die Sprungschichttiefe, und

$f$  die Corioliskraft.

Die Tiefe der Durchmischung ist definiert als lokales Maximum in der buoyancy-Frequenz.

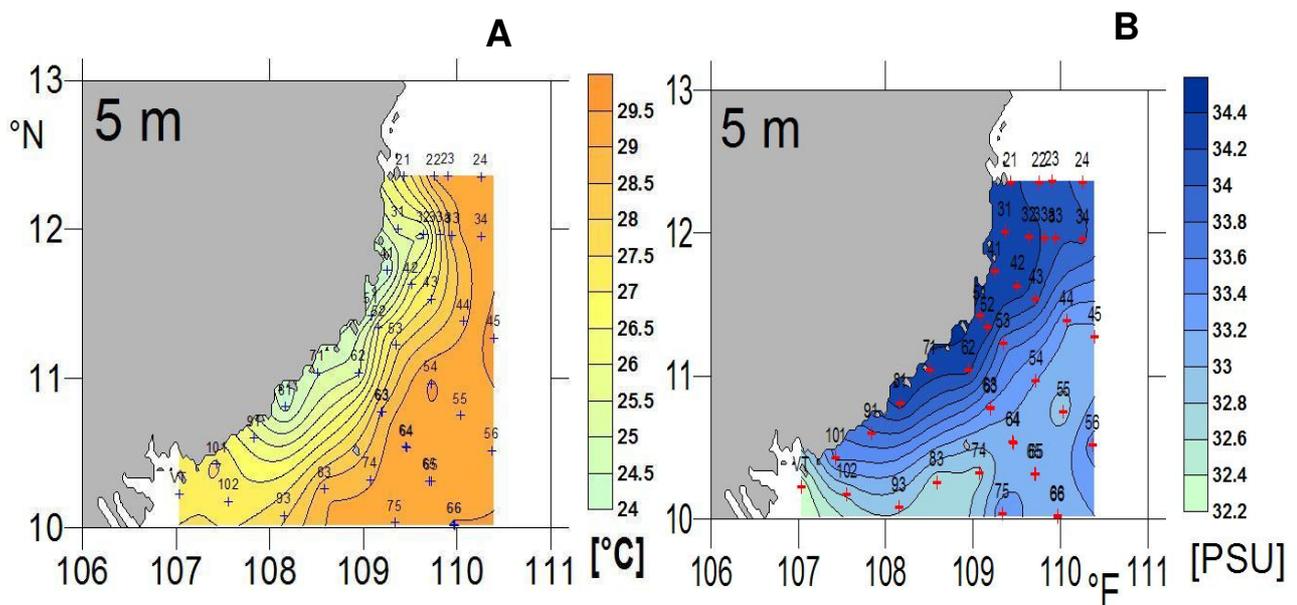
Für die genaue Beschreibung der Berechnungen sei hier auf Gill (1982) verwiesen.

## 4. Ergebnisse

### 4.1. Ausfahrt VG7 (Juli 2004, Sommermonsun)

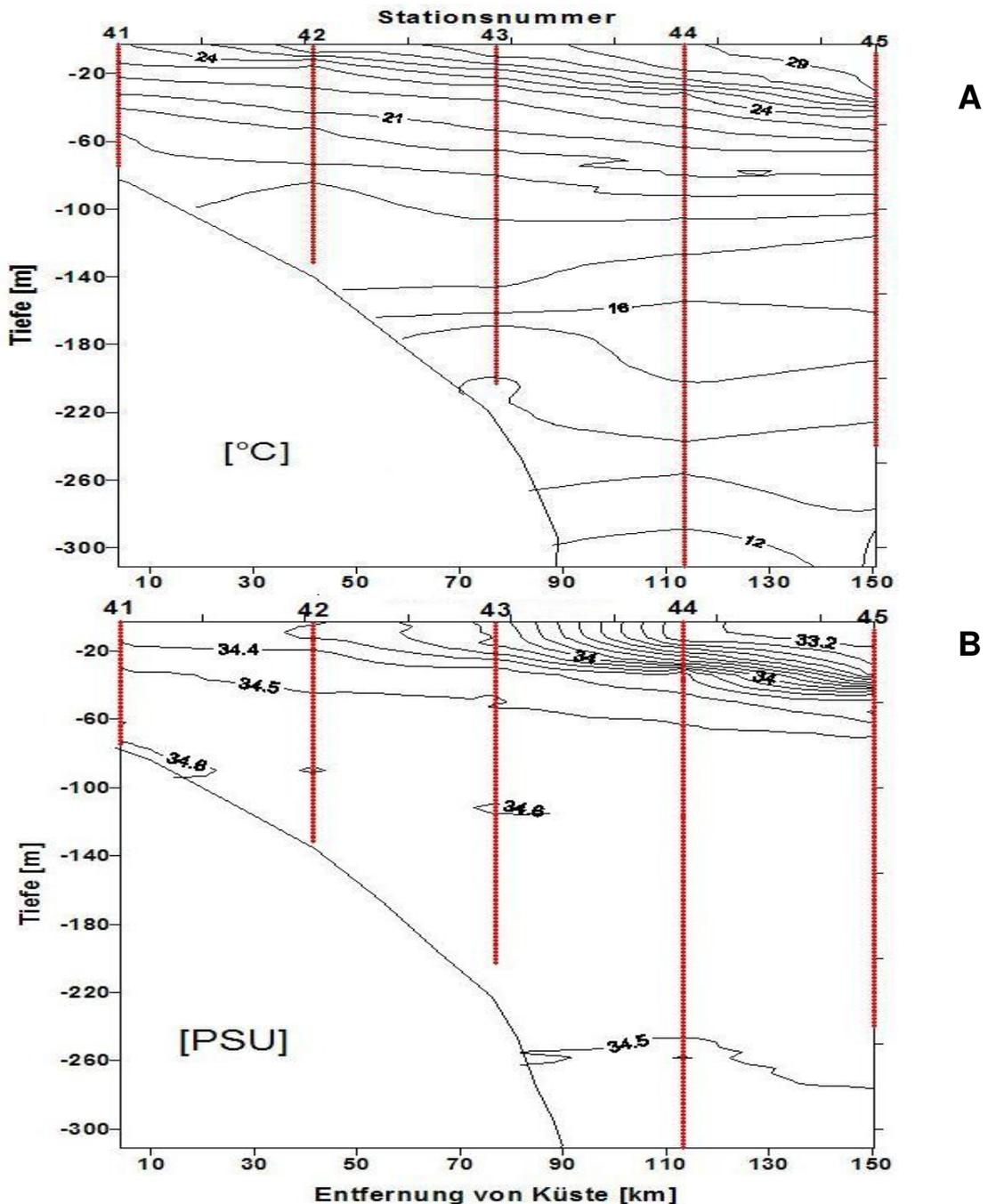
#### 4.1.1 Hydrographie

Im Juli 2004 war durch den Südwestmonsun induzierter Auftrieb an der Horizontalverteilung von Temperatur und Salinität (Abbildung 4) sowie der Vertikalverteilung dieser Parameter in den Transekten erkennbar (Abbildung 5). Durch das zur Küste hin aufsteigende Wasser aus größeren Tiefen ergab sich ein Temperatur- und Salzgradient zwischen Küstenstationen und küstenfernen Stationen. Beispielsweise lieferte der Vergleich von Station 41 (24,0°C in 5m Tiefe am 12.7.04) mit Station 45 (29,7°C am 13.7.04) einen Unterschied von 5,7°C. Die Entfernung zwischen diesen beiden Stationen beträgt ca. 146 km. Für die Darstellung in Abbildung 4 wurden Werte aus beiden Fahrtabschnitten kombiniert. Von Stationen, die im Verlauf der Ausfahrt mehrmals beprobt wurden, finden nur die Werte des 2. Fahrtabschnittes Verwendung. Eine synoptische Betrachtung aller Werte der Ausfahrt ist durch das insgesamt sehr ähnliche Verteilungsmuster der Parameter Temperatur und Salinität auf beiden Fahrtabschnitten gerechtfertigt.



**Abbildung 4:** Horizontalverteilung von (A) Temperatur und (B) Salinität in 5m Tiefe im Juli 2004.

Die Horizontalverteilung der in 5m Tiefe gemessenen Salinitäten (Abbildung 4B) zeigt analog zu den Temperaturen höhere Salzgehalte nahe der Küste im Vergleich zu den küstenfernen Stationen. Zusätzlich wird aber deutlich, dass die niedrigsten Salzgehalte zwischen 32,2 und 33 PSU im südlichen Teil des Gebietes im Bereich der Stationen VT, 93, 83 und 74, nahe dem Mekongdelta gemessen wurden. Hier wurden offensichtlich Wassermassen beprobt, denen sich Mekongwasser beigemischt hat.

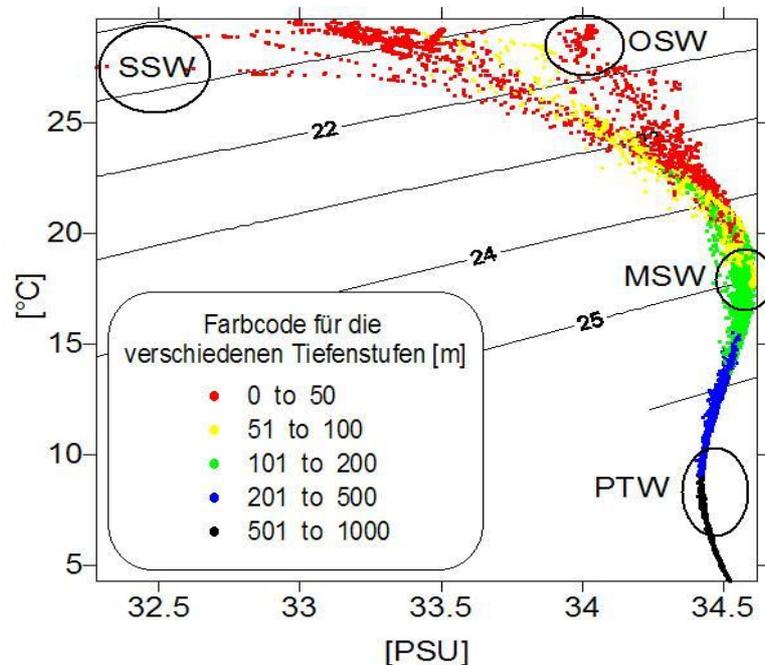


**Abbildung 5:** Transekt 4 im Juli 2004. (A) Vertikalverteilung der Temperatur. (B) Vertikalverteilung der Salinität. Die senkrechten, roten Linien deuten einzelne Messpunkte der CTD-Sonde an (Messabstand ca. 1m).

Die „Flussfahne“ wird von den aus Südwest wehenden Monsunwinden nach Nordosten getrieben. Die Vertikalverteilung von Temperatur und Salinität ist in Abbildung 5 exemplarisch für das Transekt 4 dargestellt. Sie zeigt einen zur Küste hin leicht ansteigenden Verlauf der Isoplethen. Ein ähnliches Verteilungsmuster fand sich auch in den Transekten 2, 3, 5, und 6, wobei es in den Transekten 4, 5 und vor allem 6 am deutlichsten ausgeprägt war. Die Temperaturen lagen in 100m Tiefe bei 18°C, in 300m Tiefe bei 12°C.

Das T/S-Diagramm in Abbildung 6 zeigt die im Juli 2004 beprobten Wassermassen, welche von Rojana-Anawat (2000) und Dippner et al. (submitted) benannt wurden. Die SSW-Wassermasse ist durch die niedrigsten Salzgehalte charakterisiert, da ihr Mekongwasser beigemischt ist. Sie wurde hauptsächlich während des 2. Fahrtabschnittes im südlichen Teil des Untersuchungsgebietes beprobt. Die küstennah an der Oberfläche gemessenen Temperaturen und Salinitäten des auftreibenden Wassers entsprechen einer Mischung zwischen OSW und MSW, könnten also wahrscheinlich einer Tiefe von 100-200m entstammen.

Die berechneten Durchmischungstiefen für alle einzelnen Stationen sind im Anhang der Arbeit zusammengestellt. Der Deformationsradius als Maß für die Ausdehnung des Küstenauftriebs wurde auf **43km** bestimmt.



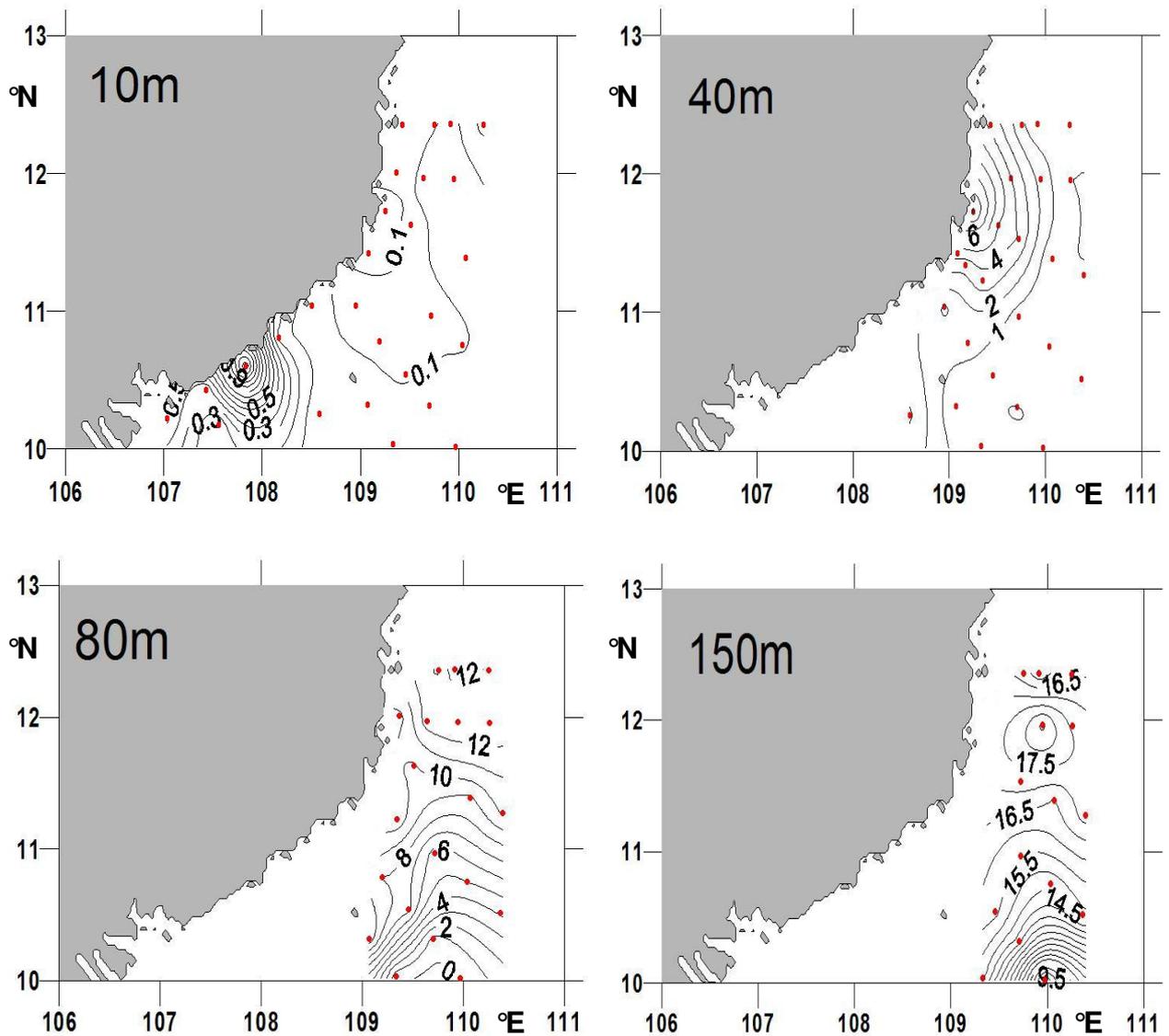
**Abbildung 6:** T/S-Diagramm der Ausfahrt VG7 im Juli 2004. Die Messwerte aus verschiedenen Tiefestufen sind farbig unterschieden. Weiterhin dargestellt sind die Isolinien der Dichte ( $\sigma_t = (S, T, P) - 1000$ ). **SSW**=Sundashelf-water; **OSW**=open sea water; **MSW**=maximum salinity water; **PTW**=permanent thermocline water (nach Dippner et al. submitted und Rojana-anawat, 2000)

#### 4.1.2 Nährstoffe, Chlorophyll und O<sub>2</sub>

Die Wertetabellen aller Nährstoff-, Chlorophyll- und Sauerstoffkonzentrationen der Ausfahrt finden sich im Anhang. Für die folgenden Abbildungen wurden von mehrfach beprobten Stationen wieder die zuletzt gemessenen Werte des 2. Fahrabschnittes verwendet. Sowohl die Nitrat- als auch die Phosphatkonzentrationen lagen im größten Teil des Gebietes in den oberen 20-30m der Wassersäule an der Nachweisgrenze. Abbildung 7 und 8 zeigen als Ausnahme dieses Befundes leicht höhere Konzentrationen von 1 µmol/l Nitrat bzw. 0,2 µmol/l Phosphat in 10m Tiefe auf den Stationen 91 und 81.

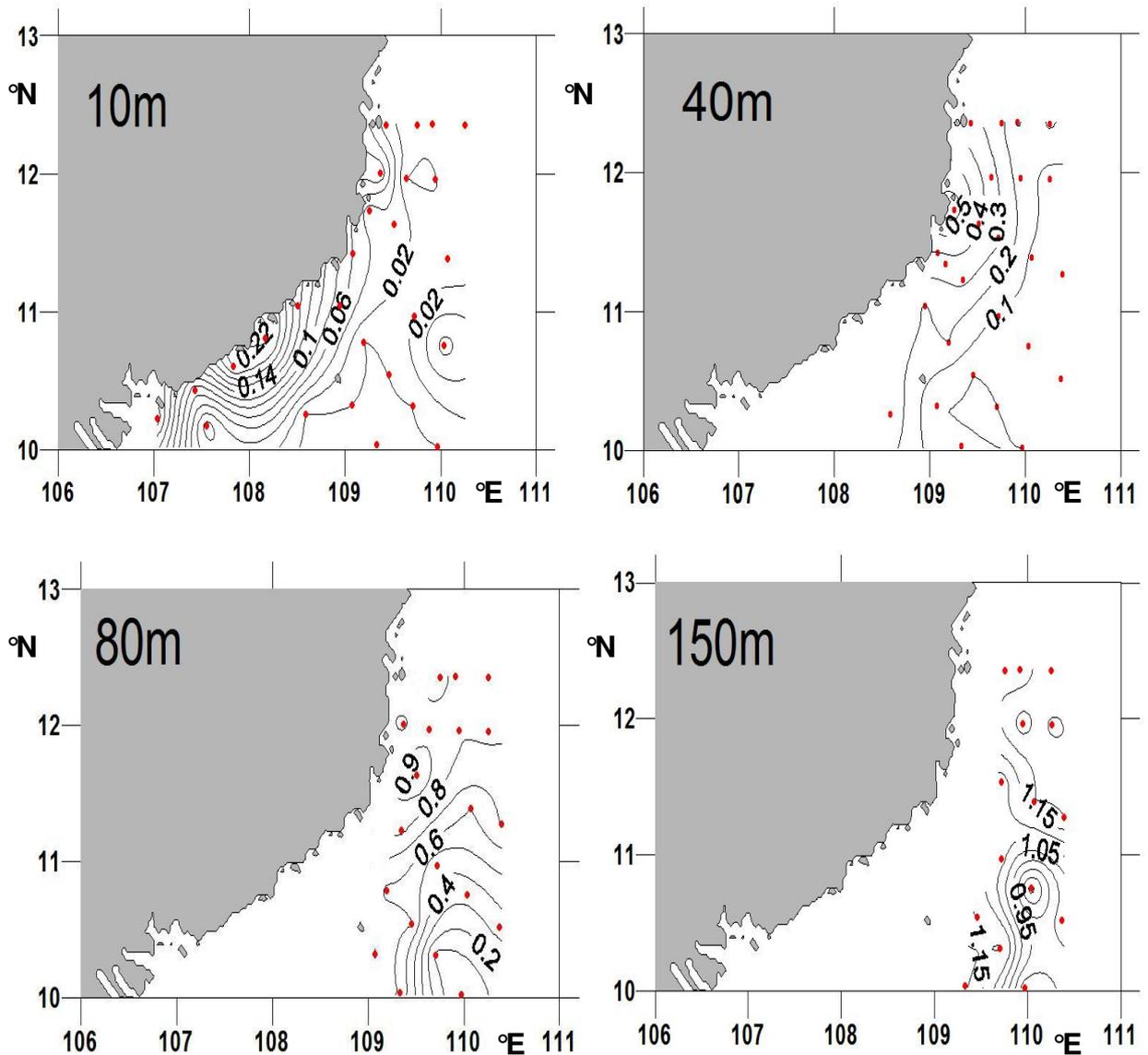
Die parallel zur Küste verlaufenden Isolinien in 40m Tiefe lassen erkennen, dass die Nährstoffkonzentrationen zur Küste hin ansteigen (Abbildung 7 und 8). Dieser Konzentrationsgradient fand sich auf allen Transekten. Besonders deutlich ausgeprägt war er im Transekt 4 in 40m, wo am 12.7.04 auf Station 41 9,2 µmol/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und 0,7 µmol/l PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> gemessen wurden, darauf am 13.7.04 auf Station 45 Werte unterhalb bzw. nahe der Nachweisgrenze (0,1 µmol/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 0,0 µmol/l PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>).

Die Nährstoffkonzentrationen in 80m und 150m zeigen ähnliche Gradienten, wobei festgehalten werden muss, dass die höchsten Konzentrationen in diesen Tiefen (bis 18,6 µmol/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und 1,3 µmol/l PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> in 150m auf Station 33) auf den Transekten 2 und 3 lagen, im Gegensatz zu den südlicher gelegenen Stationen. Die maximalen Konzentrationen lagen bei 22,7 µmol/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und 1,7 µmol/l PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (beide in 300m auf Station 24 am 15.7.04).



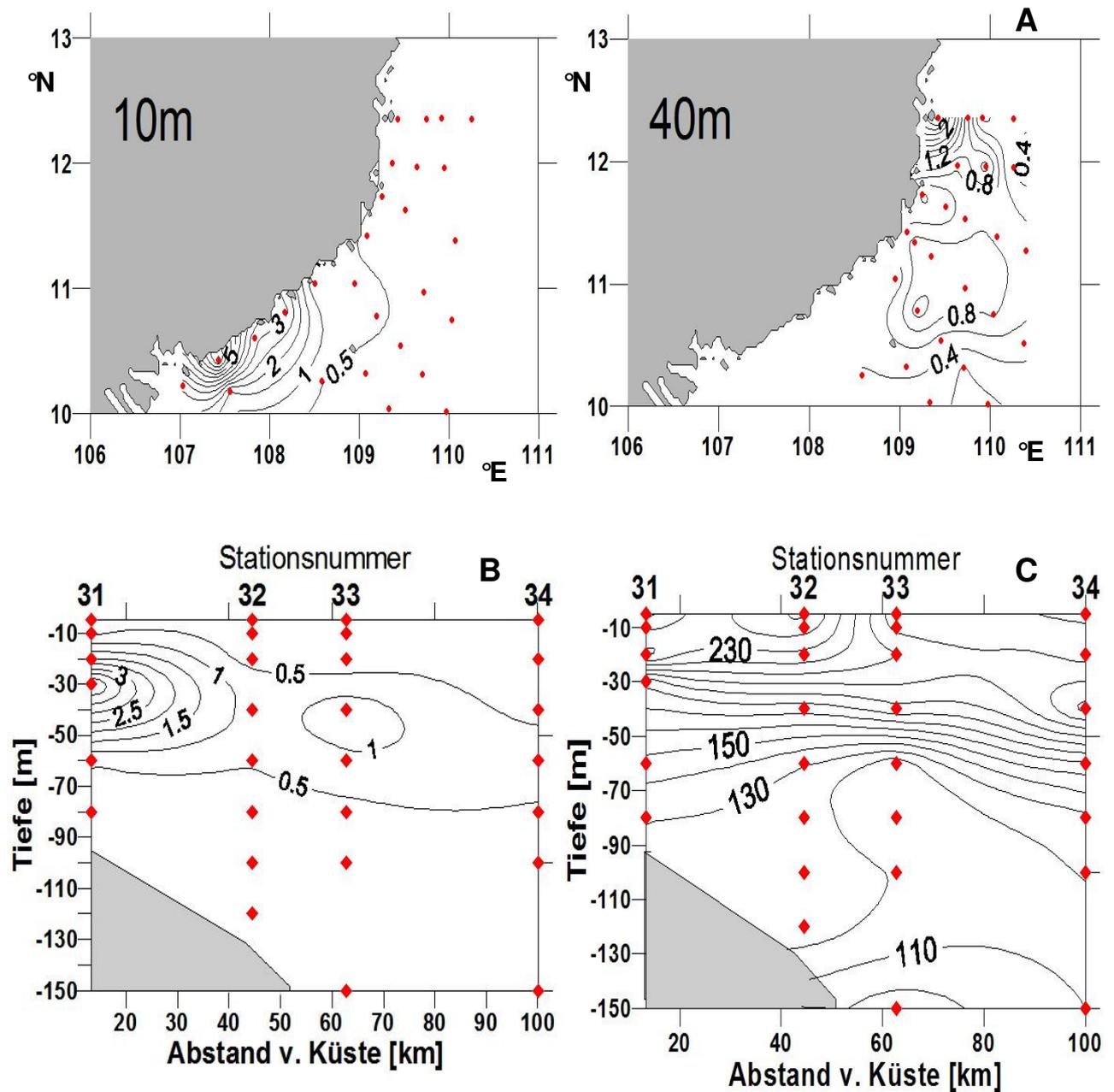
**Abbildung 7:** Horizontalverteilung der **Nitrat**konzentrationen [ $\mu\text{mol/l}$ ] in 10m, 40m, 80m und 150m Tiefe im Juli 2004. Die roten Punkte zeigen, auf welchen Stationen die jeweilige Tiefe tatsächlich beprobt wurde.

Die Horizontalverteilung der Chlorophyllkonzentrationen (Abbildung 9A) zeigt in 10m Tiefe die höchsten Werte im Bereich der Stationen 101, 91 und 81. Auf Station 101 wurden in 10m am 21.7.04  $7,2 \mu\text{g/l}$  Chl a gemessen. Im übrigen Teil des Untersuchungsgebietes lagen die Konzentrationen in dieser Tiefe nahe der Nachweisgrenze. In 40m Tiefe fanden sich die höchsten Werte auf der küstennahen Station 21 ( $2,9 \mu\text{g/l}$  am 14.7.04) sowie auf Station 33 ( $1,3 \mu\text{g/l}$ , ebenfalls 14.7.04).



**Abbildung 8:** Horizontalverteilung der **Phosphat**konzentrationen [ $\mu\text{mol/l}$ ] in 10m, 40m, 80m und 150m Tiefe im Juli 2004.

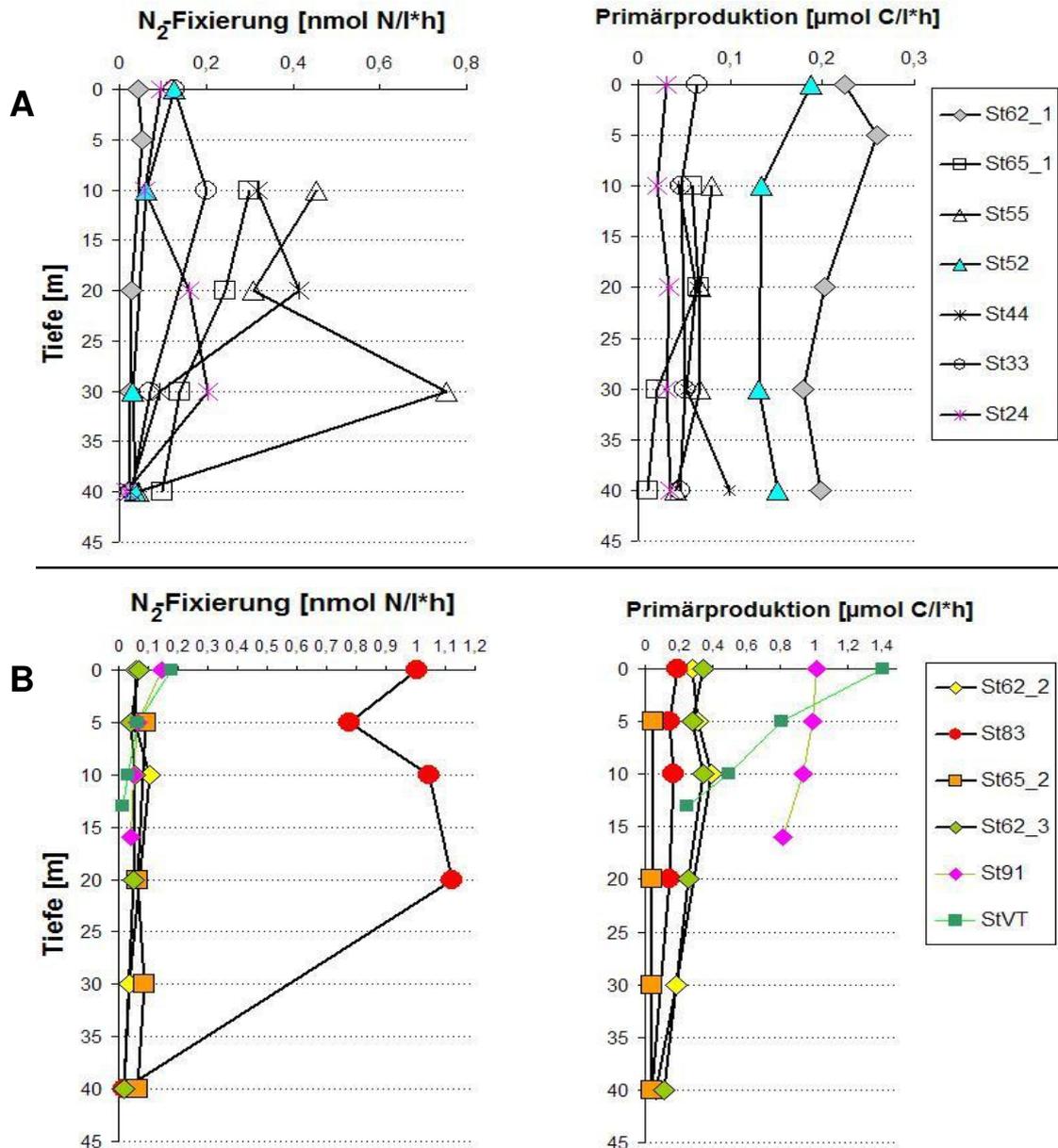
Die Chlorophyllmaxima wurden nie nahe der Oberfläche gefunden, sondern in 25-70m Tiefe. Exemplarisch ist hierzu die Verteilung der Chlorophyllkonzentrationen im Transekt 3 gezeigt (Abbildung 9B). Die Abbildung 9C zeigt ebenfalls für das Transekt 3 die Verteilung der Sauerstoffkonzentrationen. Die Konzentrationen nahmen allgemein mit zunehmender Tiefe ab, der niedrigste Wert wurde auf Station 34 in 1000m Tiefe gemessen und betrug  $43,8 \mu\text{mol/l O}_2$ . Eine eindeutige Korrelation zwischen Chlorophyll- und Sauerstoffkonzentrationen ließ sich für einzelne Stationen feststellen, nicht jedoch für die Gesamtheit aller Messungen.



**Abbildung 9:** (A) Horizontalverteilung der **Chlorophyll**konzentration in 10 und 40m Tiefe [ $\mu\text{g/l}$ ]. (B) Vertikalverteilung der Chlorophyllkonzentrationen im Transekt 3. (C) Vertikalverteilung der **Sauerstoff**konzentrationen [ $\mu\text{mol/l}$ ] im Transekt 3. Alle Daten vom Juli 2004.

4.1.3 N<sub>2</sub>-Fixierung und Primärproduktion

N<sub>2</sub>-Fixierung und Primärproduktion konnte auf allen beprobten Stationen nachgewiesen werden, wobei sich diesbezüglich bemerkenswerte Unterschiede zwischen den einzelnen Stationen ergaben. Die Raten lagen zwischen 0,01-1,12 nmol N/l\*h bzw. 0–1,42 μmol C/l\*h (Abbildung 10).



**Abbildung 10:** Tiefenprofile von N<sub>2</sub>-Fixierung und Primärproduktion (Mittelwerte, 2 Parallelen für jede Tiefe) für (A) Fahrabschnitt 1 und (B) Fahrabschnitt 2. Die in der Legende durch Unterstriche angehängten Zahlen (z.B. 62\_2) kennzeichnen die zeitliche Reihenfolge mehrfach beprobter Stationen. Man beachte auch die unterschiedlichen Skalierungen der X-Achse für die beiden Fahrabschnitte.

Man kann sehen, dass sich hohe N<sub>2</sub>-Fixierungsraten auf küstenfernen Stationen fanden, wie z.B. Station 33, 44 und 55. Auch die Station 83 mit den höchsten Raten liegt ca. 75 km vor der Küste. Abweichend davon lagen die Raten auf den Küstenstationen 91 und VT an der Oberfläche mit 0,14 bzw. 0,18 nmol N/l\*h höher als auf den übrigen Stationen (mit Ausnahme der Station 83), die auf dem Fahrtabschnitt 2 beprobt wurden. Die maximalen N<sub>2</sub>-Fixierungsraten der einzelnen Stationen lagen in sieben Fällen von 13 beprobten Stationen nicht nahe der Oberfläche, sondern in  $\geq 10$ m Tiefe.

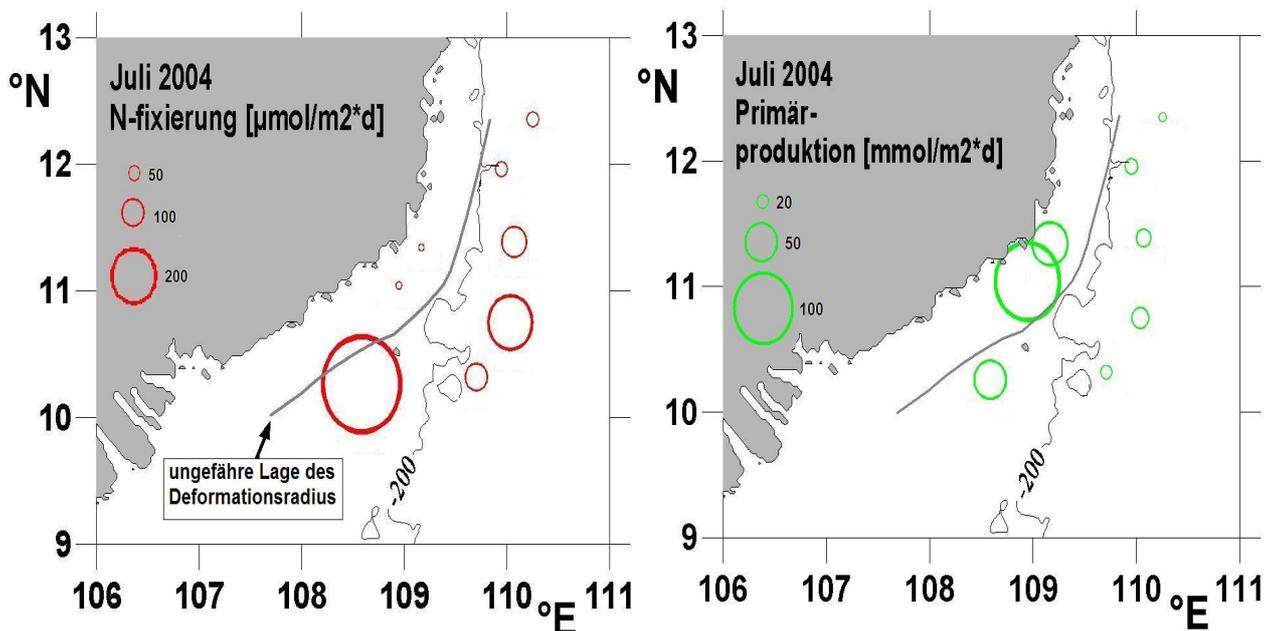
Die mit 0,5  $\mu\text{mol/l}$  Phosphat versetzten Parallelen zeigten im Vergleich zu den unbehandelten Parallelen keine konsistent höheren N<sub>2</sub>-Fixierungs- und Primärproduktionsraten (Tabelle 3). Nur in wenigen Fällen fanden sich erhöhte Raten, in anderen Fällen war aber das Gegenteil der Fall. Beispielsweise wurden für Station 24 bei 100% Licht in den +PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Parallelen eine 2fach höhere N<sub>2</sub>-Fixierungsrate bestimmt, die Primärproduktionsrate war 5fach erhöht. Bei 14% Licht ergab sich für Station 44 eine erhöhte N<sub>2</sub>-Fixierungsrate, bei keinem feststellbaren Unterschied für die Primärproduktionswerte. Im Gegensatz dazu fand sich z.B. auf Station 83 eine fast 2fach höhere N<sub>2</sub>-Fixierungsrate in den Parallelen ohne Phosphatzusatz.

**Tabelle 3:** Vergleich der Fixierungsraten für Parallelen mit und ohne Phosphatzusatz. Zusätzlich gezeigt sind die N<sub>2</sub>-Fixierungsraten, welche sich aus der Nachtinkubation auf Station 66 ergaben. Alle Werte sind Mittelwerte aus jeweils 2 Parallelen.

Station	Inkubation bei % Lichtintensität (Tiefe)	N <sub>2</sub> -Fixierung [nmolN/l*h]		Primärproduktion [ $\mu\text{molC/l*h}$ ]	
		+0,5 $\mu\text{mol/l}$ PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ohne Zusatz	+0,5 $\mu\text{mol/l}$ PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ohne Zusatz
62_1	100%	0,04	0,04	<b>0,27</b>	0,22
52	100%	0,11	0,13	0,17	0,19
33	100%	<b>0,16</b>	0,13	<b>0,09</b>	0,06
24	100%	<b>0,19</b>	0,10	<b>0,15</b>	0,03
91	100%	0,09	0,14	<b>1,11</b>	1,02
VT	100%	0,11	0,18	1,16	1,42
83	100%	0,55	1,00	0,20	0,19
62_3	100%	<b>0,09</b>	0,07	0,33	0,35
62_2	75%	<b>0,08</b>	0,05	0,28	0,31
91	75%	0,07	0,06	1,01	1,00
VT	75%	0,06	0,07	<b>0,87</b>	0,81
52	50%	0,06	0,06	0,13	0,13
44	14%	<b>0,15</b>	0,09	<b>0,07</b>	0,05
33	6%	0,01	0,03	0,05	0,05
66 (Nacht)	0% (aus 0m)	0,10	0,26	X	X
66 (Nacht)	0% (aus 70m, Chla- max)	<b>0,07</b>	0,03	X	X

Die  $N_2$ -Fixierungsraten aus der Nachtinkubation lagen in den Oberflächenproben ohne Phosphatzusatz (Station 66, 23.7.04) bei  $0,26 \text{ nmol N/l}\cdot\text{h}$ . Das ist höher als die übrigen Raten dieses Fahrtabschnittes aus dieser Tiefe auf Morgenstationen (wieder mit Ausnahme der Station 83). Die tagsüber bei 0% inkubierten Wasserproben (Station 55 am 11.7.04 aus 40m und Station 65, 24.7.04 aus 70m), erbrachten Raten um  $0,01 \text{ nmol N/l}\cdot\text{h}$ . Die mit Abstand höchsten Primärproduktionsraten wurden in den Wasserproben der Stationen 91 und VT gemessen ( $1$  bzw.  $1,4 \text{ } \mu\text{mol C/l}\cdot\text{h}$ ). Auch die übrigen vergleichsweise hohen Primärproduktionsraten fanden sich auf küstennahen Stationen (z.B. St. 52 und 62\_1-3).

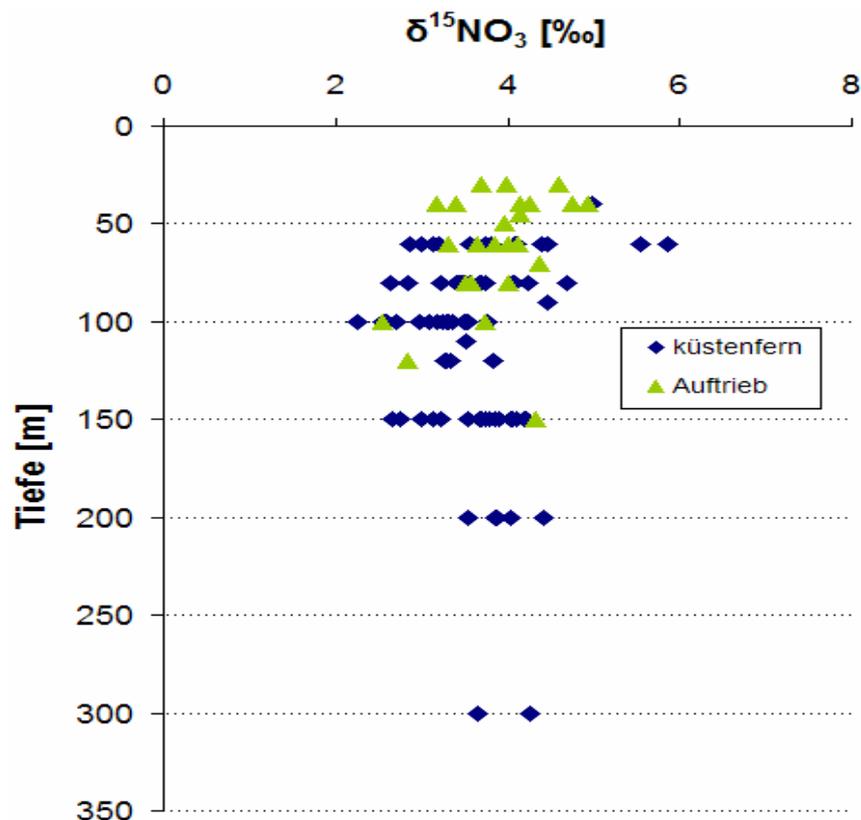
Abbildung 11 zeigt die Mittelwerte der Raten auf die Tageslänge extrapoliert (12h) und über 40m Wassersäule integriert, also bis zu der Tiefe, aus der die Proben bei 6% Licht inkubiert wurden. Durch Darstellung wird deutlich, dass sich die höchsten N-Fixierungsraten (bis  $375 \text{ } \mu\text{mol N/m}^2\cdot\text{d}$  auf Station 83) für Stationen außerhalb des Deformationsradius ergaben, die höchste Primärproduktion (bis  $123 \text{ mmol C/m}^2\cdot\text{d}$ ) dagegen auf Küstenstationen innerhalb des Deformationsradius.



**Abbildung 11:** Horizontalverteilung der flächenbezogenen  $N_2$ -Fixierungs- und Primärproduktionsraten im Juli 2004. Für die einzelnen Stationen wurden die in verschiedenen Tiefen gemessenen Raten über 40m Wassersäule integriert. Die Nachtinkubation (St. 66) sowie die Messungen auf flachen (<40m) Küstenstationen (91 und VT) sind nicht gezeigt. Der mittlere Deformationsradius ist als graue Linie eingezeichnet.

#### 4.1.4 $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat

Aus 116 Wasserproben wurde Nitratstickstoff extrahiert, um dessen Isotopie zu bestimmen. Die Proben stammen aus Tiefen zwischen 20m und 300m. Elf Werte wurden aufgrund zu niedriger oder zu hoher Wiederfundraten der N-Gehalte bzw. zu hoher Standardabweichungen der  $\delta^{15}\text{N}$ -Parallelen verworfen. Die Wiederfundraten der verwendeten Werte lagen zwischen 72% und 123% (siehe auch Anhang). Von den N-Gehalten der Probenfilter wurden die N-Gehalte der Blindwertfilter subtrahiert. Die Blindwerte lagen bei durchschnittlich  $0,2 \mu\text{mol N}$ , wodurch grobe Verunreinigungen von Glaskolben und Chemikalien ausgeschlossen werden können. Abbildung 12 zeigt die Vertikalverteilung der 105 verbleibenden Messwerte von allen beprobten Stationen. Die Messwerte der Stationen, welche in der vom Auftrieb beeinflussten Zone lagen (innerhalb des Deformationsradius), sind grün hervorgehoben. Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Proben lagen im Bereich zwischen  $2,3\text{‰}$  und  $5,9\text{‰}$  und waren homogen über die Tiefe verteilt. Die höchsten Werte fanden sich in 60m Tiefe und betragen  $5,3\text{‰}$  (Station 34) bzw.  $5,9\text{‰}$  (Station 24).



**Abbildung 12:** Vertikalverteilung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat im Juli 2004. Alle Werte von Stationen, die innerhalb des Deformationsradius lagen, sind als grüne Dreiecke dargestellt.

## 4.2 Ausfahrt VG8 (März 2005, Wintermonsun)

### 4.2.1 Hydrographie

Während der Ausfahrt im März 2005 konnten aufgrund von Stürmen weniger Stationen beprobt werden als im Juli 2004. Oberflächennah wurden maximale Temperaturen von 27,1°C gemessen (Abbildung 13A). Vergleichbar mit Juli 2004 fand sich ein Temperaturgradient zwischen den Stationen nahe der Küste und den weiter entfernt gelegenen. Beispielsweise wurden küstennah auf Station 53 am 8.3.05 eine Oberflächentemperatur von 22,7°C gemessen, auf Station 56 am 9.3.05 27,1°C. Die Horizontalverteilung der Salinitäten (Abbildung 13B) zeigt Werte von 34,5 PSU auf Station 24 und 34 auf Station 21 sowie höhere Salinitäten auf den küstennahen Stationen 21, 31, 41, 51 und 62. Die niedrigsten Salinitäten lagen zwischen 33,7 PSU und 33,9 PSU und wurden küstenfern auf den Stationen 45, 55 und 56 gemessen.

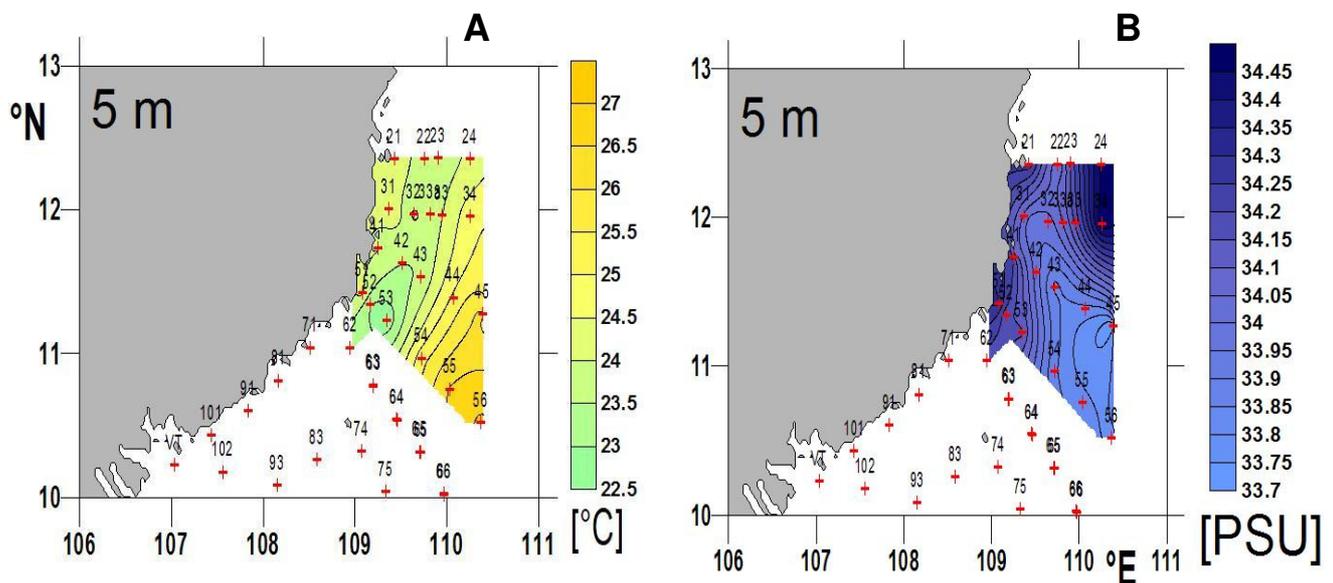
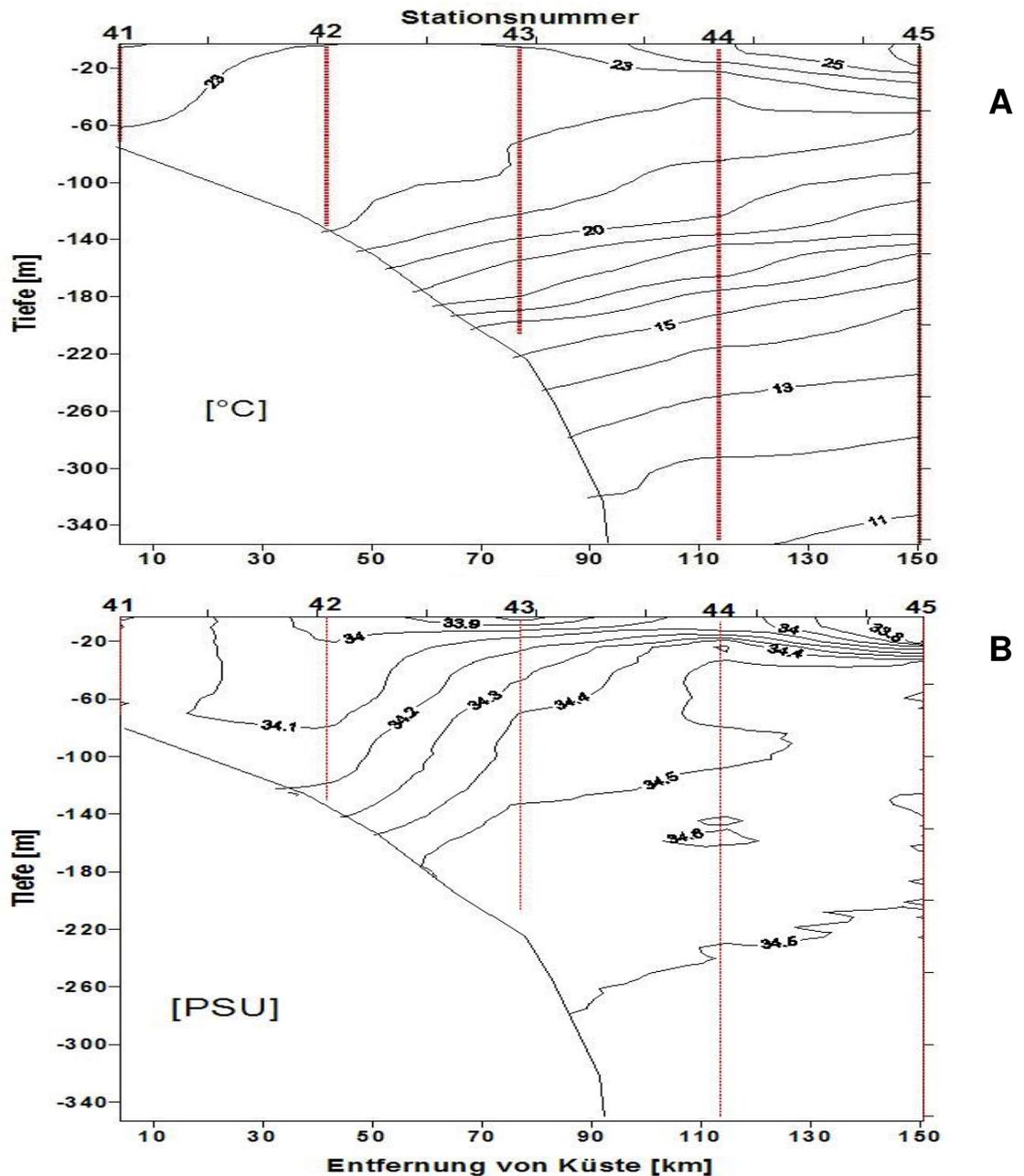


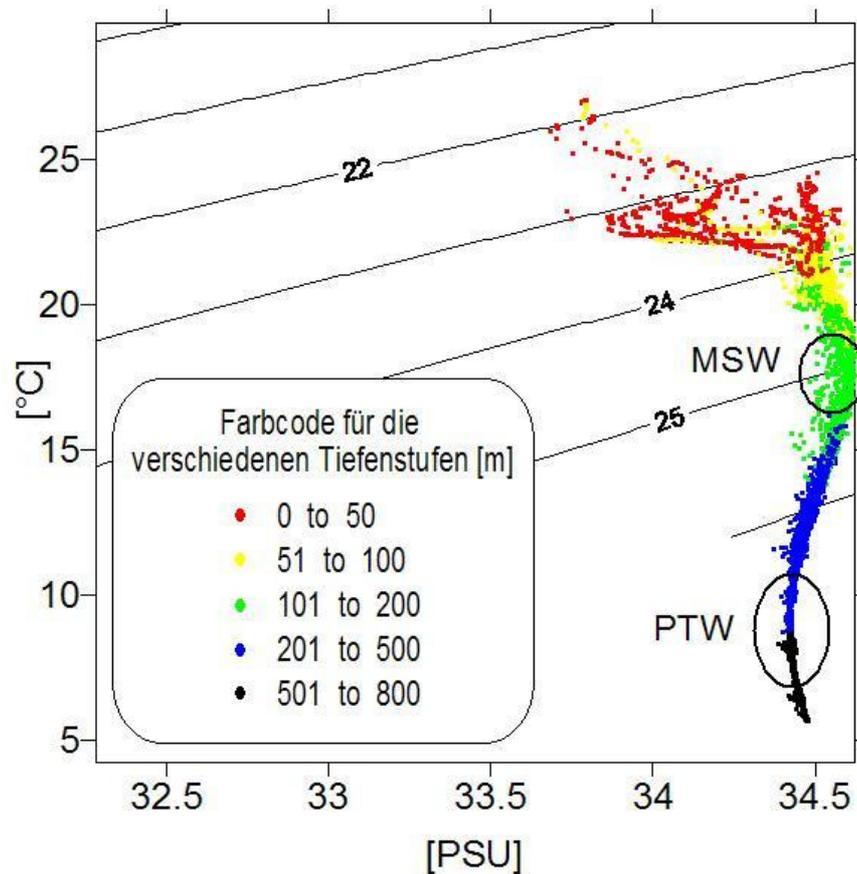
Abbildung 13: Horizontalverteilung von (A) Temperatur und (B) Salinität in 5m Tiefe im März 2005.

Die Vertikalverteilung von Temperatur und Salinität ist zur Vergleichbarkeit mit der Sommermonsunfahrt wieder für das Transekt 4 dargestellt (Abbildung 14). Durch den Verlauf der Isothermen wird deutlich, dass das erwähnte oberflächennahe Temperaturgefälle hin zu den küstennahen Stationen in größeren Tiefen keine Entsprechung findet. Vielmehr erscheint das Verteilungsmuster dieser Parameter einer Auftriebssituation gegensätzlich, da die Isolinien nicht zur Küste hin ansteigen.



**Abbildung 14:** Transekt 4 im März 2005. (A) Vertikalverteilung der Temperatur. (B) Vertikalverteilung der Salinität.

Für Tiefen  $\geq 60\text{m}$  herrschten küstennah insgesamt höhere Temperaturen als in gleicher Tiefe auf den küstenfernen Stationen. Die Temperaturen in 300m Tiefe lagen zwischen  $11^\circ$  und ca.  $12,5^\circ\text{C}$ . Der Verlauf der Isohalinen entspricht annähernd dem Gesamtbild der Temperaturverteilung. Man erkennt einen deutlichen Gradient hin zu höheren Salinitäten zwischen küstennahen und küstenfernen Stationen ab ca. 50m Tiefe. Der Unterschied zwischen den niedrigsten Werten von 33,8 PSU und den Maxima bei 34,6 PSU betrug nur 0,8 PSU. Hein und Pohlmann (IfM Hamburg, pers. com.) identifizierten für diesen Zeitraum eine aus Norden kommende, küstenparallele Strömung, welche unter anderem dazu führte, dass an der Küste Wasser absank („downwelling“). Dieser Befund erklärt möglicherweise den Verlauf der Isoplethen von Temperatur und Salinität im Transekt 4. Ähnliche Verteilungsmuster der Temperatur und Salinität fanden sich in den Transekten 2, 3 und 5.



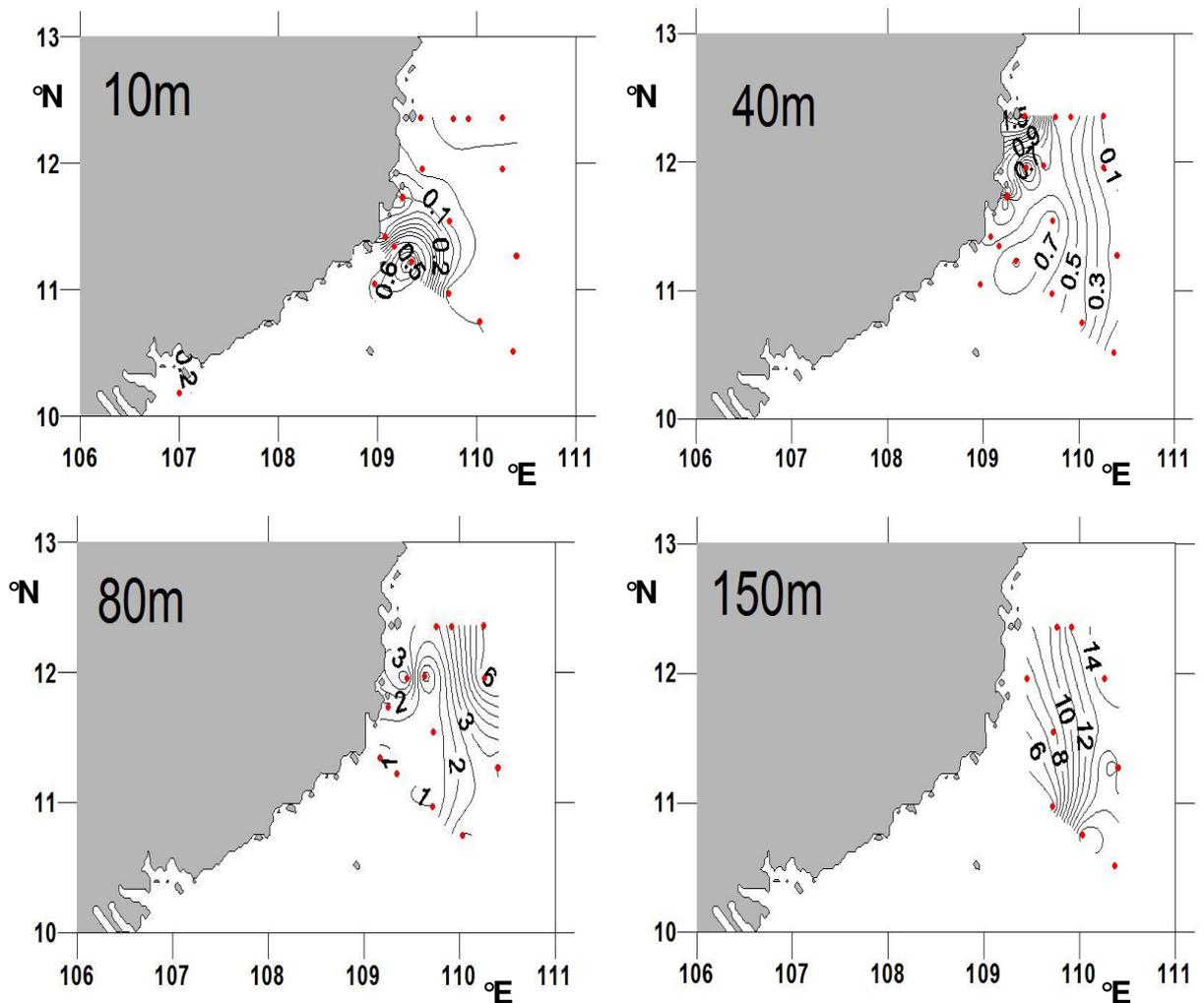
**Abbildung 15:** T/S-Diagramm der Ausfahrt VG8 im März 2005. Eindeutig identifizierbar sind MSW (maximum salinity water) sowie PTW (permanent thermocline water).

Die berechneten Durchmischungstiefen sind im Anhang aufgeführt. Das T/S-Diagramm der Ausfahrt (Abbildung 15) zeigt, dass die niedrigsten im März 2005 gemessenen Salinitäten bei 33,7 PSU lagen. Offenbar wurden auf dieser Ausfahrt kein Sunda-Schelfwasser (SSW) beprobt. Die salzreichste Wassermasse im Diagramm ist definiert durch Werte von 34,6 PSU und 16-18°C (entspricht MSW). Messungen bis in 800m Tiefe erbrachten Werte von 34,5 PSU und 5,7°C.

#### 4.2.2 Nährstoffe, Chlorophyll und O<sub>2</sub>

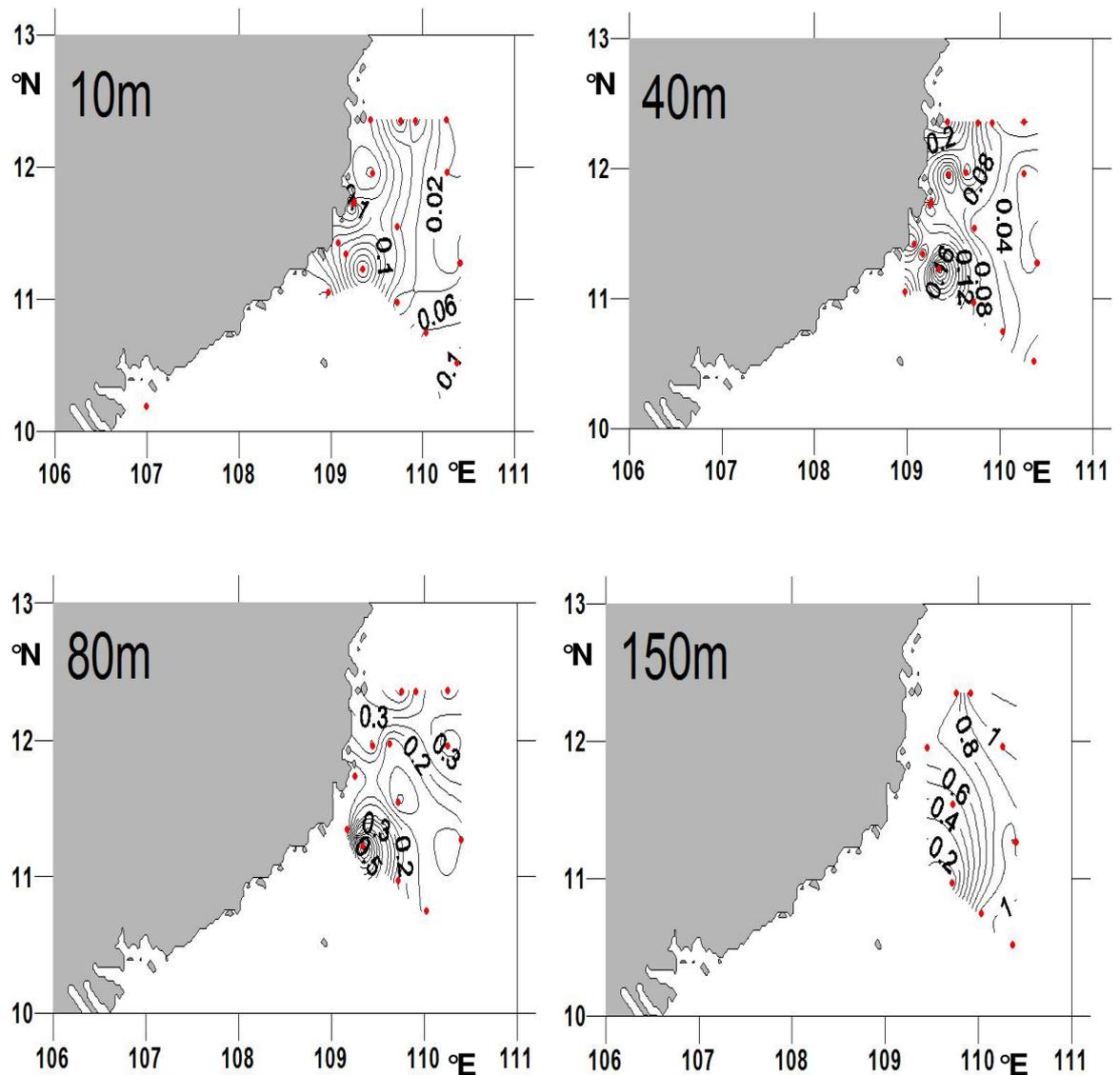
Aus den Bestimmungen der Nährstoff-, Chlorophyll- und O<sub>2</sub>-Konzentrationen auf 20 Stationen im März 2005 ergab sich folgendes Bild für einige ausgewählte Tiefenstufen: Die Konzentrationen von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Abbildung 16 und 17) lagen oberflächennah größtenteils unterhalb der Nachweisgrenze. Davon abweichende Konzentrationen wurden in 10m auf Station 53 gemessen. Hier lagen die Nitratkonzentrationen bei 0,8 µmol/l, Phosphat bei 0,2 µmol/l. In 40m Tiefe lagen die maximalen Konzentrationen küstennah bei 1,9 µmol/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup> auf Station 21, und bei 0,3 µmol PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> auf Station 53. Auf einigen Stationen wurden noch in 80m Tiefe Nitratkonzentrationen um 1 µmol/l gemessen (Stationen 43 und 52-54), die höchsten lagen bei 6,4 µmol/l (Station 34). Die maximal gemessenen Phosphatkonzentrationen dieser Tiefe lagen bei 1 µmol/l (Station 53).

In 150m Tiefe sind zu den küstenfern gelegenen Stationen hin leicht ansteigende Konzentrationen zu erkennen. Die höchsten Konzentrationen dieser Tiefe lagen bei 16,9 µmol/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und 1,1 µmol/l PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Die höchsten Nährstoffkonzentrationen von 34 µmol/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und 2,8 µmol PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> fanden sich in 800m Tiefe der Stationen 34 und 56.



**Abbildung 16:** Horizontalverteilung der **Nitrat**konzentrationen [ $\mu\text{mol/l}$ ] in 10m, 40m, 80m und 150m Tiefe im März 2005.

Die Chlorophyllkonzentrationen lagen allgemein küstennah höher als auf den küstenfernen Stationen. Das zeigen exemplarisch die Messwerte in 10m Tiefe sowie der Vertikalschnitt des Transekts 2 (Abbildung 18B). Die Chlorophyllmaxima lagen zwischen 20-50m, wobei die höchste auf der Ausfahrt gemessene Konzentration 1,6  $\mu\text{g/l}$  betrug (Station 21 in 20m Tiefe).



**Abbildung 17:** Horizontalverteilung der **Phosphat**konzentrationen [ $\mu\text{mol/l}$ ] in 10m, 40m, 80m und 150m Tiefe im März 2005

Die Sauerstoffkonzentrationen nahmen allgemein mit der Tiefe ab und lagen oberhalb von 40m Tiefe bei maximal  $176,3 \mu\text{mol/l}$  (Abbildung 18C, Vertikalverteilung der  $\text{O}_2$ -Konzentrationen exemplarisch für Transekt 2). In größeren Tiefen, beispielsweise auf Station 56, konnte in 500m Tiefe kein Sauerstoff mehr nachgewiesen werden, auf Station 34 wurde in 800m Tiefe  $0,8 \mu\text{mol/l}$   $\text{O}_2$  gemessen.

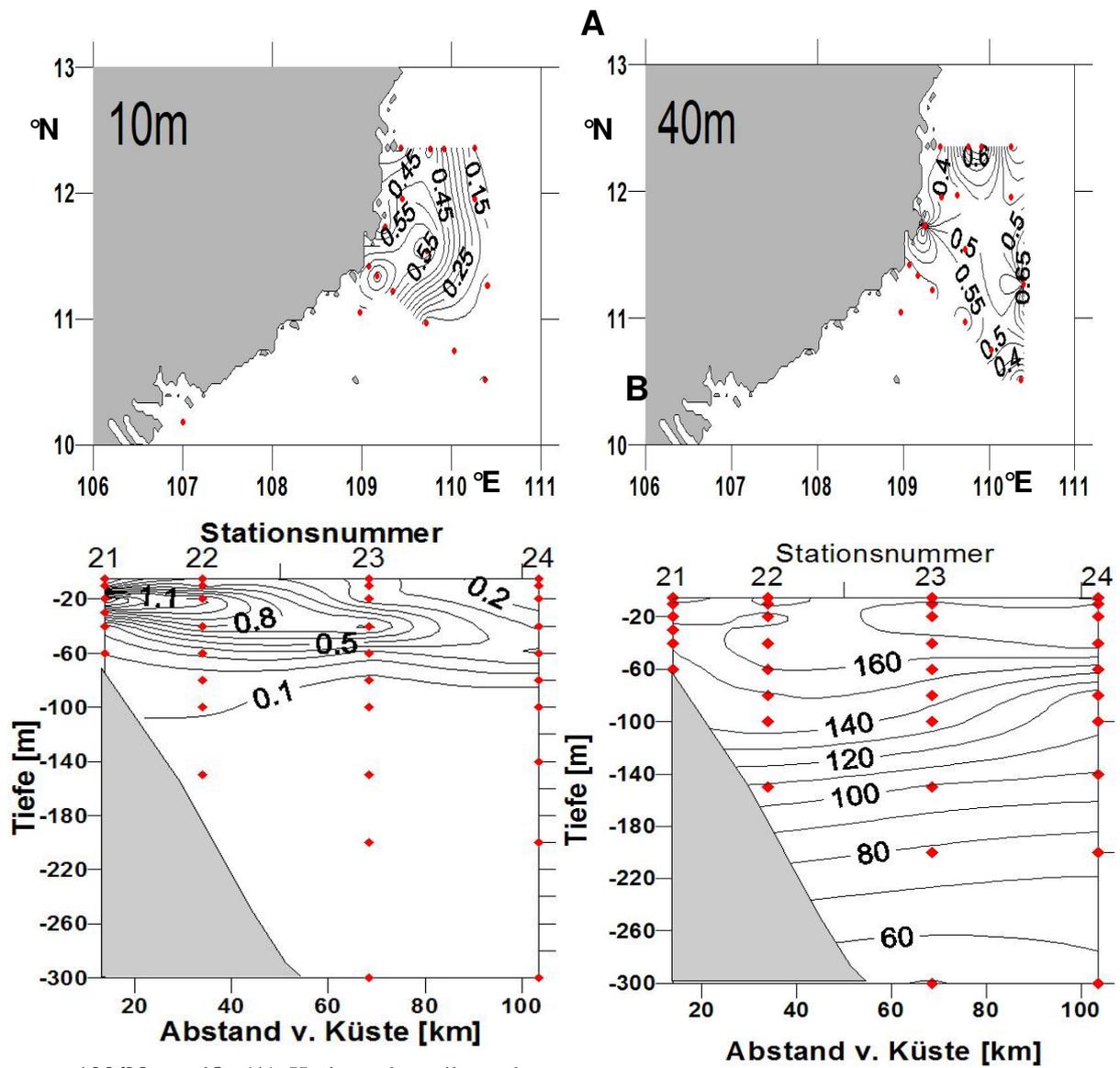


Abbildung 18: (A) Horizontalverteilung der Chlorophyllkonzentration in 10 und 40m Tiefe [ $\mu\text{g/l}$ ]. (B) Vertikalverteilung der Chlorophyllkonzentration im Transekt 2. (C) Vertikalverteilung der Sauerstoffkonzentrationen [ $\mu\text{mol/l}$ ] im Transekt 2. Alle Daten vom März 2005.

### 4.2.3 N<sub>2</sub>-Fixierung und Primärproduktion

Die im März 2005 auf sechs Stationen gemessenen N<sub>2</sub>-Fixierungs- und Primärproduktionsraten lagen zwischen 0 - 0,29 nmol N/l\*h bzw. 0 - 0,12 μmol C/l\*h. Die höchste N<sub>2</sub>-Fixierungsrate wurde für Station 41 (0m) bestimmt. Die Maxima lagen mit Ausnahme der Messungen auf der Station 45 (20m Tiefe, 0,07 nmol N/l\*h) nahe der Oberfläche.

Die höchste Primärproduktionsrate betrug 0,12 μmol C/l\*h (Station 62, 5m Tiefe). Auf Station 24 ergab sich für die Probe aus 30m Tiefe ein Maximum von 0,08 μmol C/l\*h. Für Parallelen mit Phosphatzusatz konnten in wenigen Fällen leicht höhere Raten festgestellt werden (Tabelle 4). Beispielsweise wurden für Station 45 in den Phosphatparallelen ca. 3fach höhere N-Fixierungsraten gefunden, kein solcher Effekt ergab sich für die Primärproduktion. Auf Station 41 war die N<sub>2</sub>-Fixierungsrate in der Kontrollparallele 2fach höher, auch hier fand sich nichts Entsprechendes für die Primärproduktionsraten.

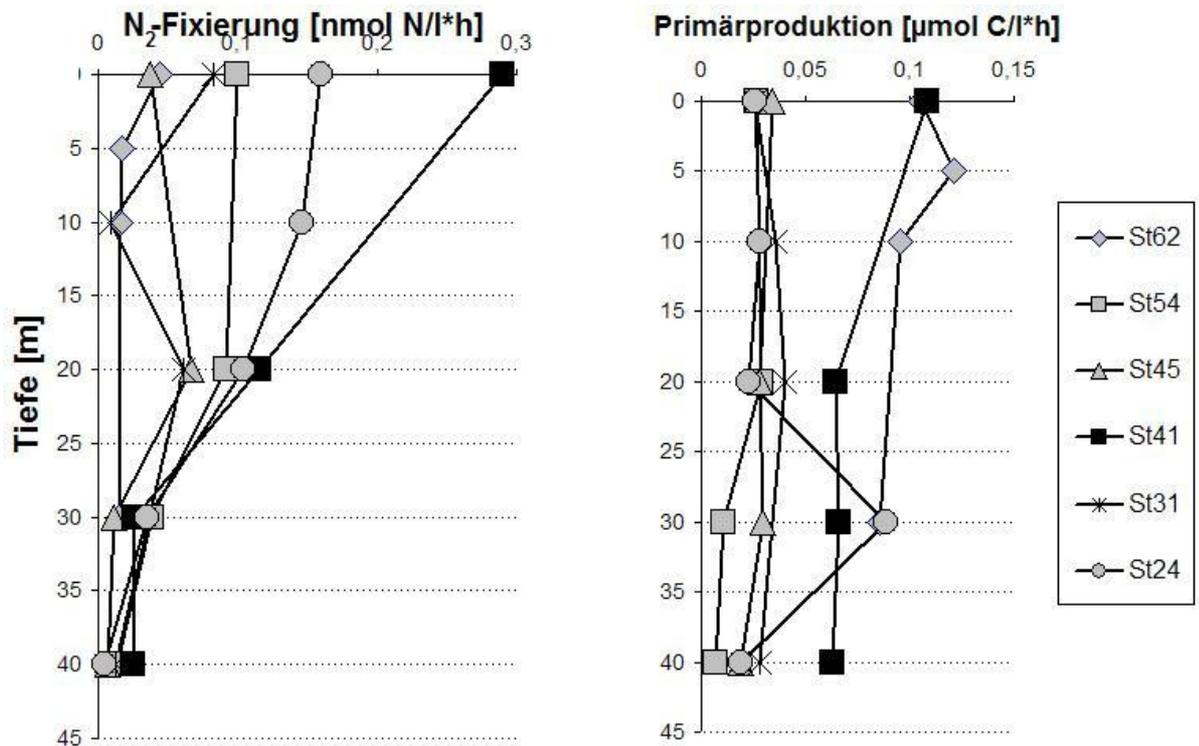


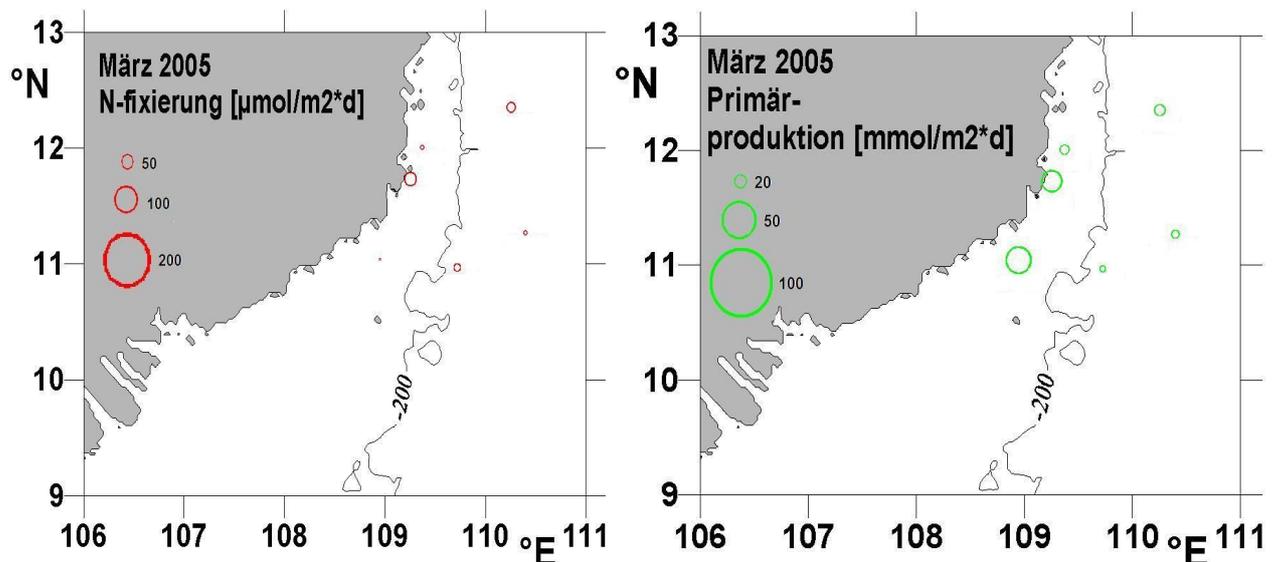
Abbildung 19: Tiefenprofile von N<sub>2</sub>-Fixierung und Primärproduktion im März 2005.

**Tabelle 4:** Vergleich der Parallelen mit und ohne Phosphatzusatz. Alle Werte sind Mittelwerte aus jeweils 2 Parallelen

Station	Inkubation bei % Lichtintensität (Tiefe)	N <sub>2</sub> -Fixierung [nmolN/l*h]		Primärproduktion [μmolC/l*h]	
		+0,5μmol/l PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ohne Zusatz	+0,5μmol/l PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ohne Zusatz
62	100%	<b>0,02</b>	<b>0,04</b>	0,13	0,11
54	100%	0,13	0,10	0,06	0,03
45	100%	<b>0,11</b>	<b>0,04</b>	0,04	0,03
41	100%	0,14	0,29	0,10	0,11
31	100%	0,11	0,08	0,04	0,03
32	100%	0,05	0,05	0,10	0,07
24	100%	0,19	0,16	0,02	0,03

Die auf vier Stationen tagsüber bei 0% Licht inkubierten Parallelen zeigten in 2 Fällen nachweisbare N<sub>2</sub>-Fixierung, mit 0,02 nmol N/l\*h auf Station 54 (Wasser aus 80m Tiefe) und auf Station 31 (Wasser aus 60m Tiefe). Für die beiden anderen Stationen, Station 41 (60m) und Station 62 (50m), konnten in diesen „Dunkelinkubationen“ keine N<sub>2</sub>-Aufnahme nachgewiesen werden.

Die Horizontalverteilung der tiefenintegrierten Raten zeigt keine klare Zonierung (Abbildung 20). Die Raten lagen zwischen 8-60 μmol N/m<sup>2</sup>\*d (Maximum auf Station 41) und 10-45 mmol C/m<sup>2</sup>\*d (Maximum auf Station 62), und damit insgesamt niedriger als im Juli 2004.



**Abbildung 20:** Horizontalverteilung der flächenbezogenen N<sub>2</sub>-Fixierungs- und Primärproduktionsraten im März 2005. Für die einzelnen Stationen wurden die in verschiedenen Tiefen gemessenen Raten über 40m Wassersäule integriert. Zur Vergleichbarkeit mit der Ausfahrt im Juli 04 ist für beide Abbildungen der gleiche Maßstab gewählt.

## 5. Diskussion

### 5.1 Kritische Betrachtung der $^{15}\text{N}_2$ -Tracerexperimente

Die Berechnung der  $\text{N}_2$ -Fixierungsraten basiert auf der  $^{15}\text{N}$ -Anreicherung des Substrat- $\text{N}_2$ , der  $^{15}\text{N}$ -Anreicherung des PN (partikulären Stickstoffs, also Zellen) zu Beginn und am Ende des Experiments, der Konzentration an PN am Ende des Experiments sowie der Inkubationszeit. Die Parameter Temperatur und Salinität werden für die Berechnung der Ausgangskonzentration an  $\text{N}_2$  verwendet. Die Gewichtung der einzelnen möglichen Fehlerquellen sowie der Gesamtfehler der Methode wurden bei Montoya et al. (1996) ausführlich beschrieben. Prinzipiell ist die Anwendbarkeit der Methode dadurch belegt. Verständlicherweise haben aber auch verschiedene spezielle Begleitumstände bei Aufbau und Durchführung der Experimente einen Einfluss auf die genannten Grundparameter, und damit auf die berechneten Fixierungsraten. Diese weiteren, potentiellen Fehlerquellen sollen im Folgenden kurz erläutert werden:

Das Abfüllen der Wasserproben aus den Wasserschöpfern in die Inkubationsflaschen erfolgte stets, nachdem die Probenahme für  $\text{O}_2$ - und Nährstoffbestimmungen abgeschlossen waren. Es könnte sein, dass *Trichodesmium*-Zellen während der so vergangenen Zeit aufgrund ihrer Gasvakuolen in den oberen Teil des Wasserschöpfers aufgetrieben sind. Walsby (1991) untersuchte den durch die Gasvakuolen möglichen Auftrieb von *Trichodesmium* und fand Geschwindigkeiten von 0,1-3 mm/s. Wasserschöpfer werden am unteren Ende entleert, wodurch unter Umständen ein erheblicher Teil diazotropher Zellen einer bestimmten Tiefe nicht in die Inkubationsflaschen abgefüllt wurde, da meist ein Rest Wasser in den Schöpfern verblieb. In solchen Fällen wären die  $\text{N}_2$ -Aufnahmeraten unterschätzt worden.

Es muss davon ausgegangen werden, dass die Temperatur während der Inkubation in den Wannern mit Hilfe des Wasserdurchflusses von der Schiffspumpe nicht immer gleichmäßig reguliert wurde, da der Wasserdruck bei gleichzeitiger Beanspruchung der Leitung durch andere Experimente merklich absank. Zusätzlich kam das Kühlwasser von der Meeresoberfläche. Das bedeutet, dass für Proben aus größeren Tiefen wärmere Temperaturen als in situ herrschten, was die Aktivität der Zellen beeinflusst haben dürfte. Ökophysiologische Studien mit Laborkulturen zeigen beispielsweise für das Wachstum von *Trichodesmium* ein Temperaturoptimum

zwischen 24-30°C, wobei die Wachstumsraten schon bei 32°C um ca. 30% erniedrigt sein konnten (Breitbarth 2004).

Die Inkubationszeit wurde berechnet von dem Moment der Tracerzugabe bis zu dem Moment, in dem die Flaschen aus den Wannen genommen wurden, um im Labor die Wasserproben zu filtrieren. Nach dem Herausnehmen wurden die Flaschen mit einer lichtundurchlässigen Folie bedeckt. Die Filtrationszeit betrug durchschnittlich 10-20min (5% der Inkubationszeit), in seltenen Fällen bis zu 1 Stunde (z.B. bei höheren Schwebstoffkonzentrationen auf den Küstenstationen VT/91). Während dieser Zeit haben die Zellen unter Umständen auch Stickstoff fixiert. Das würde dazu führen, dass die Raten höher ausfallen, als sie tatsächlich sind, da die assimilierte Menge an Stickstoff auf einen Zeitraum bezogen wird, der eigentlich länger als der dokumentierte war. Bei einer Variation der Inkubationszeit auf 30min ergeben sich für die Ratenberechnungen Abweichungen von  $\pm 5\%$ .

Eine Ursache für eine Unterschätzung der Raten könnte sich durch die Tatsache ergeben, dass die Diazotrophen gerade fixierten Stickstoff in Form von DON abgeben. Diese Beobachtung wurde an *Trichodesmium*-Zellen gemacht (Glibert und Bronk 1994). An anderer Stelle wurde argumentiert, dass solches DON unter oligotrophen Bedingungen während der Inkubation durch andere Phytoplankter wieder aufgenommen werden kann und dementsprechend doch in partikulärer Form gebunden vorliegt (Mills et al. 2004). Allerdings betrug die Inkubationszeit in dieser Studie 24h. Prinzipiell ist eine gleichzeitige Anwendung der  $^{15}\text{N}_2$ -Methode sowie der Acetylenreduktionsmethode (Hardy et al. 1968) am sinnvollsten, um die Aktivität von Diazotrophen genau zu bestimmen. Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) wird durch die Nitrogenase analog zu  $\text{N}_2$  als Substrat umgesetzt. Eigentlich dient diese Methode auch zur (indirekten) Messung der  $\text{N}_2$ -Fixierung, wobei die assimilierte Menge  $\text{N}_2$  unter Annahme eines theoretischen molaren Umsatzverhältnisses von  $\text{C}_2\text{H}_2:\text{N}_2=3:1$  berechnet wird (Hardy et al. 1968). In vielen Studien wurden jedoch erhebliche Abweichungen von diesem theoretischen Umsatzverhältnis 3:1 gefunden (Montoya et al. 1996; Capone et al. 2005). Da es in sättigender Konzentration zugegeben wird, kann man mit dieser Methode aber gut die Gesamtaktivität der Nitrogenase in einer Probe bestimmen, um diese mit der  $^{15}\text{N}_2$ -Fixierung zu vergleichen (Montoya et al. 1996). Zur genauen Quantifizierung der Menge an Stickstoff, welche abzüglich des ausgeschiedenen DON in diazotropher Biomasse gebunden bleibt, ist dagegen die  $^{15}\text{N}_2$ -Methode besser geeignet.

Die Genauigkeit der volumetrischen Raten ist auch abhängig von der Stoffmenge an partikulärem Stickstoff, welche sich auf den Filtern befindet, und nimmt bei sehr niedrigen Stoffmengen ( $\ll 1 \mu\text{mol/l}$ ) ab. Allerdings lagen die Stoffmengen der Inkubationsproben von Ausfahrt VG7 bei nur 8% der gemessenen Filtern bei  $< 1 \mu\text{mol/l}$  und bei mindestens  $0,63 \mu\text{mol/l}$ . Für Ausfahrt VG8 waren es 15% der Filter bei mindestens  $0,75 \mu\text{mol/l}$ .

Zuletzt muss erwähnt werden, dass die Raten zwischen den zwei Parallelen in vielen Fällen große Abweichungen zeigten (siehe Anhang). Mögliche Gründe dafür könnten z.B. die schon angesprochenen „Wasserschöpfereffekte“ der Probenahme sein, wodurch in die einzelnen Inkubationsflaschen unterschiedlich viel Plankton gelangt sein könnte. Außerdem ist vorstellbar, dass während der Inkubation zeitweise eine der Parallelen beschattet war, z.B. durch Schiffsaufbauten in der Nähe des Experimentes. Als Konsequenz wurden für die Berechnungen der flächenbezogenen und tiefenintegrierten Raten sowie der daraus berechneten Beiträge der Kohlenstoffbindung der  $\text{N}_2$ -Fixierung an der Gesamtprimärproduktion (Kap. 5.4, Tabelle 5) außer den Mittelwerten auch der gesamte Wertebereich angegeben. Dafür wurden die Einzelraten in jeweils hohe und niedrige Werte gruppiert und integriert, um für diese Ergebnisse den methodisch bedingten Schwankungsbereich darstellen zu können.

Als Empfehlung für zukünftige Arbeiten mit vergleichbaren Experimenten kann festgehalten werden, dass die Planungen unter Berücksichtigung von Platz und Arbeitsaufwand so erfolgen sollten, dass mindestens drei Parallelen verwendet werden können. Angebracht sind außerdem in-situ-Inkubationen, bei denen die Probenflaschen für die Dauer des Experimentes auf die entsprechenden Probenahmetiefen abgesenkt werden und dort unter realistischen Licht- und Temperaturverhältnissen inkubieren. Die Probenahme sollte möglichst unverzüglich nach Einholen der Wasserschöpfer erfolgen, um eine homogene Verteilung des Planktons auf die Probenflaschen zu gewährleisten.

Die methodisch bedingten Fehler, die sich auch aus speziellen Experimentalbedingungen ergeben, müssen zwar bei der Beurteilung der Ergebnisse berücksichtigt werden, sind aber für jegliche Vergleichsstudien, die mit derselben Methode gearbeitet haben, vermutlich ähnlich. Manche Fehler, wie fortgesetzte  $\text{N}_2$ -Fixierung während der Filtration, können nicht genau abgeschätzt werden und sind unvermeidbar, da die Aktivität der Zellen nicht schlagartig beendet werden kann.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass für die Bestimmung von N<sub>2</sub>-Fixierungsraten keine präzisere Methode verfügbar ist als die hier verwendete, können die Daten als vertrauenswürdig bezeichnet werden. Für das SCM wurde die N<sub>2</sub>-Fixierung noch nie mit vergleichsweise präzisen Methoden bestimmt, außer im Juli 2003 im Rahmen des gleichen Projektes.

## **5.2 Bisherige Studien zu N<sub>2</sub>-Fixierung im SCM**

In zwei Arbeiten aus dem Nordteil des SCM wurde N<sub>2</sub>-Fixierung quantifiziert, indem Abundanzen von *Trichodesmium* (Wu et al. 2003) bzw. von *Trichodesmium* und *Richelia intracellularis* (Chen et al. 2004) bestimmt und mit Literaturwerten von trichombezogenen N<sub>2</sub>-Fixierungsraten multipliziert wurden. Als „Minimumfaktor“ diente eine Rate von McCarthy und Carpenter (1979), welche im Nordatlantik auf 1,9 pg N Trichom<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> bestimmt wurde. Die Verwendung einer Rate von Saino (1977) aus dem südlichen SCM erbrachte mit 14,9 pg N Trichom<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> die Maximalwerte. Daraus gingen N<sub>2</sub>-Fixierungsraten zwischen 0 – 0,05 nmol N/l\*h hervor (Bereich der Werte aus beiden Studien). Die höchsten Werte von 0,05 nmol N/l\*h wurden von Wu et al. für 2m Tiefe im Juli 2001 angegeben. Diese Raten liegen im unteren Bereich der Werte, welche für die vorliegende Arbeit bestimmt wurden (Abbildungen 10 und 19). Außer den Ergebnissen von Saino (1977) sind diese Raten die einzigen Vergleichswerte, die für das SCM vorliegen.

Solche aufgrund von Zellabundanzen ermittelten N<sub>2</sub>-Fixierungsraten erscheinen aus verschiedenen Gründen kritikwürdig. Die von Saino (1977) bestimmten Raten sind die ersten verfügbaren Daten zu N<sub>2</sub>-Fixierung von *Trichodesmium* im SCM gewesen. Die Ratenbestimmung erfolgte in seiner Arbeit mit Hilfe der Acetylenreduktionsmethode (Hardy et al. 1968) und in Inkubationen mit 50%igem <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Tracergas, um die Methoden miteinander abgleichen zu können. Als Vorbereitung der <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Inkubation wurden die Wasserproben mit einem künstlichen Gasgemisch belüftet, bestehend aus Argon, O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>, um vorhandenes N<sub>2</sub> auszugasen. Ansonsten hätte die Anreicherung des N<sub>2</sub>-Substrates mit <sup>15</sup>N nicht ausgereicht, um die Anreicherung des partikulären Materials mit der Präzision der damals verfügbaren Massenspektrometer sicher detektieren zu können. Dieses Verfahren wurde vom Autor selbst als „drastischer Eingriff“ beschrieben, da es wahrscheinlich den Chemismus (O<sub>2</sub>-Partialdruck und Carbonatsystem) der

Wasserproben veränderte. Durch die höhere Sensitivität neuerer Massenspektrometer ist ein solcher Arbeitsschritt heutzutage überflüssig, und ein relativ geringer Zusatz von  $^{15}\text{N}_2$  ist ausreichend. Dadurch bleibt die „Natürlichkeit“ der Proben erheblich besser bewahrt. Die von Saino (1977) angegebene Rate von  $14,9 \text{ pg N Trichome}^{-1} \text{ h}^{-1}$  entstammt den Acetylenreduktionsmessungen. Das theoretische Umsatzverhältnis von  $\text{C}_2\text{H}_2:\text{N}_2=3:1$  konnte in der Arbeit mit den Ergebnissen der  $^{15}\text{N}_2$ -Inkubationen nur selten abgesichert werden, meist lagen die Raten der  $^{15}\text{N}_2$ -Methode viel niedriger (Saino 1977, Seite 66).

Die auf dieser Vorarbeit basierende Berechnung von Fixierungsraten (Abundanz \* Rate) beruht auf der Annahme, dass alle gezählten Trichome auch Stickstoff fixieren. Es gibt aber Untersuchungen die zeigen, dass dies nicht der Fall ist (Lin et al. 1998). Die Arbeiten enthalten keine Angaben zur Zellzahl pro Trichom, welche durchaus erheblich variieren kann (Capone et al. 1997). Zusätzlich berücksichtigt die Berechnung nicht die potentiell vorhandenen anderen Arten von Diazotrophen. Nur in der Studie von Chen et al. wurden auch die Abundanzen von *Richelia intracellularis* bestimmt. Die bereits abgeschlossene Analyse der Phytoplanktongemeinschaft der Ausfahrt VG3 (Sommermonsun 2003) zeigt drei Gruppen potentiell  $\text{N}_2$ -fixierender Organismen: *Trichodesmium*, diazotrophe Symbionten in Diatomeen (*Richelia intracellularis*) und einzelligen Picocyanobakterien (Loick und Hai, pers. com.). Auch auf VG7 konnten diese Organismen, vorerst nur qualitativ, nachgewiesen werden. Studien im subtropischen und tropischen Pazifik haben gezeigt, dass Picocyanobakterien in den oberen 100m Wassersäule gleichmäßig verteilt vorkommen und von ihrer  $\text{N}_2$ -Fixierungsleistung her gleichbedeutend mit *Trichodesmium* und *Richelia*/Diatomeen-Symbiosen sein können, bzw. diese sogar übertreffen können (Zehr et al. 2001; Montoya et al. 2004). Solche Organismen haben Zelldurchmesser zwischen 2-10 $\mu\text{m}$  (Falcon et al. 2005) und sollten während der hier ausgewerteten Experimente durch die Verwendung von Glasfaserfiltern mit einem mittleren Porendurchmesser von 0,8 $\mu\text{m}$  erfasst worden sein. Insgesamt erscheinen die Ergebnisse der Studien von Wu et al. (2003) und Chen et al. (2004) bezüglich der  $\text{N}_2$ -Fixierungsraten im SCM wenig vertrauenswürdig.

### **5.3 Steuerfaktoren der N<sub>2</sub>-Fixierung im Auftriebsgebiet vor Vietnam**

Die im Kapitel 4 dargestellten Ergebnisse der Inkubationsexperimente zeigen, dass die N<sub>2</sub>-Fixierungsraten im Juli 2004, während des Südwestmonsuns, insgesamt höher lagen als im März 2005, während der Endphase der Nordostmonsunzeit. Außerdem fanden sich die höchsten Raten im Juli 2004 auf den Stationen außerhalb der vom Auftrieb beeinflussten Zone.

Da die N<sub>2</sub>-Fixierung ein physiologischer Prozess ist, müssen Abundanz und Aktivität verschiedener Arten diazotropher Planktonorganismen zwangsläufig durch das Zusammenspiel der verschiedenen physikalischen und chemischen Faktoren im aquatischen Milieu kontrolliert sein. In einer Phytoplanktongemeinschaft spielt weiterhin interspezifische Konkurrenz, z.B. um gemeinsam beanspruchte Nährsalze eine Rolle. Die artspezifischen Anforderungen diazotropher Planktonorganismen des tropischen und subtropischen Pelagials (*Trichodesmium* spp., *Richelia intracellularis* sowie einzellige Picocyanobakterien) wurden in einigen Studien untersucht (Carpenter et al. 1999; Mulholland und Capone 1999; Zehr et al. 2001; Mulholland et al. 2002; Falcon et al. 2005; LaRoche und Breitbarth 2005). Zu den wichtigsten Steuerfaktoren zählen demnach Licht, Temperatur, Konzentrationen gelöster, anorganischer Stickstoffformen (DIN) sowie die Verfügbarkeit potentiell limitierender Ressourcen wie Phosphat und Eisen. Im Folgenden können unter anderem Ergebnisse solcher Arbeiten dabei behilflich sein, die räumliche und saisonale Variabilität der N<sub>2</sub>-Fixierungsraten im Auftriebsgebiet vor Vietnam zu erklären. *Trichodesmium* spp., *Richelia intracellularis* sowie einzellige Picocyanobakterien wurden sowohl im Juli 2004 als auch im März 2005 qualitativ nachgewiesen, wobei *Trichodesmium* auf den meisten Stationen die Gemeinschaft der Diazotrophen dominiert haben dürfte (Hai, ION Nha Trang, pers. com.). Dementsprechend werden im Folgenden vor allem Studien zur Physiologie von *Trichodesmium* zu Hilfe genommen.

Für die Reduktion von einem Mol N<sub>2</sub> zu NH<sub>4</sub><sup>+</sup> mittels Nitrogenase werden 16 Mol ATP verbraucht, wobei allein das Aufbrechen der Triplettbindung des N<sub>2</sub>-Moleküls 12 ATP erfordert (Karl et al. 2002). Damit ist die N<sub>2</sub>-Fixierung zur Deckung des Stickstoffbedarfs erheblich energieaufwendiger als die Aufnahme reduzierter N-Verbindungen wie NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Die Energie für diesen Reaktionsschritt wird durch das Photosystem I der Diazotrophen gedeckt (Karl et al. 2002; Breitbarth 2004).

*Trichodesmium* ist durch seine Gasvakuolen befähigt, nahe der Oberfläche zu wachsen und besitzt dementsprechend einen an hohe Strahlungsintensitäten angepassten Photosyntheseapparat und einen hohen Kompensationspunkt (Capone et al. 1997). Radiometrische Messungen ( $\text{W/m}^2$ ) der Lichtintensitäten wurden nur auf Ausfahrt VG7 durchgeführt und betragen während der Inkubationen bis zu  $550 \text{ W/m}^2$ . Diese Lichtbedingungen entsprechen denen im tropischen Nordatlantik, wo regelmäßig hohe Abundanzen von *Trichodesmium* gefunden werden (Capone et al. 1997; Sanudo-Wilhelmy et al. 2001). Entsprechend unwahrscheinlich erscheint eine Hemmung der  $\text{N}_2$ -Fixierung während der Ausfahrten durch zu niedrige Strahlungsintensitäten. Allerdings gibt es Angaben über Lichthemmung der Nitrogenaseaktivität bei hohen Lichtintensitäten von ca.  $2500 \mu\text{E/m}^2 \cdot \text{s}$  (Carpenter et al. 1993).

Die mittleren Wassertemperaturen für die oberen 50m Wassersäule lagen im Juli 2004 bei  $26 \pm 2,9^\circ\text{C}$ , im März 2005 bei  $23,6 \pm 1,4^\circ\text{C}$ . Beide Werte liegen innerhalb des Bereichs zwischen  $20^\circ\text{C}$  und  $34^\circ\text{C}$ , der von LaRoche und Breitbarth (2005) als Toleranzbereich für *Trichodesmium* angegeben wird, in dem Nettowachstum stattfindet. Die Werte vom Juli 2004 entsprechen dem Temperaturoptimum der Art von  $24\text{-}30^\circ\text{C}$ . Auch Picocyanobakterien sind an die Temperaturverhältnisse tropischer Breiten angepasst zu sein, deren maximale Wachstumsraten bei Temperaturen zwischen ca.  $28^\circ\text{C}$  und  $30^\circ\text{C}$  bestimmt wurden (Falcon et al. 2005). Im Juli 2004 wurden auf den Stationen außerhalb des Deformationsradius, die durch die höchsten Oberflächentemperaturen von  $29,5^\circ\text{C}$  gekennzeichnet waren, auch die höchsten  $\text{N}_2$ -Fixierungsraten gemessen. Die vergleichsweise niedrigen  $\text{N}_2$ -Fixierungsraten, die während VG8 gemessen wurden, könnten teilweise im Zusammenhang mit den kühleren Temperaturen stehen, welche durch starke Winde verursacht waren (Hein, IfM Hamburg, pers. com.). Studien über die Abundanzverteilung von *Trichodesmium* im nördlichen Teil des SCM zeigen für zwei Ausfahrten im März erheblich niedrigere Abundanzen von *Trichodesmium* als während Juni/Juli und Oktober (Chen et al. 2003). Die Autoren erklären dieses Muster unter anderem mit den niedrigeren Wassertemperaturen im Frühling. Es erscheint gerechtfertigt zu vermuten, dass im Juli 2004 auf küstenfernen Stationen höhere Dichten an Diazotrophen beprobt wurden, wodurch sich aus den Experimenten die höheren Raten ergaben.

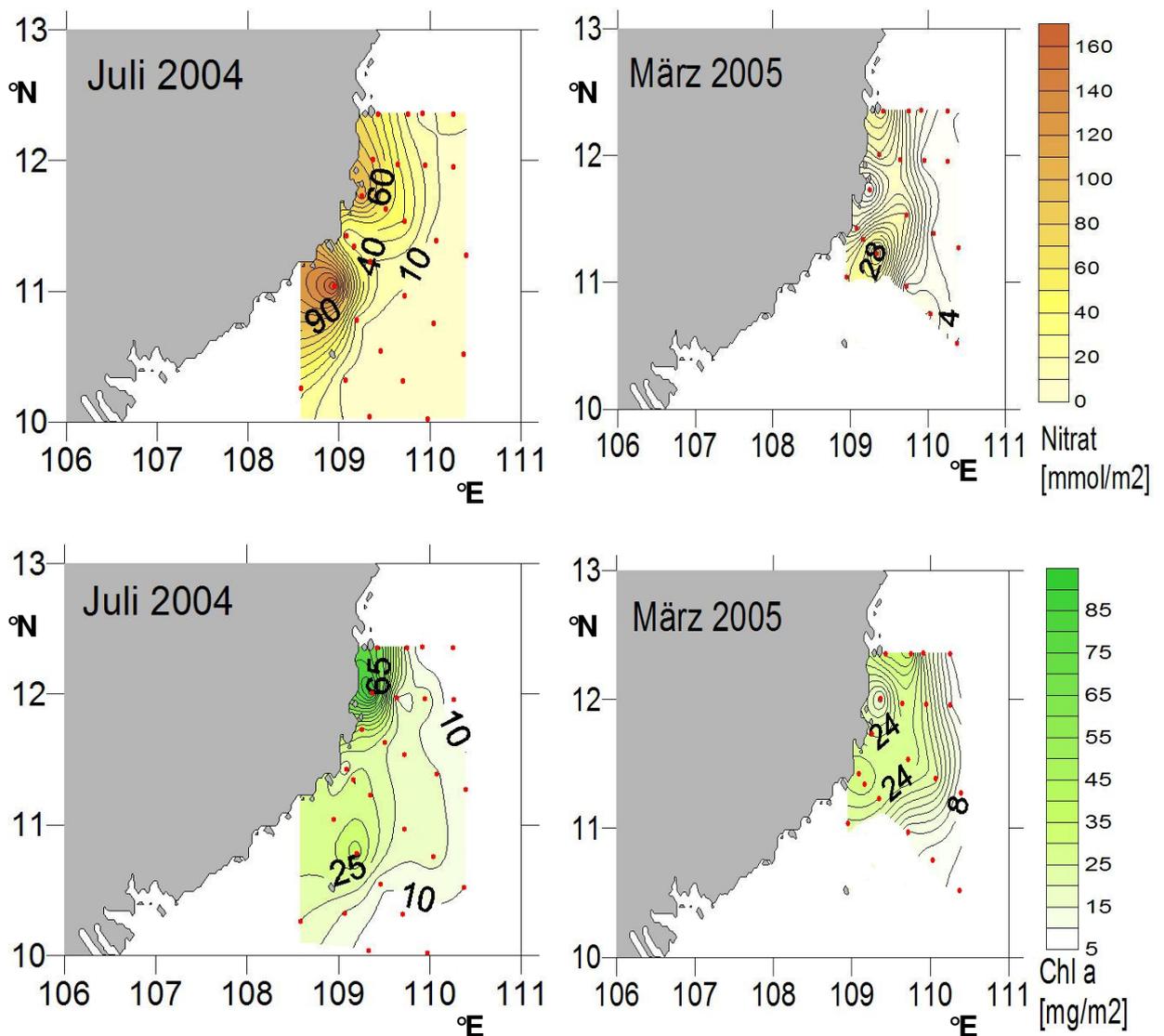
Die Temperatur hat auch indirekte Auswirkungen auf die Abundanz  $\text{N}_2$ -fixierender Zellen. Stärkere Sonneneinstrahlung verursacht höhere Wassertemperaturen, wodurch

die Stabilität der Wassersäule bzw. die Durchmischungstiefe zunehmen kann und der Nährstoffaustausch zwischen euphotischer Zone und subthermoklinem Wasser stärker beschränkt wird. Die aus einem solchen Szenario resultierenden oligotrophen Bedingungen gelten als eine der Voraussetzungen für die Entstehung von *Trichodesmium*-Blüten (Capone et al. 1997; LaRoche und Breitbarth 2005). Chen et al. (2003) erwähnen entsprechend eine Vertiefung der durchmischten Schicht und der Nitrakline zum Sommer hin als weitere Ursache für die höheren *Trichodesmium*-Abundanzen.

Eine Erhöhung von DIN-Konzentrationen durch eine Abflachung der Durchmischungstiefe oder durch Auftrieb sollte aus verschiedenen Gründen mit niedrigeren  $N_2$ -Fixierungsraten einhergehen. *Trichodesmium* spp. sind fakultative  $N_2$ -Fixierer und können alternativ auch DIN-Formen wie  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  sowie DON aufnehmen, wenn sie verfügbar sind (Mulholland und Capone 1999). In solchen Fällen wurde beobachtet, dass sie die  $N_2$ -Fixierung reduzieren oder einstellen. Das haben Versuche mit Laborkulturen, aber auch Probenahmen im Freiland gezeigt (Mulholland und Capone 1999). Allerdings wurden auch gegenteilige Ergebnisse dokumentiert, die zeigten, dass Nitratzusatz keine Auswirkungen auf die Nitrogenaseaktivität hatte (Chen et al. 1996). Der Grund dafür ist wahrscheinlich, dass die Reduktion von  $NO_3^-$  energieaufwendiger ist als die Reduktion der einzelnen, fixierten N-Atome (Karl et al. 2002). Die bereits reduzierte Stickstoffform  $NH_4^+$  wurde entsprechend, im Gegensatz zu  $NO_3^-$ , als effektiver Repressionsfaktor der *nifH* (Nitrogenase-Gen)-Transkription erkannt (Gallon et al. 1996). Trotzdem kann  $NO_3^-$  nach einer „Induktionsperiode“, in der die Zellen ihre enzymatische Ausstattung auf diese N-Quelle einstellen, von *Trichodesmium* genutzt werden (Mulholland und Capone 1999). Durch Adaptierung an eine „diazotrophe Lebensweise“ ist *Trichodesmium* jedoch aufgrund seiner langsamen Wachstumsrate bei der Nitrat- und/oder Phosphataufnahme gegenüber konkurrierendem Phytoplankton benachteiligt (Tyrell et al. 2003; LaRoche und Breitbarth 2005).

Eine solche Sukzession von schneller wachsenden Phytoplanktonarten durch erhöhte Nitratkonzentrationen dürfte ein Hauptgrund für die niedrigen  $N_2$ -Fixierungsraten in der Auftriebszone im Juli 2004 sein. Im oberen Teil der Wassersäule herrschten zwar auch an der Küste größtenteils oligotrophe Bedingungen, was sich daran zeigt, dass die Nährstoffkonzentration in den oberen ca. 20m nahe der Nachweisgrenze lagen (mit Ausnahme der Station 62 am 20.7.04). Durch eine Darstellung der

Horizontalverteilung der Bestände an Nitrat ( $[\text{mmol}/\text{m}^2]$ ) und Chlorophyll ( $[\text{mg}/\text{m}^2]$ ) zeigt sich jedoch deutlich der Horizontalgradient in der Verfügbarkeit an Nitrat für das Phytoplankton (Abbildung 21, Juli 2004). Die Werte wurden über die oberen 40m Wassersäule integriert, weil diese Tiefe im Bereich der euphotischen Zone lag (jene lag meist um 40m). Pro Quadratmeter war im Juli 2004 nahe der Küste bis über 10fach mehr Nitrat vorhanden als auf den küstenfernen Stationen, bzw. bis 6fach mehr Chlorophyll. In dieser Zone lagen entsprechend die niedrigsten  $\text{N}_2$ -Fixierungsraten. Auch im März 2005 war ein Konzentrationsgradient zur Küste hin vorhanden, allerdings nicht so deutlich ausgeprägt wie zu Zeiten des Auftriebs (Abbildung 21, März 2005).



**Abbildung 21:** Vergleich der Bestände an Nitrat  $[\text{mmol}/\text{m}^2]$  und Chlorophyll a  $[\text{mg}/\text{m}^2]$  zwischen Juli 2004 und März 2005. Die Werte wurden über die oberen 40m Wassersäule integriert.

Diese höheren Nährstoffkonzentrationen könnten mit der aus Norden kommenden Strömung verfrachtet worden bzw. durch lokal auftretende, mesoskalige hydrographische Prozesse (Eddies) aus tieferem Wasser nach oben gelangt sein (Hein, IfM Hamburg, pers. com.). Die Bestände lagen jedoch mit höchstens 33 mg Chl *a*/m<sup>2</sup> bzw. 38 mmol NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>2</sup> drei- bis viermal niedriger als im Juli 2004 (maximal 94 mg Chl *a*/m<sup>2</sup> bzw. 170 mmol NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>2</sup>). Die höchste N<sub>2</sub>-Fixierungsrate der Ausfahrt VG8 wurde auf Station 41 gefunden (60,1 μmol N/m<sup>2</sup>\*d). Auf dieser Station betrug der Nitratbestand 2,9 mmol NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>2</sup> und lag damit 5-9fach niedriger als auf den Küstenstationen 21, 31 und 51. Dieser Befund bestätigt die Bedeutung der DIN-Konzentration als Steuerfaktor der N<sub>2</sub>-Fixierung.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass beispielsweise Tyrell et al. (2003) im Widerspruch zu den Schlussfolgerungen von Chen et al. (2003) die Vorteile einer flachen Durchmischungstiefe für *Trichodesmium* betonen. Die Autoren fanden entlang eines Nord-Süd-Transekts im Atlantik zwischen 0-15°N die höchsten *Trichodesmium*-Abundanzen, und zwischen 5-30°S die niedrigsten Abundanzen. Dabei lagen die Durchmischungstiefen im Nordabschnitt des Transektes zwischen 10-40m und im Südabschnitt zwischen 60-130m. *Trichodesmium*-Zellen sind dazu befähigt, Vertikalmigrationen durchzuführen, um nachts an der Basis der Pycnokline Phosphat aufzunehmen (Karl et al. 1992). Limitierung der N<sub>2</sub>-Fixierung durch Verfügbarkeit an DIP wurde in einigen Meeresregionen gefunden (Letelier und Karl 1996; Sanudo-Wilhelmy et al. 2001). Dementsprechend vermuten Tyrell et al. (2003), dass eine tiefe Durchmischung für das *Trichodesmium*-Wachstum unförderlich sei, da die Vertikalmigration, welche über Kohlenhydrat- und Protein-„Ballast“ der Zellen gesteuert ist, viel Energie verbraucht. Vor Vietnam lagen die Durchmischungstiefen im Juli 2004 in der Auftriebszone bei 16,6±8,5m und damit signifikant unterschiedlich von denen außerhalb des Deformationsradius (34,5±11,9m). Im März 2005 lagen sie zwischen 6m (Küstenstation 42) und höchstens 67m (Station 56), bei einem Durchschnittswert von 29,8±14m. Durchmischungstiefen von bis zu 130m, wie Tyrell et al. (2003) sie für den äquatorialen Atlantik angeben, wurden nicht gefunden. Möglicherweise wird ab einer bestimmten Durchmischungstiefe die kritische Tiefe für *Trichodesmium* überschritten, wodurch die Nettophotosyntheserate negativ wird. Dadurch könnte auch die energetisch aufwendige N<sub>2</sub>-Fixierung und/oder die Erschließung der „tiefen“ Phosphatquellen reprimiert sein. Allerdings kann *Trichodesmium* mittels des Membranenzym APA (alkaline Phosphatase) auch DOP

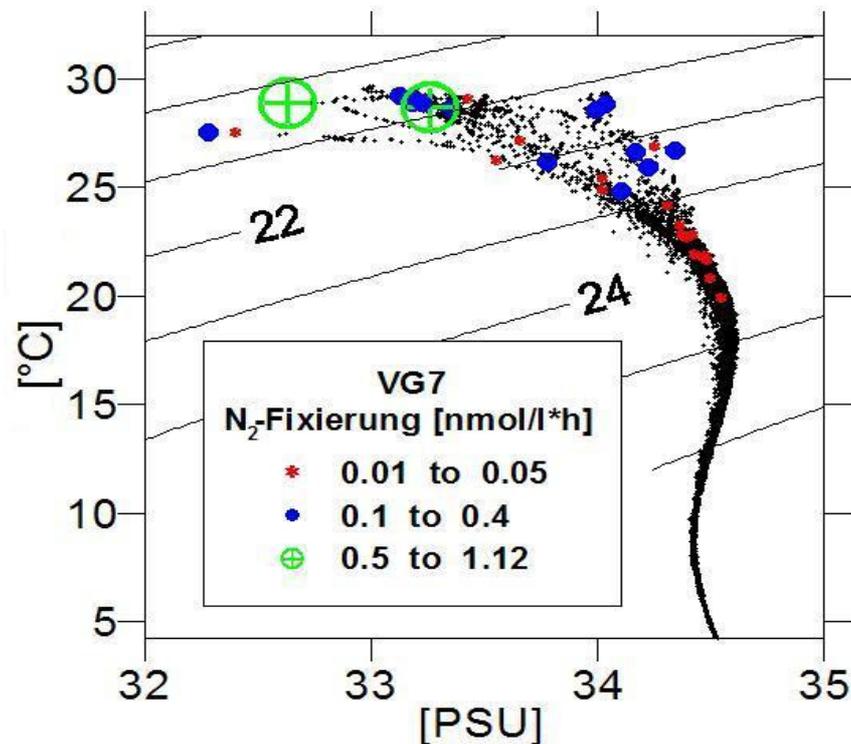
hydrolysieren und auf diese Weise einen Großteil seines Phosphatbedarfs decken (Mulholland et al. 2002).

Sowohl diese Anpassung als auch die relativ flachen Durchmischungstiefen könnten unter anderem als Erklärung dazu dienen, warum im Untersuchungsgebiet auf beiden Ausfahrten keine konsistente Phosphatlimitierung der N<sub>2</sub>-Fixierung nachweisbar war. Erhöhte Raten nach Phosphatzusatz fanden sich nur auf wenigen Stationen, auf anderen Stationen ergaben sich gegenteilige Ergebnisse (Tabelle 3 und 4). Zumindest kann nicht ganz ausgeschlossen werden, dass Phosphat auf manchen Stationen für das diazotrophe Plankton eine limitierende Ressource war. Phosphatlimitierung der N<sub>2</sub>-Fixierung wäre für das SCM eine begründete Annahme, da hier regelmäßig eisenreiche Staubfrachten aus der Wüste Gobi niedergehen (Duce 1991) und eine Eisenlimitierung entsprechend unwahrscheinlich erscheinen lassen (Wu et al. 2003). Diazotrophe können durch ihren vergleichsweise hohen Eisenbedarf in landfernen Meeresgebieten, beispielsweise dem Südpazifik, eisenlimitiert sein (Falkowski 1997; Kustka et al. 2002; Kustka et al. 2003). Dies wurde aber auch für den tropischen Nordostatlantik bestätigt, der regelmäßig von Saharastaub „gedüngt“ wird. Dort konnten Mills et al. (2004) nachweisen, dass die N<sub>2</sub>-Fixierung durch Zugabe von 0,2 µmol/l Phosphat 2-3fach verstärkt wurde. Allerdings ergab sich für zwei Stationen, dass nur in den Parallelen verstärkte N<sub>2</sub>-Fixierung auftrat, denen sowohl Phosphat als auch 2 nM Eisen zugegeben wurde. Einen ähnlichen, verstärkenden Effekt auf die N<sub>2</sub>-Fixierung hatte die Zugabe von Saharastaub, was von den Autoren als Hinweis darauf gewertet wurde, dass der Staub die richtige Zusammensetzung hat, um die P-Fe-Colimitierung aufzuheben. Bemerkenswert war, dass für dieses Gebiet trotz der regelmäßigen, bedeutenden Depositionen von Saharastaub nachgewiesen werden konnte, dass ein Zusatz von Eisen die N<sub>2</sub>-Fixierung weiter verstärkte. Mills et al. (2004) interpretierten dies als Indiz dafür, dass nicht das gesamte Eisen, welches über Stäube eingetragen wird, auch bioverfügbar ist.

In diesem Zusammenhang sind Ergebnisse von Wu et al. (2003) aus dem SCM interessant. Die Studien wurden im Nordteil des SCM, nahe der Straße von Luzon durchgeführt. Dort fanden Wu et al. (2003) zwischen März und Juli 2000 einen Anstieg der Konzentration an partikulärem Eisen von 0,1-0,2 nM auf 3-4 nM (Staubeinträge), wobei die Konzentration an gelöstem Eisen nur von 0,2 nM auf 0,3 nM zunahm. Phosphatkonzentrationen wurden mit hochsensitiven Methoden bestimmt, die Konzentrationen im nanomolaren Bereich erfassen können. Die

Konzentrationen lagen auch unter Bedingungen der saisonal verstärkten Stratifikation während des schwächeren Südwestmonsuns bei minimal 5 nM, vergleichbar mit den oligotrophen Gewässern des nordpazifischen Strömungskreises, aber eine Zehnerpotenz höher als oberhalb der Thermokline des westlichen Nordatlantiks (0,4nM). Laut Wu et al. resultierten diese Befunde möglicherweise aus einer zu niedrigen Konzentration an eisenbindenden organischen Liganden, wodurch die N<sub>2</sub>-Fixierer im SCM eisenlimitiert seien und das vorhandene Phosphat nicht aufbrauchen könnten. Die Überlegung beruht auf der Tatsache, dass Eisen im sauerstoffreichen Meerwasser hauptsächlich in partikulärer Form (Fe<sup>3+</sup>) vorkommt und dadurch für die Assimilation durch Phytoplankton nicht zur Verfügung steht. Es ist nicht vollständig geklärt, welche der zahlreichen organischen Liganden die Bioverfügbarkeit des Eisens tatsächlich erhöhen, und welche davon das Gegenteil bewirken (Achilles et al. 2003). Für das Auftriebsgebiet vor Vietnam kann basierend auf den verfügbaren Ergebnissen und den Schlussfolgerungen von Wu et al. (2003) nur spekuliert werden, dass die N<sub>2</sub>-Fixierung möglicherweise durch Verfügbarkeit von Eisen limitiert war, bzw. durch Eisen und Phosphat.

Die mit Abstand höchsten N<sub>2</sub>-Fixierungsraten fanden sich im Juli 2004 auf Station 83 (Abbildung 10 und 11). Die Zuordnung der volumetrischen N<sub>2</sub>-Fixierungsraten dieser Ausfahrt zu den entsprechenden Datenpunkten im T/S-Diagramm zeigt, dass die hohen Raten der Station 83 in der SSW-Wassermasse mit den niedrigsten Salzgehalten gemessen wurden (Abbildung 22). Diese Wassermasse ist durch Mekongwasser beeinflusst. Interessant ist, dass sich eine ähnliche Zuordnung auch für Ausfahrt VG3 (Sommermonsun 2003) zeigen ließ, denn auch in diesem Jahr fand sich die SSW-Wassermasse, in der die mit Abstand höchsten Raten gemessen wurden (Voß et al., in prep.). Diese Ergebnisse werfen die Frage auf, ob das der SSW-Wassermasse beigemischte Mekongwasser einen Einfluss auf Abundanz und Aktivität von Diazotrophen haben könnte. Carpenter et al. (1999) fanden im tropischen Westatlantik vor Südamerika im Oktober 1996 hohe N<sub>2</sub>-Fixierungsraten von 3200±1400 µmol N/m<sup>2</sup>\*d. Diese Meeresregion wird vor allem zwischen April und Oktober durch die Ausflüsse von Amazonas und Orinoco beeinflusst. Im Bereich der Flussfahnen (28-34 PSU) war eine Blüte der *Hemiaulus/Richelia intracellularis*-Symbiose für die nahezu gesamte N<sub>2</sub>-Fixierung verantwortlich, weiter

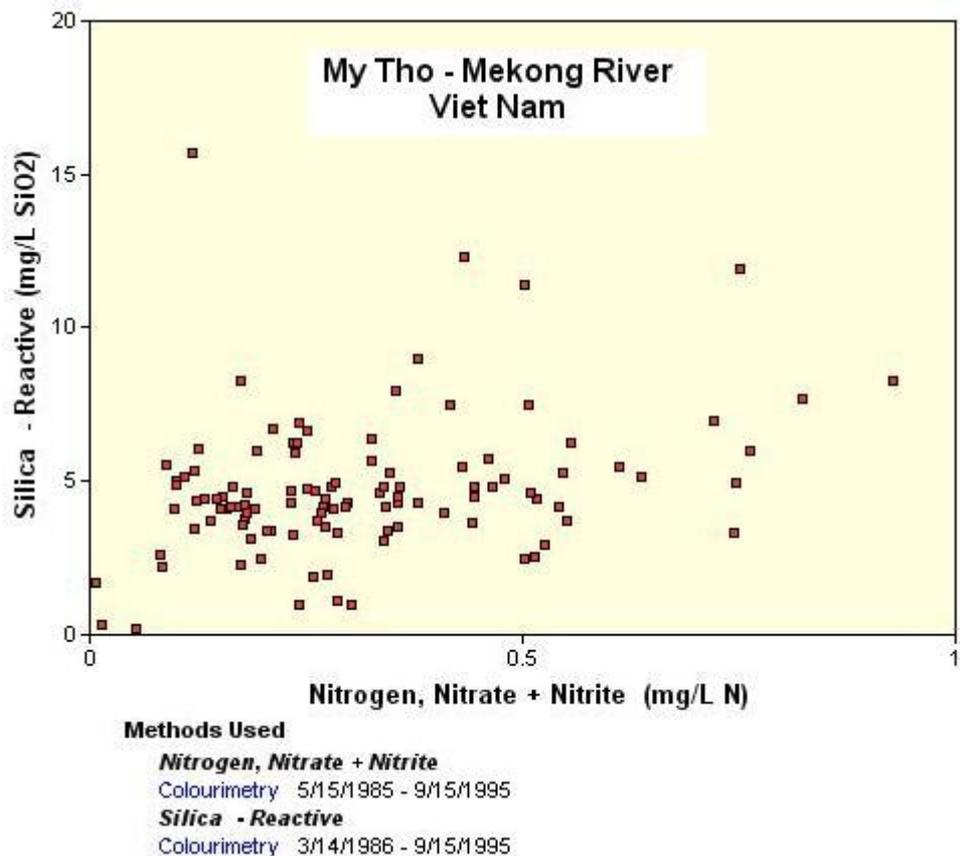


**Abbildung 22:** Einordnung der volumetrischen  $N_2$ -Fixierungsraten (Juli 2004) in das T/S-Diagramm

küstenfern ( $>35$  PSU) fanden sich dagegen *Trichodesmium*-Blüten (Carpenter et al. 1999; Subramaniam 2005).

Carpenter et al. (1999) spekulieren in ihrer Arbeit über die Effekte des Flusswassereintrags und nennen Silikat und Eisen als wahrscheinlichste Initiationsfaktoren der Blüte der Diatomeen-Cyanobakterien-Symbiose. Flüsse sind eine Hauptquelle für Eisen (Day et al. 1989). Mit ihrem grundsätzlich anderen Chemismus könnten sie eine Quelle für bioverfügbares Eisen oder für andere Spurenstoffe (z.B. Molybdän) sein, die in Küstengewässern von Diazotrophen als Cofaktoren der Nitrogenase benötigt werden. Die Aufhebung einer potentiellen Limitierung der Diazotrophen durch Einträge solcher Spurenstoffe in die SSW-Wassermasse wäre auch eine denkbare Erklärung für die hohen Raten auf Station 83. Im Rahmen des Messprogramms der Ausfahrten wurden keine Eisenkonzentrationen bestimmt, und die Zusammensetzung der Phytoplanktongemeinschaft im Juli 2004 ist noch nicht analysiert worden. Die Bestimmung der Silikatkonzentrationen schlug im Juli 2004 fehl, sodass auch diese Daten nicht verwendet werden können. Einzelne Indizien lassen sich trotzdem zusammentragen, um die SSW-Wassermasse weiter zu charakterisieren und um Vermutungen über mögliche „Hauptakteure“ der  $N_2$ -Fixierung anzustellen:

Mit den kolorimetrischen Nährstoffanalysen konnten in der SSW-Wassermasse zwischen 0 und 20m kein Nitrat oder Phosphat nachgewiesen werden. Auf Station 83 wurden erst in 40m Tiefe Konzentrationen von  $3,2 \mu\text{mol/l NO}_3^-$  und  $0,3 \mu\text{mol/l PO}_4^{3-}$  gemessen. Die  $\text{N}_2$ -Fixierungsraten lagen in den nährstofffreien 0-20m Tiefe zwischen 0,77 und 1,12  $\text{nmol N/l}\cdot\text{h}$ , in 40m Tiefe bei 0,01  $\text{nmol N/l}\cdot\text{h}$  (Abbildung 10B, St. 83). Diese Ergebnisse bestätigen zwar, dass  $\text{N}_2$ -Fixierung hauptsächlich in der oligotrophen, euphotischen Deckschicht stattfindet, lassen aber keine Schlussfolgerungen über die Artenzusammensetzung der Diazotrophen zu. Rein qualitativ wurden auf der Station 83 sowohl *Trichodesmium* als auch Diatomeen der Gattung *Rhizosolenia* nachgewiesen. Diese Diatomeenart kann wie *Hemiaulus* mit *Richelia intracellularis* assoziiert sein (Villareal 1991). Aus den Salinitätsverteilungen kann nicht abgeleitet werden, welche Diazotrophen dominiert haben könnten. Für *Trichodesmium* wird ein Bereich zwischen 33 und 37 PSU als optimal für Wachstum und  $\text{N}_2$ -Fixierung angegeben, Werte von bis zu 22 PSU werden aber auch toleriert (LaRoche und Breitbarth 2005). Indizien für einen möglichen Selektionsvorteil für Diatomeen/Cyanobakterien-Symbiosen liefern Si:N-Werte im Flusswasser des Mekong.



**Abbildung 23:**  $[\text{SiO}_2]$ , aufgetragen über  $[\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-]$ . Darstellung der monatlichen Durchschnittswerte aus ca. 10 Jahren. Datenquelle: <http://www.gemstat.org>.

Die in Abbildung 23 dargestellten Konzentrationen sind auf der website des „Global Environment Monitoring System“ der UNO archiviert (<http://www.gemstat.org>, Mekong Watershed, Station My Tho) und decken einen Zeitraum von ca. 10 Jahren ab. Die Messstation liegt in dem Ort My Tho bei 10,35°N und 106,36°E, ungefähr 80km flussaufwärts von der Station VT. Abbildung 23 zeigt, dass ein Großteil der Werte im Bereich zwischen ca. 3-5 mg/l [ $\text{SiO}_2$ ] und zwischen ca. 0,1-0,5 mg/l [ $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ] liegt. Wenn man diese Werte in molare Massen umrechnet, erhält man Si:N-Verhältnisse zwischen ca. 3 und 15. Das Si:N-Verhältnis in der Biomasse von Diatomeen beträgt in niedrigen Breiten durchschnittlich 1:1, und Diatomeen tendieren dazu, eine Phytoplanktongemeinschaft zu dominieren, wenn in der Fraktion gelöster Nährstoffe Si:N-Verhältnisse  $>1$  vorherrschen (Brzezinski 1985; Egge und Asknes 1992; Higginson und Altabet 2004). Möglicherweise sind Symbiosen aus Diatomeen und Cyanobakterien bereits vor der Mündung durch hohe Si:N-Verhältnisse begünstigt, wodurch die relativ hohen Raten von 0,18 nmol N/l\*h auf St. VT und 0,14 nmol/l\*h auf St. 91 erklärbar wären (beide 0m Tiefe). Die Tatsache, dass auf den übrigen Stationen in der SSW-Wassermasse oberflächennah kein Nitrat nachweisbar war (auch nicht im Juli 2003, VG3), spricht dafür, dass die N-Frachten des Flusses bereits in Mündungsnähe nahezu vollständig aufgezehrt werden. Unter der Annahme, dass dann noch überschüssiges Silikat vorhanden ist, könnten Symbiosen aus Diatomeen und *Richelia intracellularis* verstärkt begünstigt sein, indem sie gelöstes  $\text{N}_2$  als N-Quelle nutzen.

### **5.4 Bedeutung der N<sub>2</sub>-Fixierung im regionalen Stickstoffkreislauf**

Die Auflistung in Tabelle 5 zeigt, dass vor allem die N<sub>2</sub>-Fixierungsraten auf den küstenfernen Stationen im Juli 2004 im gleichen Bereich liegen wie Werte aus anderen tropisch-subtropischen Meeresgebieten, z.B. dem tropischen Nordatlantik (Voss et al. 2004). Die maximale Rate von 485  $\mu\text{mol N/m}^2\cdot\text{d}$  auf Station 83 entspricht Werten aus dem subtropischen Nordpazifik (Montoya et al. 2004). Innerhalb der Auftriebszone lagen die Werte im Juli 2004 niedriger als im März 2005, aber etwa gleich hoch wie Werte aus dem westlichen, tropischen Nordatlantik (Voß et al. 2004).

Insgesamt verdeutlichen die Ergebnisse aus dem Auftriebsgebiet vor Vietnam, dass die N<sub>2</sub>-Fixierung vergleichsweise hoch ausfallen kann, jedoch einer deutlichen saisonalen und räumlichen Variabilität unterliegt. Die saisonale Variabilität zeigte sich ähnlich ausgeprägt im Vergleich der Ergebnisse der Sommermonsunausfahrt (Juli 2003, 12-190  $\mu\text{mol N/m}^2\cdot\text{d}$ ) mit denen der Intermonsunausfahrt (April 2004, 2-36  $\mu\text{mol N/m}^2\cdot\text{d}$ ) (Voß, pers. com.). Eine Abschätzung der durch N<sub>2</sub>-Fixierung eingetragenen N-Mengen durch Extrapolation auf längere Zeiträume (Monsunperioden, Jahr) bzw. größere Gebiete (Fläche des SCM) erscheint auf der Datengrundlage der vorliegenden Arbeit problematisch, auch unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Intensität des Auftriebs im Zeitraum einer Südwestmonsunperiode stark variieren kann, und damit wohl auch die N<sub>2</sub>-Fixierung.

Die Berechnung der Beiträge der N<sub>2</sub>-Fixierung zur Gesamtprimärproduktion ist eine Möglichkeit, die Bedeutung der N<sub>2</sub>-Fixierung für die regionale Produktivität zu beurteilen. Sie zeigen ein ähnlich variables Verteilungsmuster. Die über das Redfield-Verhältnis ( $\text{C:N} \triangleq 6,625$ ) berechneten Werte reflektieren die Unterschiede in den N<sub>2</sub>-Fixierungsraten zwischen Juli 2004 und März 2005 sowie die Verteilung der höchsten N<sub>2</sub>-Fixierungsraten zwischen der Auftriebszone und den oligotrophen, küstenfern gelegenen Stationen im Juli 2004. Den höchsten berechneten Beitrag zur Primärproduktion leisteten die Diazotrophen im Juli 2004 auf Station 55, mit 6,8%. Ansonsten lagen die Werte mit  $3 \pm 2$  % niedriger als in vergleichbaren Meeresgebieten, wie etwa dem tropischen Nordatlantik (bis 12%), dem zentralarabischen Meer (13,5%) oder der schon erwähnten Blüte von

**Tabelle 5:** N<sub>2</sub>-Fixierungsraten, bestimmt in verschiedenen tropisch-subtropischen Meeresregionen. VG7/8: Integration immer 40m, Angabe der MW±Standardabweichung, sowie in Klammern Integration für Minima und Maxima aus jeweils 2 Parallelen/Tiefe. Für die VG-Fahrten sind außerdem die Beiträge der N<sub>2</sub>-Fixierung zur Gesamtprimärproduktion für die oberen 40m Wassersäule gezeigt, sowie verfügbare Werte aus anderen Meeren. Die %-Anteile wurden unter Annahme des Redfield-C:N Verhältnisses von 6,6 errechnet. **Anmerkung VG7:** Die Ergebnisse der Experimente auf der Nachtstation (St. 66) sowie auf flachen (<40m) Küstenstationen (91 und VT) wurden nicht in die Berechnungen miteinbezogen. **Anmerkung VG8:** Die Werte von Station 32 sind nicht einbezogen, da hier nur Oberflächenwasser bei 100% Licht inkubiert wurde. **Die tiefenintegrierten N<sub>2</sub>-Fixierungsraten der einzelnen Stationen von VG7/8 sind im Anhang aufgelistet.** x bedeutet: keine Angabe in der Literaturquelle. \*WTNA/ETNA: western/eastern tropical north atlantic.

Untersuchungsgebiete	N <sub>2</sub> -Fixierung [ $\mu\text{molN}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ ] (MW±S.D., sowie ggf. min-max), n Stationen	Primärproduktion [mmolC/m <sup>2</sup> ·d] (MW±S.D., sowie ggf. min-max)	%-Anteil der C-Bindung durch N <sub>2</sub> -Fixierung an Gesamtprimärproduktion	Methode	Quellenangabe
Vietnam (Juli 2004, Südwestmonsun, <b>VG7</b> )	Auftrieb: 23±6 (14-33), n=4 Küstenfern: 138±126 (27-485), n=7	Auftrieb: 103±26 (66-142) Küstenfern: 29±15 (12-65)	Auftrieb: 0,2±0,1 (0,1-0,3) Küstenfern: 3±2 (0,8-6,8)	<sup>15</sup> N <sub>2</sub> -Tracer	Diese Arbeit
Vietnam (März 2005, Nordostmonsun, <b>VG8</b> )	31±24 (7-91), n=6	24±14 (9-50)	1,2±1 (0,05-3)	<sup>15</sup> N <sub>2</sub> -Tracer	Diese Arbeit
Tropischer Nordatlantik (Oktober/November 2002)	WTNA*: 24±18, n=5 ETNA*: 140±78 n=5 (insgesamt: 4-255)	x	1-12,2	<sup>15</sup> N <sub>2</sub> -Tracer	Voß et al. (2004)
Hemiaulus/Richelia -Blüte in der Amazonas-Fahne (Oktober 1996)	3200±1400 (n=14)	93±8	25	Acetylenreduktion	Carpenter et al. (1999)
Tropischer Nordatlantik (Daten von 1994-2003)	239±38 (n=154)	x	x	<sup>15</sup> N <sub>2</sub> -Tracer und Acetylenreduktion	Capone et al. (2005)
Östlicher, subtropischer Nordpazifik (Juni/Juli 2002)	520±160 (n=10)	x	x	<sup>15</sup> N <sub>2</sub> -Tracer	Montoya et al. (2004)
Zentralarabisches Meer, <i>Trichodesmium</i> -Blüte (Mai 1995)	129±23 (0-5m, n=5)	x	13,5 (Faktor 5,2 anstatt Redfield)	<sup>15</sup> N <sub>2</sub> -Tracer und Acetylenreduktion	Capone et al. (1998)

*Hemiaulus/Richelia intracellularis* im tropischen Atlantik (bis 25%). Im März 2005 lagen diese Anteile bei  $1,2 \pm 1$  % und damit höher als in der Auftriebszone im Juli 2004. Diese Befunde unterstützen die Vermutung, dass die Diazotrophen auf den küstenfernen Stationen einen höheren Anteil an der Phytoplanktonbiomasse hatten als auf den Stationen innerhalb des Deformationsradius. Weiterhin bestätigen sie, dass die Bedeutung der  $N_2$ -Fixierung während des Nordostmonsuns geringer war als im oligotrophen Teil des Untersuchungsgebiets während des Südwestmonsuns.

Die Umrechnung der assimilierten N-Mengen in Kohlenstoffäquivalente basiert auf der Annahme, dass der Einbau von C:N in ihre Biomasse gemäß der Redfield-Stöchiometrie von 106:16 geschieht. Dieses Elementverhältnis konnte für Biomasse von *Trichodesmium* und anderen Phytoplanktern in vielen Fällen nachgewiesen werden (LaRoche und Breitbarth 2005, sowie Verweise darin). Orcutt et al. (2001) weisen jedoch darauf hin, dass die C:N-Verhältnisse der Biomasse von *Trichodesmium* bei durchschnittlich 6,6 liegen können, während die C:N-Stöchiometrie der gemessenen Aufnahmearten zwischen 14 und 425 variieren (Orcutt et al. 2001). Die *Trichodesmium*-Kolonien für diese Studie stammten von der subtropischen Bermuda-Atlantic Time Series (BATS)-Station. Die höchsten C:N-Aufnahmeverhältnisse fanden sich im Sommer während der Zeit, in der die Primärproduktion der Kolonien am höchsten war, die  $N_2$ -Fixierung jedoch relativ konstant blieb. In der gleichen Arbeit wird auch die schon erwähnte Assimilation von „Ballast“-Kohlenstoff als möglicher Grund für solch hohe C:N-Aufnahmeverhältnisse bei *Trichodesmium* angegeben. Die Entkoppelung von  $N_2$ -Fixierung und Primärproduktion wurde aber beispielsweise auch für die Entwicklung einer Cyanobakterienblüte aus *Nodularia spumigena*, *Anabaena* sp. und *Aphanizomenon* sp. in der Ostsee gezeigt, wobei die C:N-Aufnahmeverhältnisse im Tagesrhythmus zwischen 0,8 und 26,2 variierten (Gallon et al. 2002). In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, dass auf den Stationen 54 und 31 im März 2005 auch bei 0% Licht  $N_2$ -Fixierung nachweisbar war. Vor allem die Untersuchungen von Orcutt et al. (2001) an *Trichodesmium* deuten an, dass die aus der  $^{15}N$ -Assimilation abgeleitete Primärproduktion der Diazotrophen unterschätzt sein könnte.

Einige Gründe sprechen dafür, dass die Bedeutung der  $N_2$ -Fixierung als Quelle für „neuen“ Stickstoff nicht allein mit den Ergebnissen der während des Tages durchgeführten Inkubationen beurteilt werden kann. Bereits erwähnt wurde die mögliche Unterschätzung der N-Assimilation durch DON-Abgabe der Diazotrophen.

Die Annahme, dass die diazotrophe Aktivität auf die Länge des Tages beschränkt ist, gilt nachgewiesenermaßen nur für *Trichodesmium*. Für diesen Organismus konnte gezeigt werden, dass die N<sub>2</sub>-Fixierung durch endogene Steuerung an die Lichtperiode des Tages gekoppelt ist (Capone et al. 1997 und Verweise darin). N<sub>2</sub>-Fixierungsraten von *Richelia intracellularis* als Symbiont von Diatomeen wurden meist während des Tages gemessen (siehe z.B. Carpenter, 1999), wobei nicht vollständig geklärt scheint, ob der mit Heterocysten ausgestattete Organismus *Richelia* tatsächlich nur während des Tages Stickstoff fixiert (Zehr und Ward 2002). Für die einzelligen Picocyanobakterien wird angenommen, dass sie hauptsächlich nachts Stickstoff fixieren, um auf diese Weise die O<sub>2</sub>-sensitive Nitrogenaseaktivität von der Photosynthese zu entkoppeln (Zehr et al. 2001; Falcon et al. 2005). Dies wäre eine mögliche Erklärung für die relativ hohe Rate von 0,26 nmol N/l\*h, die im Juli 2004 nachts (St. 66) gemessen wurde. Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, sind auch heterotrophe Bakterienstämme nachgewiesen, die Nitrogenase exprimieren und möglicherweise zu hohen N<sub>2</sub>-Fixierungsraten bestimmter Gebiete beitragen (Zehr et al. 2001; Montoya et al. 2004). Solche Organismen wären jedoch aufgrund ihrer Größe nicht im POM der 0,8-µm-Probenfilter aufgefangen worden. Insgesamt konnte also durch die hauptsächlich tagsüber gemessene N<sub>2</sub>-Fixierung sicherlich nicht die Aktivität aller potentiell vorhandenen Diazotrophen erfasst werden.

In Ergänzung zu den Ratenmessungen können die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Nitrats benutzt werden, um eine Abschätzung des Gesamteintrags an „diazotrophen Stickstoff“ zu versuchen. Das Konzept beruht, wie bereits in der Einleitung angedeutet, auf den deutlich unterschiedlichen Isotopensignaturen von „Tiefennitrat“ und N<sub>2</sub>.

Nitrat entsteht in oxischen, dysphotischen Wasserschichten im Meer durch Remineralisation von partikulärem organischem Material (POM). Diese Remineralisation erfolgt innerhalb von zwei Schritten: Ammonifikation und Nitrifikation. Der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des entstehenden Nitrats ist abhängig vom  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des POM, sowie von eventuell auftretender Fraktionierung während der Remineralisation. Nahezu der gesamte Stickstoff im Meer wird zu Nitrat oxidiert, und man geht davon aus, dass die Oxidation von Ammonium unterhalb der euphotischen Zone komplett abläuft, wodurch Fraktionierungsprozesse vernachlässigt werden können (Wada 1980). Wenn der Stickstoff durch Nitrifikation komplett in Nitrat überführt wird, dann ist der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Nitrats sozusagen ein Abbild der Isotopensignatur des Stickstoffs, der in Organismen eingebaut wurde. Wenn die

Zellen diazotropher Cyanobakterien remineralisiert werden, entsteht Nitrat mit einem  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von ca.  $-1-0\text{‰}$ . Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Nitrat des Tiefenwassers aus verschiedenen Meeresgebieten liegen zwischen  $4,5\text{‰}$  und  $5\text{‰}$  (Liu und Kaplan 1989; Liu et al. 1996; Sigman et al. 2000; Montoya et al. 2002). Unter der Annahme, dass die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des gemessenen Nitrats ein Mischsignal darstellen, welches sich ausschließlich aus den genannten zwei Quellen ergibt, kann man die relativen Anteile des Stickstoffs aus beiden Quellen mit Hilfe einer einfachen Mischungsgleichung berechnen:

$$\delta^{15}\text{N-NO}_3^- \text{Mischsignal} = f1 * (\delta^{15}\text{N-NO}_3^- \text{Fixierung}) + f2 * (\delta^{15}\text{N-NO}_3^- \text{Tiefe})$$

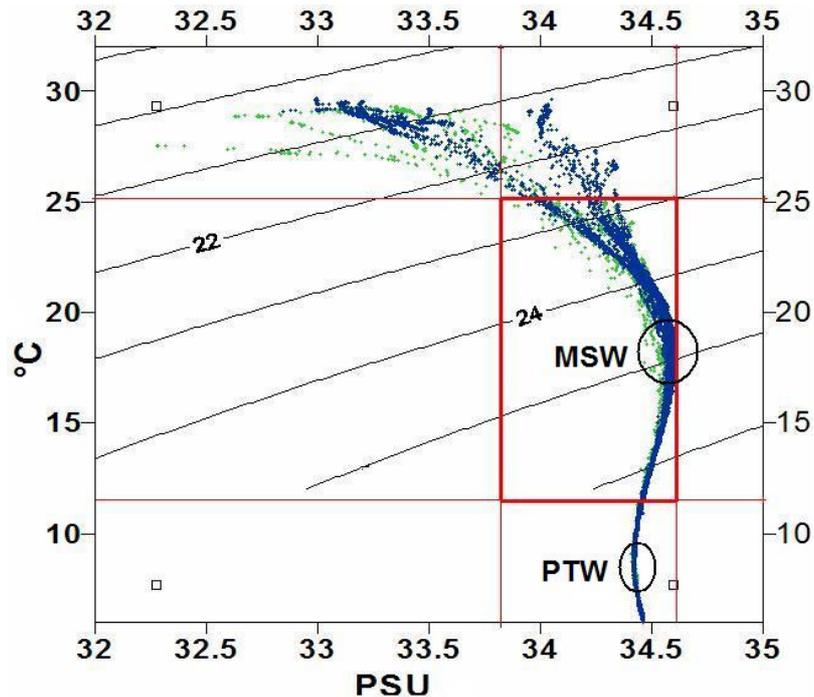
wobei man die relativen Anteile der beiden Fraktionen erhält, wenn man davon ausgeht, dass

$$f1+f2=1$$

ergibt.

Ein ähnlicher Ansatz wurde beispielsweise im Schelfmeer nordöstlich von Taiwan angewendet, um die relativen Anteile von diazotrophem Stickstoff im Nitrat des dort auftreibenden Wassers zu identifizieren (Liu et al. 1996). Die Autoren fanden im NPIW (north pacific intermediate water) zwischen 500-800m  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  Werte von  $6,1 \pm 0,2\text{‰}$ . Das Auftriebswasser wurde als eine Mischung aus NPIW und NPTW (north pacific tropical water) identifiziert, wobei das auftreibende Nitrat Isotopensignaturen von  $4,7 \pm 0,6\text{‰}$  trug. Unter Annahme des Eintrags von diazotrophem Nitrat mit einer Signatur von  $-0,9 \pm 1\text{‰}$  ergab sich, dass  $20 \pm 9\%$  des Nitrats aus  $\text{N}_2$ -Fixierung stammen müsste.

Abbildung 24 zeigt den Bereich der Wassermassen von Juli 2004, aus dem die gemessenen  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte stammen. Zu erkennen ist, dass die tiefe PTW-Wassermasse (ab ca. 500m Tiefe) nicht beprobt wurde. Als Mischsignal wurde der konzentrationsgewichtete Mittelwert der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zwischen 120 und 300m gewählt, weil in dieser Zone Photosynthese ausgeschlossen werden kann und Remineralisation vorherrscht. Dieser Wert lag bei  $3,8 \pm 0,4\text{‰}$ . Für die Berechnung wird angenommen, dass der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert der PTW-Wassermasse von  $3,8\text{‰}$  verschieden ist und ungefähr den Literaturwerten von Tiefenwasser entspricht (zwischen  $4,5\text{‰}$  und  $5\text{‰}$ ).

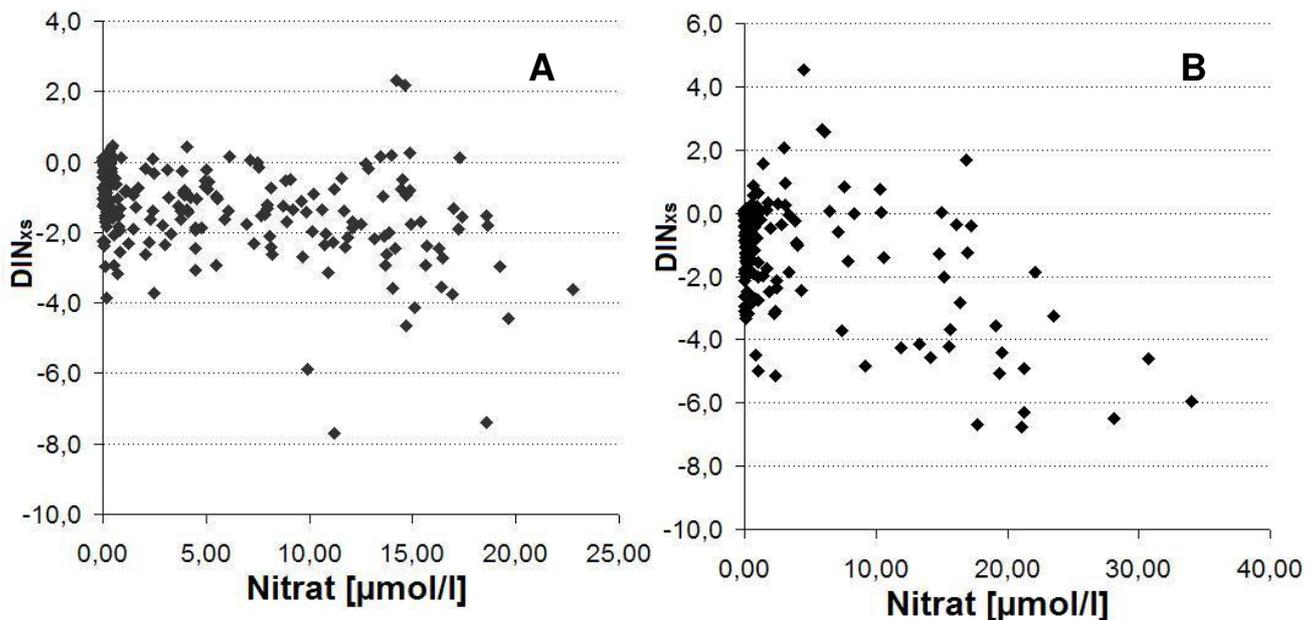


**Abbildung 24:** Darstellung des Bereichs im T/S-Diagramm, aus dem die Nitratproben für die Analyse der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte stammen.

Wenn man in die Mischungsgleichung die Werte von  $-1\text{‰}$  für Fixierungsnitrat und  $4,5\text{‰}$  und  $5\text{‰}$  für Tiefennitrat einsetzt, berechnen sich %-Anteile an fixiertem Stickstoffs von **13-24%**. Diese Anteile erscheinen im Vergleich mit den Beiträgen der  $\text{N}_2$ -Fixierung zur Gesamtprimärproduktion hoch. Unter Berücksichtigung der  $\text{N}_2$ -Fixierungsraten im Vergleich mit anderen tropischen Meeresgebieten sowie der genannten Gründe für eine mögliche Unterschätzung der fixierten N-Mengen erscheint es nicht ausgeschlossen, dass die Aktivität der Diazotrophen zeitlich aufsummiert einen Beitrag der genannten Größenordnung liefern könnte. Es lässt sich jedoch nicht feststellen, über welchen Zeitraum die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Nitrats im Untersuchungsgebiet integrieren, d.h. seit wann unterhalb der euphotischen Zone Nitrat durch Remineralisation akkumuliert wurde. Die Signatur des Tiefennitrats wurde nicht gemessen. Unbekannt ist auch, woher die Wassermassen kamen, aus denen die Proben genommen wurden, und welche anderen Prozesse die  $\delta^{15}\text{N}$ - $\text{NO}_3^-$ -Signatur unter Umständen beeinflusst haben. Ein Einfluss von terrigenem Material sowie Nitrat aus dem Mekong kann vermutlich ausgeschlossen werden, da im Bereich der Probenahmestationen mit einer Salinitätssignatur des Flusses keine erhöhten Schwebstofffrachten bzw. Nitratkonzentrationen nachgewiesen werden konnten.

Prinzipiell könnte Denitrifikation die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Nitrats erhöht haben. Zu diesem Prozess sind relativ wenige Daten aus dem SCM verfügbar. Chen et al. (2001) berechneten für das SCM quantitative Nährstoffbilanzen (Chen et al. 2001). Für einen ausgeglichenen Stickstoffhaushalt des SCM müsste die Denitrifikationsrate dieser Studie nach in den Schelfgebieten bei  $0,11 \text{ mol N/m}^2\cdot\text{y}$  liegen. Hinweise auf mögliche Denitrifikation im Untersuchungsgebiet liefern die Sauerstoffkonzentrationen von  $<1 \mu\text{mol O}_2/\text{l}$ , welche jedoch nur im März 2005 in 500m und 800m Tiefe gemessen wurden. Denitrifikation wird durch Verfügbarkeit von  $\text{O}_2$  gehemmt, sodass solche suboxischen Verhältnisse kennzeichnend für Bereiche sind, in denen Denitrifikation stattfinden kann (Hattori 1983). Im Juli 2004 wurden noch in 1000m Tiefe  $43,9 \mu\text{mol O}_2/\text{l}$  gemessen. Für die Auftriebsaison wurde vermutet, dass der Abbau von sedimentierendem POM zu suboxischen Bedingungen im Bereich der dysphotischen Zone führt, wie es auch für großflächigere Auftriebsgebiete, beispielsweise vor Peru oder Westafrika, typisch ist (Summerhayes et al. 1995).

Eine Berechnung der  $\text{DIN}_{\text{xs}}$ -Werte aus den Konzentrationen der gelösten Nährstoffe  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{PO}_4^{3-}$  liefert ein Indiz dafür, dass die Summe möglicher



**Abbildung 25:** Darstellung der  $\text{DIN}_{\text{xs}}$  - Werte von Ausfahrt (A) VG7 und (B) VG8, aufgetragen gegen die Nitratkonzentrationen.  $\text{DIN}_{\text{xs}} = [\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-] - 16 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$ .

Verlustprozesse wie Denitrifikation und Anammox im Untersuchungsgebiet insgesamt die Summe der N-Quellen überwiegt (Abbildung 25). Man erkennt, dass die Werte beider Ausfahrten größtenteils im negativen Bereich zwischen 0 und -5 liegen, und das sowohl bei hohen Nitratkonzentrationen, die in tieferem Wasser gemessen wurden, als auch bei den niedrigsten Konzentrationen in der euphotischen Zone. Keine signifikanten Unterschiede ergaben sich für die DIN<sub>xs</sub>-Werte innerhalb und außerhalb des Deformationsradius. Das bedeutet, dass auch die auftriebenden Nährstofffrachten bezüglich des durchschnittlichen Bedarfs der Phytoplankter mit Phosphat angereichert sind. Das N-Defizit scheint unabhängig von der Saison zu bestehen. Es kann also nicht ausgeschlossen werden, dass Denitrifikation die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Nitrats beeinflusst hat.

Weiterhin sprechen die DIN<sub>xs</sub>-Werte sowie die Ergebnisse aus den Inkubationen mit Phosphatzusatz, bei denen auch keine konsistent höheren Primärproduktionsraten gemessen wurden, für eine Stickstofflimitierung der Primärproduktion. In der bereits erwähnten Arbeit von Wu et al. (2003) aus dem Nordteil des SCM lagen die N:P-Werte zwischen 14 (1000m) und vor allem nahe der Oberfläche mit N:P=2-4 stets bei <16. Außerdem ergab sich in Anreicherungsversuchen ein 2- bis 3-facher Anstieg der Chl a-Werte bei N- oder N+P – Zugabe, aber nicht bei alleinigem P-Zusatz. Auch Chen et al. (2004) fanden im März 2000/2001 in der euphotischen Zone N:P-Werte <<16.

Insgesamt liefern Ratenmessungen sowie Abundanzen natürlicher Isotope des Nitrats Anzeichen dafür, dass die N<sub>2</sub>-Fixierung für das Auftriebsgebiet vor Vietnam eine bedeutende Quelle für neuen Stickstoff darstellt, möglicherweise mit Beiträgen um 20%. Als wichtigste Quelle für neuen Stickstoff während des Sommermonsuns erscheint der Küstenauftrieb, auf küstenfernen Stationen dürfte regenerierte Produktion vorherrschen. Die DIN<sub>xs</sub>-Werte lassen vermuten, dass der N-Haushalt des Untersuchungsgebietes durch ein Überwiegen der Stickstoffentbindungsprozesse unausgeglichen ist, wodurch Stickstoff für die Primärproduktion limitierend wirkt.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Stickstoff limitiert die phytoplanktische Primärproduktion in den meisten Meeresgebieten. Die N<sub>2</sub>-Fixierung diazotropher Planktonorganismen bindet CO<sub>2</sub> und trägt zusätzlich „neuen“ Stickstoff in die euphotische Zone ein, den andere Phytoplankter nutzen können.

Für ein Untersuchungsgebiet vor der Küste Südvietnams wurde in dieser Arbeit die Bedeutung der N<sub>2</sub>-Fixierung als Stickstoffquelle und als Beitrag zur regionalen Produktivität abgeschätzt. In diesem Gebiet wird im Sommer durch den Südwestmonsun Küstenauftrieb induziert, wodurch Primärproduktion nahe der Küste hauptsächlich auf Nitrat basiert. Zusätzlich wird zu dieser Zeit durch den Wind eine Mischung aus Schelfwasser und Mekongwasser in den Bereich des Untersuchungsgebietes eingetragen. Um diese saisonalen Effekte zu berücksichtigen, wurden sowohl im Juli 2004, während des Südwestmonsuns, als auch im März 2005, während der Endphase des Nordostmonsuns, auf Ausfahrten mit dem vietnamesischen Forschungsschiff „Nghien Cuu Bien“, N<sub>2</sub>-Fixierungsraten in Inkubationen mit einem <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Tracer bestimmt. Während der Ausfahrt im Juli 2004 wurden außerdem Wasserproben aus verschiedenen Tiefen genommen, um daraus Nitrat zu extrahieren und dessen δ<sup>15</sup>N-Werte zu messen. Diese sollten Auskunft über die relativen Anteile an fixiertem Stickstoff geben.

Die N<sub>2</sub>-Fixierungsraten lagen während der Auftriebssaison (Juli 2004) auf den oligotrophen, küstenfernen Stationen höher als im März 2005. In der vom Auftrieb beeinflussten Zone wurden 23±6 μmol N /m<sup>2</sup>\*d (n=4) fixiert, auf den küstenfernen Stationen aber 138±126 μmol N/m<sup>2</sup>\*d (n=7). Auf der Station 83, welche eindeutig eine Salinitätssignatur des Flusswassers trug, wurden die mit Abstand höchsten Raten gemessen (Mittelwert: 375 μmol N/m<sup>2</sup>\*d). Im März 2005 lagen die Raten bei 31±24 μmol N/m<sup>2</sup>\*d (n=6). Die Diazotrophen trugen im Juli 2004 in der Auftriebszone 0,2±0,1% zur Gesamtprimärproduktion bei. Auf den küstenfernen Stationen waren es 3±2%, im März 2005 1,2±1%.

Der konzentrationsgewichtete Mittelwert der δ<sup>15</sup>N-Werte des Nitrats in der dysphotischen Remineralisationszone betrug 3,8±0,4‰. Daraus errechnet sich unter Annahme einer Mischung von Tiefen-Nitrat (4,5-5‰) und diazotrophen Nitrat (-1‰-0‰), dass 13-24% des Stickstoffs aus N<sub>2</sub>-Fixierung stammen könnten. Aus den Nährstoffmessungen berechnete DIN<sub>x</sub>s-Werte lassen vermuten, dass im

Untersuchungsgebiet unabhängig von der Saison Stickstoffentbindungsprozesse überwiegen, wodurch insgesamt ein Stickstoffdefizit besteht. Eine Phosphatlimitierung der N<sub>2</sub>-Fixierung konnte weder im Juli 2004 noch im März 2005 eindeutig nachgewiesen werden.

Die bestimmten N<sub>2</sub>-Fixierungsraten liegen im gleichen Bereich wie jene, die für andere tropisch-subtropischen Meeresgebiete angegeben werden, etwa für den tropischen Nordatlantik oder das zentralarabische Meer. Offensichtlich waren die abiotischen Bedingungen während des Südwestmonsuns auf den küstenfernen Stationen für Diazotrophe förderlicher als während des Nordostmonsuns. Stärkere Winde und dadurch verursachte, niedrigere Wassertemperaturen und stärkere Turbulenzen im März 2005 kommen als Steuerfaktoren in Frage. Die höhere Verfügbarkeit von Nitrat in der Auftriebszone im Juli 2004 dürfte zur Sukzession schnell wachsender Diatomeen geführt haben, weshalb dort die niedrigsten N<sub>2</sub>-Fixierungsraten gemessen wurden.

Der große Unterschied zwischen den hohen Raten auf Station 83 und den Raten auf den übrigen Stationen lässt vermuten, dass das Flusswasser Einfluss auf Abundanz und Aktivität, und unter Umständen auf die Sukzession von bestimmten Diazotrophen haben könnte. Möglicherweise ist der Mekong eine Quelle für bioverfügbares Eisen oder andere Spurenelemente. Für eine Eisenlimitation der N<sub>2</sub>-Fixierung spricht auch, dass Phosphat im Untersuchungsgebiet nicht als limitierender Faktor ausgemacht werden konnte. Ergänzend ist vorstellbar, dass durch die Nährstoffe des Flusses (hohe Si:N-Verhältnisse relativ zu den Bedürfnissen von marinen Diatomeen) die Sukzession von Symbiosen aus Diatomeen und Cyanobakterien verursacht wird. Ein ähnliches Szenario wird für den tropischen Nordatlantik vermutet, wo durch den Amazonas Nährstofffrachten mit hohen Si:N-Verhältnissen eingetragen werden und Symbiosen aus *Hemiaulus/Richelina intracellularis* mit hohen Raten N<sub>2</sub> fixieren. Interessant wären Versuche unter kontrollierten Bedingungen (Mesokosmen) zur Klärung der Frage, welche der genannten Faktoren in einem „Flussszenario“ die Sukzession der Arten steuert. Der von verschiedenen Arten fixierte Stickstoff geht auf unterschiedlichen Wegen in höhere trophische Ebenen ein. Relativ schwere Diatomeen-Zellen sedimentieren z.B. schneller als *Trichodesmium*. Mit „Tracern“ und Messungen der natürlichen N-Isotopenabundanz in verschiedenen Komponenten des pelagischen Systems könnten diese N-Flüsse noch besser aufgeklärt werden.

## 7. Literaturverzeichnis

- Achilles, K. M., T. M. Church, S. W. Wilhelm, G. W. Luther, D. A. Hutchins, (2003): *Bioavailability of iron to Trichodesmium colonies in the western subtropical Atlantic Ocean*. Limnol. Oceanogr. **48**(6): 2250-2255.
- Altabet, M. A., (1988): *Variations in nitrogen isotopic composition between sinking and suspended particles: Implications for nitrogen cycling and particle transformation in the open ocean*. Deep-Sea Research **35**: 535-554.
- Breitbarth, E., (2004): *Ecophysiology of the marine cyanobacterium Trichodesmium*. *Ph.D.-thesis*. Leibnitz-Institut für Meereswissenschaften. Kiel, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: 1-150.
- Broecker, W. S., W. C. Patzert, J. R. Toggweiler, M. Stuiver, (1986): *Hydrography, chemistry and radioisotopes in the south-east Asian basins*. Journal of Geophysical Research **91**: 14345-14354.
- Brzezinski, M. A., (1985): *The Si:C:N ratio of marine diatoms: interspecific variability and the effect of some environmental variables*. J. Phycol. **21**: 347-357.
- Capone, D. G., J. A. Burns, J. P. Montoya, A. Subramaniam, C. Mahaffey, T. Gunderson, A. F. Michaels, E. J. Carpenter, (2005): *Nitrogen fixation by Trichodesmium spp.: An important source of new nitrogen to the tropical and subtropical North Atlantic Ocean*. Global Biogeochemical Cycles **19**: 1-17.
- Capone, D. G., J. M. O'Neil, J. P. Zehr, E. J. Carpenter, (1990): *Basis for diel variation in nitrogenase activity in the marine planktonic cyanobacterium Trichodesmium thiebautii*. Applied and Environmental Microbiology **56**: 3532-3536.
- Capone, D. G., J. P. Zehr, H. W. Paerl, B. Bergman, E. J. Carpenter, (1997): *Trichodesmium, a globally significant marine cyanobacterium*. Science **276**: 1221-1229.
- Capone, D. G., A. Subramaniam, J. P. Montoya, M. Voss, C. Humborg, A. M. Johansen, R. L. Siefert, E. J. Carpenter, (1998): *An extensive bloom of the N<sub>2</sub>-fixing cyanobacterium Trichodesmium erythraeum in the central Arabian Sea*. Marine Ecology Progress Series **172**: 281-292.
- Carlson, C. A., N. R. Bates, D. A. Hansell, D. K. Steinberg, (2001): *Carbon Cycle*. Encyclopedia of Marine Sciences.
- Carpenter, E. J., J. P. Montoya, J. Burns, M. R. Mulholland, A. Subramaniam, D. G. Capone, (1999): *Extensive bloom of a N<sub>2</sub>-fixing diatom/cyanobacterial association in the tropical Atlantic Ocean*. Marine Ecology Progress Series **185**: 273-283.

- Carpenter, E. J., J. M. O'Neil, R. Dawson, D. G. Capone, P. J. A. Siddiqui, T. Roenneberg, B. Bergman, (1993): *The tropical diazotrophic phytoplankter Trichodesmium: biological characteristics of two common species*. Marine Ecology Progress Series **95**: 295-304.
- Chen, Y. B., J. P. Zehr, M. Mellon, (1996): *Growth and nitrogen fixation of the diazotrophic filamentous nonheterocystous cyanobacterium Trichodesmium sp. IMS 101 in defined media: Evidence for a circadian rhythm*. Journal of Phycology **32**: 916-923.
- Chen, C. A., S. Wang, B. Wang, S. C. Pai, (2001): *Nutrient budgets for the South China Sea basin*. Marine Chemistry **75**: 281-300.
- Chen, Y. L., H. Y. Chen, D. M. Karl, M. Takahashi, (2004): *Nitrogen modulates phytoplankton growth in spring in the South China Sea*. Continental Shelf Research **24**: 527-541.
- Chen, Y. L., H. Y. Chen, Y. H. Lin, (2003): *Distribution and downward flux of Trichodesmium in the South China Sea as influenced by the transport from the Kuroshio Current*. Marine Ecology Progress Series **259**: 47-57.
- Codispoti, L. A. (1989): *Phosphorus vs. nitrogen limitation of new and export production*. In: *Productivity of the Ocean: Present and Past*. W. H. Berger und V. Smetacek. New York, Wiley: 377-394.
- Coplen, T. B., J. A. Hopple, J. K. Böhlke, H. S. Peiser, S. E. Rieder, H. R. Krouse, K. J. R. Rosman, T. Ding, R. D. Vocke, K. M. Revesz, A. Lamberty, P. Taylor, P. De Bievre, (2002): *Compilation of minimum and maximum Isotope Ratios of Selected Elements in Naturally Occurring Terrestrial Materials and Reagents*. Virginia, U.S. Geological Survey: 2-4.
- Craig, H., (1953): *The geochemistry of the stable isotopes*. Geochimica et Cosmochimica Acta **3**: 53-92.
- Day, J. W. J., C. A. Hall, W. M. Kemp, A. Yanez-Arancibia, (1989): *Estuarine Ecology*. New York, John Wiley&Sons.
- Dippner, J., K. V. Nguyen, H. Hein, T. Ohde, N. Loick, (2004): *Monsoon induced Upwelling off the Vietnamese Coast*. submitted to Ocean Dynamics.
- Duce, R. A., (1991): *The atmospheric input of trace species to the world ocean*. Global Biogeochemical Cycles **5**: 193-259.
- Dugdale, R. C., J. J. Goering, (1967): *Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity*. Limnol. Oceanogr. **12**: 196-206.
- Egge, J. K., D. L. Asknes, (1992): *Silicate as regulating nutrient in phytoplankton competition*. Marine Ecology Progress Series **83**: 281-289.

- Falcon, L. I., S. Pluvinae, E. J. Carpenter, (2005): *Growth kinetics of marine unicellular N<sub>2</sub>-fixing cyanobacterial isolates in continuous culture in relation to phosphorus and temperature*. Marine Ecology Progress Series **285**: 3-9.
- Falkowski, P. G., (1997): *Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO<sub>2</sub> in the ocean*. nature **387**: 272-275.
- Fang, G., W. Fang, Y. Fang, K. Wang, (1998): *A survey of studies on the South China Sea upper ocean circulation*. Acta Oceanographica Taiwanica **37**: 1-16.
- Fang, W., G. Fang, P. Shi, Q. Huang, Q. Xie, (2002): *Seasonal structures of upper layer circulation in the southern South china sea from in situ observations*. Journal of Geophysical Research **107**(c11): 23-21 - 23-12.
- Gallon, J. R., A. M. Evans, D. A. Jones, P. Albertano, R. Congestri, B. Bergman, K. Gundersen, K. M. Orcutt, K. Bröckel, P. Fritsche, M. Meyerhöfer, K. Nachtigall, U. Ohlendiek, S. te Lintel Hekkert, K. Sivonen, S. Repka, L. Stal, M. Staal, (2002): *Maximum rates of N<sub>2</sub> fixation and primary production are out of phase in a developing cyanobacterial bloom in the Baltic Sea*. Limnol. Oceanogr. **47**(5): 1514-1521.
- Gallon, J. R., D. A. Jones, T. S. Page, (1996): *Trichodesmium, the paradoxical diazotroph*. Arch. Hydrobiol. Suppl. Algal. Stud. **117**: 215-243.
- Gill, A. E., (1982): *Atmosphere-Ocean Dynamics*. New York, Academic Press.
- Glibert, P. M., D. A. Bronk, (1994): *Release of dissolved organic nitrogen by marine diazotrophic cyanobacteria, Trichodesmium spp.* Applied and Environmental Microbiology **60**: 3996-4000.
- Gong, G. C., K. K. Liu, C. T. Liu, S. C. Pai, (1992): *Chemical hydrography of the South China Sea and a comparison with the West Philippine Sea*. Terrestrial Atmospheric Oceanic Sciences **3**: 587-602.
- Grasshoff, K., M. Ehrhardt, K. Kremling, (1983): *Methods of Seawater Analysis*, Verlag Chemie Weinheim.
- Gruber, N., J. L. Sarmiento, (1997): *Global patterns of marine nitrogen fixation and denitrification*. Global Biogeochemical Cycles **11**(2): 235-266.
- Hansell, D. A., N. R. Bates, D. B. Olson, (2004): *Excess nitrate and nitrogen fixation in the North Atlantic Ocean*. Marine Chemistry **84**: 243-265.
- Hardy, R. W. F., R. D. Holsten, E. K. Jackson, R. C. Burns, (1968): *The acetylene-ethylene assay for N<sub>2</sub> fixation: laboratory and field evaluation*. Plant Physiology **43**: 1185.
- Hattori, A. (1983): *Denitrification and dissimilatory nitrate reduction*. In: Nitrogen In The Marine Environment. E. J. Carpenter und D. G. Capone. New York, Academic Press: 191-232.

- Higginson, M. J., M. A. Altabet, (2004): *Initial test of the silicic acid leakage hypothesis using sedimentary biomarkers*. Geophysical Research Letters **31**: doi:10.1029/2004GL020511.
- Hu, J., H. Kawamura, H. Hong, Y. Qi, (2000): *A review on the currents in the south china sea: Seasonal circulation, south china sea warm current and Kuroshio intrusion*. Journal of Oceanography **56**: 607-624.
- Isobe, A., T. Namba, (2001): *The Circulation in the Upper and Intermediate Layers of the South China Sea*. Journal of Oceanography **57**: 93-104.
- Jeffrey, S. W., G. Humphrey, (1975): *New spectrophotometric equations for determining chlorophyll a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton*. Biochem. Physiol. Pflanzen **167**: 191-194.
- Karl, D. M., R. Letelier, D. V. Hebel, D. F. Bird, C. D. Winn (1992): *Trichodesmium blooms and new production in the North Pacific gyre*. In: Marine Pelagic Cyanobacteria: Trichodesmium and Other Diazotrophs. E. J. Carpenter, D. G. Capone und J. G. Rueter. Dordrecht, Kluwer: 219-237.
- Karl, D. M., B. Michaels, B. Bergman, D. G. Capone, E. J. Carpenter, R. Letelier, F. Lipschultz, H. W. Paerl, D. M. Sigman, L. Stal, (2002): *Dinitrogen fixation in the world's oceans*. Biogeochemistry **57**: 47-98.
- Kustka, A. B., E. J. Carpenter, S. A. Sanudo-Wilhelmy, (2002): *Iron and marine nitrogen fixation: progress and future directions*. Research in Microbiology **153**: 255-262.
- Kustka, A. B., S. A. Sanudo-Wilhelmy, E. J. Carpenter, D. G. Capone, J. A. Raven, (2003): *A revised estimate of the iron use efficiency of nitrogen fixation, with special reference to the marine cyanobacterium Trichodesmium spp. (cyanophyta)*. J. Phycol. **39**: 12-25.
- LaRoche, J., E. Breitbarth, (2005): *Importance of the diazotrophs as a source of new nitrogen in the ocean*. Journal of Sea Research **53**: 67-91.
- Letelier, R. M., D. M. Karl, (1996): *Role of Trichodesmium spp. in the productivity of the subtropical North Pacific Ocean*. Marine Ecology Progress Series **133**: 263-273.
- Lewis, M. R., W. G. Harrison, N. S. Oakey, D. Hebert, T. Platt, (1986): *Vertical nitrate fluxes in the oligotrophic ocean*. Science **234**: 870-873.
- Lin, S., S. Henze, E. J. Carpenter, (1998): *Whole-cell immunologicalization of nitrogenase in marine diazotrophic cyanobacteria, Trichodesmium spp.* Applied and Environmental Microbiology **64**: 3052-3058.
- Liu, K. K., S. Y. Chao, P. T. Shaw, G. C. Gong, C. C. Chen, T. Y. Tang, (2002): *Monsoon-forced chlorophyll distribution and primary production in the south china sea: observations and a numerical study*. Deep-Sea Research **49**: 1387-1412.

- Liu, K. K., I. R. Kaplan, (1989): *The eastern tropical Pacific as a source of  $^{15}\text{N}$ -enriched nitrate in seawater off southern California.* Limnol. Oceanogr. **34**(5): 820-830.
- Liu, K. K., M. J. Su, C. R. Hsueh, G. C. Gong, (1996): *The nitrogen isotopic composition of nitrate in the Kuroshio water northeast of Taiwan: evidence for nitrogen fixation as a source of isotopically light nitrate.* Marine Chemistry **54**: 273-292.
- Mariotti, A., (1983): *Atmospheric nitrogen is a reliable standard for natural  $^{15}\text{N}$  abundance measurements.* Nature **303**: 685-687.
- Mariotti, A., J. C. German, P. Hubert, P. Kaiser, R. Letolle, A. Tradioux, P. Tradioux, (1981): *Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles, illustration for the denitrification and nitrification processes.* Plant and Soil **62**: 413-430.
- McCarthy, J. J., E. J. Carpenter, (1979): *Oscillatoria (Trichodesmium thiebautii, Cyanophyta) in the central North Atlantic Ocean.* J. Phycol. **15**: 75-82.
- Mills, M. M., C. Ridame, M. Davey, J. LaRoche, R. J. Geider, (2004): *Iron and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic.* Nature **429**: 292-294.
- Montoya, J. P., E. J. Carpenter, D. G. Capone, (2002): *Nitrogen fixation and nitrogen isotope abundances in zooplankton of the oligotrophic North Atlantic.* Limnol. Oceanogr. **47**(6): 1617-1628.
- Montoya, J. P., C. M. Holl, J. P. Zehr, A. Hansen, T. A. Villareal, D. G. Capone, (2004): *High rates of  $\text{N}_2$  fixation by unicellular diazotrophs in the oligotrophic Pacific Ocean.* Nature **430**: 1027-1031.
- Montoya, J. P., M. Voss, P. Kähler, D. G. Capone, (1996): *A Simple, High-Precision, High-Sensitivity Tracer Assay for  $\text{N}_2$  Fixation.* Applied and Environmental Microbiology **62**(3): 986-993.
- Mulholland, M. R., D. G. Capone, (1999): *Nitrogen fixation, uptake and metabolism in natural and cultured populations of Trichodesmium spp.* Marine Ecology Progress Series **188**: 33-49.
- Mulholland, M. R., S. Floge, E. J. Carpenter, D. G. Capone, (2002): *Phosphorus dynamics in cultures and natural populations of Trichodesmium spp.* Marine Ecology Progress Series **239**: 45-55.
- Nguyen, T. A., (1998): *Biogeochemical Characteristics of Mekong Delta.* International Workshop on The Mekong Delta, Chiang Rai, Thailand.
- Orcutt, K. M., F. Lipschultz, K. Gundersen, R. Arimoto, A. F. Michaels, A. H. Knap, J. R. Gallon, (2001): *A seasonal study of the significance of  $\text{N}_2$  fixation by Trichodesmium spp. at the Bermuda Atlantic Time-series Study (BATS) site.* Deep-Sea Research II **48**: 1583-1608.

- Planas, D., S. Agusti, C. M. Duarte, T. C. Granata, M. Merino, (1999): *Nitrate uptake and diffusive nitrate supply in the Central Atlantic*. Limnol. Oceanogr. **44**: 116-126.
- Redfield, A. C., (1958): *The biological control of chemical factors in the environment*. American Scientist: 205-221.
- Rojana-Anawat, P., Pradit, S. Sukramongkol, N. Siriraksophon, S. (2000): *Temperature, Salinity, Dissolved Oxygen and Water masses of Vietnamese Waters*. Southeast Asian Fisheries Development Center.
- Saino, T., (1977): *Biological Nitrogen Fixation in the Ocean with Emphasis on the Nitrogen Fixing Blue-Green Alga Trichodesmium and Its Significance in the Nitrogen Cycling in the Low Latitude Sea Areas*. Ph.D. thesis. Ocean Research Institute. Tokyo, University of Tokyo: 140.
- Sanudo-Wilhelmy, S. A., A. B. Kustka, C. J. Gobler, D. A. Hutchins, M. Yang, K. Lwiza, J. Burns, D. G. Capone, J. A. Raven, E. J. Carpenter, (2001): *Phosphorus limitation of nitrogen fixation by Trichodesmium in the central Atlantic Ocean*. Nature **411**: 66-69.
- Shaw, P. T., S. Y. Chao, (1994): *Surface circulation in the South China Sea*. Deep-Sea Research I **41**: 1663-1683.
- Sigman, D. M., M. A. Altabet, D. C. McCorkle, R. Francois, G. Fischer, (2000): *The  $\delta^{15}N$  of nitrate in the Southern Ocean: Nitrogen cycling and circulation in the ocean interior*. Journal of Geophysical Research **105**(C8): 19,599-519,614.
- Sigman, D. M., M. A. Altabet, R. H. Michener, D. C. McCorkle, B. Fry, R. M. Holmes, (1997): *Natural abundance-level measurement of the nitrogen isotopic composition of oceanic nitrate: an adaptation of the ammonia diffusion method*. Marine Chemistry **57**: 227-242.
- Smith, S. V., (1984): *Phosphorus versus nitrogen limitation in the marine environment*. Limnol. Oceanogr. **29**: 1149-1160.
- Subramaniam, A., (2005): *Influence of the Amazon River on Nitrogen Fixation in the Western Tropical North Atlantic Ocean*. Significant Processes, Observations, and Transformation in Oceanic Nitrogen (SPOT-ON Conference), Warnemünde.
- Summerhayes, C. P., K.-C. Emeis, M. V. Angel, R. L. Smith, B. Zeitschel, Eds. (1995). *Upwelling in the Ocean- Modern Processes and Ancient Records*. Dahlem Workshop Reports. Chichester, Wiley.
- Tyrell, T., C. S. Law, (1997): *Low nitrate:phosphate ratios in the global ocean*. Nature **387**: 793-796.
- Tyrell, T., E. Maranon, A. J. Poulton, A. R. Bowie, D. S. Harbour, E. M. S. Woodward, (2003): *Large-scale latitudinal distribution of Trichodesmium spp. in the Atlantic Ocean*. Journal of Plankton Research **25**(4): 405-416.

- Villareal, T. A. (1991): *Marine nitrogen fixing diatom-cyanobacteria symbiosis*. In: Marine Pelagic Cyanobacteria: *Trichodesmium* and other Diazotrophs. E. J. Carpenter, D. G. Capone und J. G. Rueter. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers: 163-176.
- Voss, M., P. Croot, K. Lochte, M. M. Mills, I. Peeken, (2004): *Patterns of nitrogen fixation along 10°N in the tropical Atlantic*. Geophysical Research Letters **31**: doi:10.1029/2004GL020127, 022004.
- Voss, M., N. Loick, D. Bombar: *Patterns of Nitrogen fixation in the South China Sea* (in preparation).
- Wada, E. (1980): *Nitrogen isotope fractionation and it's significance in biogeochemical processes occuring in marine environments*. In: Isotope Marine Chemistry. E. D. Goldberg, Y. Horibe und K. Saruhashi: 375-398.
- Walsby, A. E. (1991): *The gas vesicles and buoyancy of Trichodesmium*. In: Marine Pelagic Cyanobacteria: *Trichodesmium* and other Diazotrophs. E. J. Carpenter, D. G. Capone und J. G. Rueter. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers: 141-163.
- Wu, J., S. W. Chung, L. S. Wen, K. K. Liu, Y. L. Chen, H. Y. Chen, D. M. Karl, (2003): *Dissolved inorganic phosphorus, dissolved iron, and Trichodesmium in the oligotrophic South China Sea*. Global Biogeochemical Cycles **17**(1): 8-1-8-10.
- Zehr, J. P., B. B. Ward, (2002): *Nitrogen Cycling in the Ocean: New perspectives on Processes and Paradigms*. Applied and Environmental Microbiology **68**(3): 1015-1024.
- Zehr, J. P., J. B. Waterbury, P. J. Turner, J. P. Montoya, E. Omoregie, G. F. Steward, A. Hansen, D. M. Karl, (2001): *Unicellular cyanobacteria fix N<sub>2</sub> in the subtropical North Pacific ocean*. Nature **412**: 635-638.