

Meereswissenschaftliche Berichte
MARINE SCIENCE REPORTS

No. 15

Untersuchung der Verteilungsmuster
von Kohlenhydraten in der Ostsee unter Berücksichtigung
produktionsbiologischer Meßgrößen

von

Eberhard Kerstan

Institut für Ostseeforschung
Warnemünde

1996

Der vorliegende Bericht ist die leicht gekürzte Fassung einer Dissertation, die am Institut für Ostseeforschung Warnemünde angefertigt und 1995 von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock angenommen wurde.

Das dieser Arbeit zugrundeliegende Vorhaben wurde teilweise mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 03F0105B1 unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhaltsverzeichnis		Seite
	Zusammenfassung	1
	Summary	2
1	Einführung	4
2	Kohlenhydrate als Bestandteil des organischen Kohlenstoffs im Meer	5
3	Material und Methoden	11
3.1.	Probenahme	11
3.2	Photometrische Bestimmung der Kohlenhydrate nach der MBTH-Methode	13
3.3	Hochleistungsflüssigchromatographische Methoden (HPLC) zur Bestimmung einzelner Kohlenhydrate	17
4	Ergebnisse von Felduntersuchungen	25
4.1	Jahresgang der Gesamtkohlenhydrate an der Küstenstation Warnemünde im Jahre 1992	25
4.2	Raum-zeitliche Variationen einzelner Kohlenhydratfraktionen an ausgewählten Stationen verschiedener Seegebiete der Ostsee	26
4.3	Monosaccharidzusammensetzung gelöster und partikulärer Kohlenhydrate	
5	Diskussion	60
5.1	Kritische Anmerkungen zu einigen Untersuchungsmethoden	60
5.1.1	Unterteilung der Kohlenhydrate in gelöste und partikuläre Fraktionen	60
5.1.2	Bemerkungen zur CO ₂ -Dunkelfixierung	60
5.1.3	Vergleich der nach der MBTH- bzw. HPLC-Methode erhaltenen Meßergebnisse	61
5.1.4	Einschätzung der erarbeiteten HPLC-Methode	62
5.2	Felduntersuchungen zum Verteilungsmuster von Kohlenhydraten in der Ostsee	63
5.2.1	Saisonale Variationen verschiedener Kohlenhydratfraktionen	64
5.2.2	Vertikale Unterschiede verschiedener Kohlenhydratfraktionen	66
5.2.3	Regionale Unterschiede verschiedener Kohlenhydratfraktionen	71
5.2.4	Einzelzuckerbestandteile gelöster und partikulärer Kohlenhydrate	73
5.2.5	Beziehungen der einzelnen Kohlenhydratfraktionen untereinander	74
5.3	Der Anteil der Kohlenhydrate am organischen Kohlenstoff	76
5.4	Beziehungen der Kohlenhydrate zu anderen Ökosystemparametern	81
5.4.1	Nährstoffe	83
5.4.2	Produktionsbiologische Meßgrößen	89
5.4.3	Hydrographische Parameter	96
6	Literaturverzeichnis	104
7	Abkürzungsverzeichnis	120

Zusammenfassung

An ausgewählten Stationen verschiedener Seegebiete der Ostsee wurden in der Zeit von Mai 1992 bis August 1994 die Konzentrationen unterschiedlicher Fraktionen gelöster sowie partikulärer Kohlenhydrate nach der photometrischen MBTH-Methode gemessen. Weiterhin erfolgte im Jahr 1992 die Aufnahme eines Jahresganges der Kohlenhydratkonzentrationen an der Küstenstation Warnemünde. Diese Studie stellt damit die bisher umfangreichste Erfassung der raum-zeitlichen Verteilungsmuster von Kohlenhydraten in der Ostsee dar.

In Vorbereitung dieser Untersuchungen ist eine umfangreiche Bewertung der MBTH-Methode durchgeführt worden. Darüber hinaus wurde zur Bestimmung der Einzelzuckerzusammensetzung gelöster und partikulärer Kohlenhydrate eine HPLC-Methode auf der Basis von Kationenaustauschersäulen und Nachsäulenderivatisierung mit Aminobenzoesäurehydrazid ausgearbeitet. Durch die Verwendung einer katalytischen Nachsäule war damit auch die Erfassung nichtreduzierender Mono- und Oligosaccharide möglich.

Die Konzentrationen aller Kohlenhydratfraktionen wiesen in der Oberflächenschicht ausgeprägte jahreszeitliche Variationen mit Maxima im Sommer oder Herbst auf. In den tieferen Meßhorizonten wurden meist geringere Werte und unregelmäßigere Schwankungen der Kohlenhydratgehalte festgestellt. Die Konzentrationen der einzelnen Fraktionen gelöster und partikulärer Kohlenhydrate lagen innerhalb der folgenden Grenzen:

gelöste Monosaccharide, MCHO	0,01 - 3,35 $\mu\text{mol/l}$
gelöste Gesamtkohlenhydrate, TCHO	0,21 - 9,90 $\mu\text{mol/l}$
wasserextrahierbare partikuläre Kohlenhydrate, PCHO(H_2O)	0,01 - 2,05 $\mu\text{mol/l}$
partikuläre Gesamtkohlenhydrate, PCHO	0,01 - 3,94 $\mu\text{mol/l}$

Der Anteil der gelösten Monosaccharide an den gelösten Gesamtkohlenhydraten betrug meist 20 bis 30 %. Die wasserextrahierbaren partikulären Kohlenhydrate stellten im allgemeinen 50 bis 60 % der partikulären Gesamtkohlenhydrate dar. Aus den Jahresmittelwerten der Kohlenhydratkonzentrationen ergaben sich nur geringe regionale Unterschiede, die den Abweichungen der jährlichen Primärproduktionsraten zwischen den einzelnen Seegebieten ähnelten.

Im Frühjahr und Sommer des Jahres 1994 erfolgten Messungen des gelösten organischen Kohlenstoffs mit der Methode der katalytischen Hochtemperatur-oxydation. Dabei wurden Konzentrationen von 2,1 bis 4,2 mg C/l ermittelt. Daran hatten die gelösten Gesamtkohlenhydrate einen Anteil von 2,9 bis 13,0 %. Die partikulären

Gesamtkohlenhydrate repräsentierten in diesem Zeitraum zwischen 9,3 und 76,5 % des partikulären organischen Kohlenstoffs.

Bei der Gegenüberstellung der Kohlenhydratkonzentrationen mit den Meßergebnissen einer Reihe von Ökosystemparametern ergaben sich Hinweise auf unterschiedlich enge Beziehungen der einzelnen Kohlenhydratfraktionen zu diesen Meßgrößen. Signifikant positive Korrelationen wurden insbesondere zwischen den Konzentrationen aller Kohlenhydratfraktionen und der Temperatur sowie der Raten der Primärproduktion als auch der Thymidininkorporation ermittelt. Dagegen waren die Nitrat- und Phosphatgehalte - über das Phytoplankton vermittelt - negativ zu den Kohlenhydratkonzentrationen korreliert. Die einzelnen Kohlenhydratfraktionen reagierten ferner unterschiedlich auf die Veränderungen der Salzgehalte und Redoxverhältnisse im Tiefenwasser der östlichen Gotlandsee.

Als freie Monosaccharide konnten im Ostseewasser fast ausschließlich Glucose und Fructose nachgewiesen werden. Die Hauptbestandteile der gelösten Gesamtkohlenhydrate stellten Glucose, Galactose, Xylose, Fucose und Arabinose dar. Eine ähnliche Monosaccharidzusammensetzung wurde auch bei den partikulären Gesamtkohlenhydraten festgestellt, wobei aber Fructose und Mannose in höheren Anteilen vorlagen.

Summary

The concentrations of different fractions of dissolved as well as particulate carbohydrates were measured with the spectrophotometric MBTH method on selected stations of various regions of the Baltic Sea between May 1992 and August 1994. Furthermore the seasonality of carbohydrate concentrations was studied at the Coastal Station Warnemuende (western Baltic Sea) in 1992. This study represents the most comprehensive registration of seasonal and spatial variation of carbohydrates in the Baltic Sea.

Before the measurements an evaluation of the MBTH method had been done. In addition to that a HPLC method on the basis of cation exchange columns and post-column derivatisation with aminobenzoic acid was developed for the estimation of monosaccharide spectra of dissolved and particulate carbohydrates. Using a catalytic post-column makes it possible to detect non-reducing mono- and oligosaccharides too.

Seasonal variations of the concentrations of all fractions of carbohydrates in the surface layer were characterized by maxima in summer or autumn. The values were lower and its variations more irregular in deeper water layers.

The concentrations of different fractions of dissolved and particulate carbohydrates are in limits of the following values.

dissolved monosaccharides, MCHO	0,01 - 3,35 $\mu\text{mol/l}$
total dissolved carbohydrates, TCHO	0,21 - 9,90 $\mu\text{mol/l}$
waterextractable particulate carbohydrates PCHO(H_2O)	0,01 - 2,05 $\mu\text{mol/l}$
total particulate carbohydrates PCHO	0,01 - 3,94 $\mu\text{mol/l}$

Dissolved monosaccharides contributed with some 20 - 30 % to total dissolved carbohydrates, whereas waterextractable particulate carbohydrates represented 50 - 60 % of total particulate carbohydrates. The annual mean values of carbohydrates showed only small regional differences which were similar to those of the primary productivity.

Measurements of dissolved organic matter, which were made by the HTO method in spring and summer 1994 came to 2,1 - 4,2 mg C/l. The contribution of total dissolved carbohydrates was 2,9 to 13 %. Total particulate carbohydrates represented 9,3 - 76,5 % of particulate organic carbon in those seasons.

Carbohydrate data were opposed to sets of various hydrological, chemical and biological parameters. Significant positive correlations could be found between all fractions of carbohydrates and temperature as well as the rates of primary productivity and thymidine incorporation. In contrast to that nitrate and phosphate were - arranged by the phytoplankton - negative correlated with carbohydrates. The fractions of carbohydrates retained different concerning changing salinity and redox conditions in the Gotland Deep.

Glucose and fructose were the nearly only detected free monosaccharides in the seawater. Most important components of total dissolved carbohydrates were glucose, galactose, xylose, fucose and arabinose. Total particulate carbohydrates showed a similar composition with higher amounts of fructose and mannose.

1 Einführung

Der jährliche Eintrag an gesamtem organischen Kohlenstoff, TOC (engl.: total organic carbon) in die Ostsee betrug im Jahre 1990 über 7150 Kilotonnen durch Flüsse und fast 2500 Kilotonnen durch direkte Abwassereinleitung (HELCOM 1993). Der überwiegende Anteil des in der Ostsee vorhandenen organischen Kohlenstoffs stammt jedoch aus autochthonen Quellen. Für die jährliche Gesamtprimärproduktion der Ostsee gab SCHULZ (1986) einen Wert von $47,4 \times 10^6$ t Kohlenstoff an. Über die Verteilung des organischen Kohlenstoffes ist verhältnismäßig wenig bekannt. Da 40 bis 80 % des DOC (engl.: dissolved organic carbon) als polykondensierte Huminstoffe vorliegen (LIBES 1992), welche keine direkten Stoffwechselprodukte des Phytoplanktons darstellen und relativ stabil sind, erscheint eine Untersuchung der Kohlenhydrate als labilem Anteil sinnvoller als die des Summenparameters DOC (BURNEY et al., 1981).

Veröffentlichungen zu Kohlenhydraten in der Ostsee konzentrieren sich meist auf die Kieler Bucht (SMETACEK und HENDRIKSON 1979; SCHUMANN 1983; OSTERROTH et al. 1985). Darüber hinaus wurden ausgewählte Einzelproben untersucht (LIEBEZEIT, 1980; MOPPER 1980; MOPPER et al. 1980). Mit der vorliegenden Arbeit sollten unter Benutzung moderner Analysemethoden umfassendere Aussagen über raum-zeitliche Variationen sowohl der gelösten als auch der partikulären Kohlenhydrate in der Wassersäule erbracht werden.

Ozeanologische Prozeß- und Zustandsgrößen unterliegen in der Ostsee zeitlichen Schwankungen und weisen räumliche Variationen auf. Zusammenfassende Übersichten gaben KAISER und SCHULZ (1978), NEHRING (1987, 1990), NEHRING und MATTHÄUS (1990), MALLE (1992) bzw. SCHULZ et al. (1992). Im Rahmen von Monitoring-Aufgaben werden durch Mitarbeiter des IOW regelmäßig eine große Anzahl hydrographischer, chemischer und biologischer Größen in jeweils derselben Probe aus verschiedenen Seegebieten der Ostsee bestimmt. Für das Verständnis der Wechselbeziehungen von Kohlenhydraten mit anderen Ökosystemparametern sind Kenntnisse über die Größe raum-zeitlicher Variationen verschiedener Kohlenhydratfraktionen nötig. Daher sollten diese Untersuchungen über einen Zeitraum von etwa zwei Jahren um Kohlenhydratanalysen erweitert werden. Diese Messungen werden lediglich fünfmal jährlich durchgeführt und geben so nur Anhaltspunkte zur jahreszeitlichen Situation im betreffenden Seegebiet wieder. Zur Aufnahme eines Jahresganges ist allerdings eine höhere Meßfrequenz erforderlich. Dazu bot sich eine wöchentliche Probenahme an der Küstenstation Warnemünde an. Mit den erhaltenen Werten sollten die Beziehungen der Kohlenhydrate zu anderen Ökosystemparametern betrachtet werden, um die Einbindung in biogeochemische Stoffkreisläufe diskutieren zu können. Darüber hinaus interessierte der Anteil der verschiedenen Kohlenhydratfraktionen am gelösten und partikulären organischen Kohlenstoff.

Nicht nur die Menge, sondern auch die qualitative Zusammensetzung der Kohlenhydrate ist für den Ablauf von Stoffkreisläufen von Bedeutung. In diesem Zusammenhang sollte eine neue HPLC-Methode zur Kohlenhydratbestimmung auf ihre Anwendbarkeit für marine Proben geprüft werden. Dabei war besonders die Möglichkeit des Nachweises von Saccharose von Interesse. Dieses aus Glucose und Fructose aufgebaute Disaccharid könnte eine Quelle für Fructose darstellen, die im Meerwasser teilweise in relativ hohen Konzentrationen gemessen wurde, von marinen Pflanzen jedoch nur in geringen Mengen produziert wird (MOPPER und KIEBER 1991).

2 Kohlenhydrate als Bestandteil des organischen Kohlenstoffs im Meer

Der gelöste organische Kohlenstoff, DOC stellt in marinen Ökosystemen ein wichtiges Bindeglied im Kohlenstoffkreislauf dar (Abb. 1). Hauptbestandteile des gelösten organischen Materials, DOM (engl.: dissolved organic matter) sind Aminosäuren, Kohlenhydrate, Lipide und eine Vielzahl teilweise hochkomplexer organischer Säuren (HELLEBUST 1965, 1974). In Tab. 1 sind die Konzentrationen verschiedener Fraktionen des organischen Kohlenstoffs sowie der Kohlenhydrate in unterschiedlichen Gewässern angegeben. Die niedermolekularen Anteile des DOM entstehen mit hohen Produktionsraten, werden jedoch mit hohen Aufnahmeraten vor allem von heterotrophen Bakterien aufgenommen. Deshalb sind sie nur in sehr geringen Konzentrationen im Meerwasser nachzuweisen (LIBES 1992). Bisher sind lediglich etwa 35 % des DOM, das den größten Teil organischen Materials in marinen Ökosystemen darstellt, chemisch identifiziert (ITTEKOT et al. 1981; LEE und WAKHAM 1988; LEE und HENRICH 1993). Gelöste Kohlenhydrate repräsentieren bis zu 35 % des DOC und werden oft im Zusammenhang mit diesem diskutiert (BENNER et al. 1992). Sie stellen eine labile Fraktion des DOC dar und sind eine substantielle Nahrungsquelle für heterotrophe, vor allem saprophytische Bakterien (MOPPER et al. 1980; ITTEKOT et al. 1982; SCHUBERT 1984). Aber auch fakultativ heterotroph lebendes Phytoplankton nutzt diesen "Nährstoff" (SEPER 1977).

Tab. 1: Konzentrationen verschiedener Fraktionen des organischen Kohlenstoffs sowie der Kohlenhydrate in unterschiedlichen Gewässern

Autoren	Parameter	Seegebiet	Konzentration mg C/l
THURMANN (1985)	DOC	Ozeane	
		- Oberflächenfilm	5 - 20
		- Küstengebiete	1 - 3
		- Schelfgebiete	0,7 - 1,2
		- 200 - 600 m	0,5 - 0,7
- tiefer als 600 m	< 0,5		
IRMISCH (1984)	DOC	Ostsee	1,0 - 4,5
SIGG und STURM (1991)	DOC	Süßwasser	1,0 - 10,0
BRETTAR und RHEINHEIMER (1992)	POC	Ostsee	0,04 - 0,45
BURNEY et al. (1981)	MCHO	Sargassosee	0,03 - 0,06
	TCHO		0,14 - 0,22
	PCHO		0,07 - 0,11
PAKULSKI und BENNER (1984)	MCHO	versch. Ozeane	0,03 - 0,07 0,08 - 0,4
OSTERROTH et al. (1985)	MCHO	Ostsee	0,09 - 0,19
	TCHO	- Kieler Bucht	0,36 - 0,72
SCHUMANN (1983)	PCHO(H ₂ O)	Ostsee	0,01 - 0,03
	PCHO(HCl)	- Kieler Bucht	0,09 - 0,29
MÜNSTER und CHROST (1990)	TCHO	Süßwasser	0,1 - 2,0

Kohlenhydrate werden durch den bedeutendsten anabolischen Prozeß der Biosphäre, die Photosynthese, von chlorophyllhaltigen Pflanzen unter Nutzung der Sonnenenergie aus Kohlendioxid und Wasser aufgebaut. Für gelöste Kohlenhydrate gibt es sowohl autochthone als auch allochthone Quellen. Die wichtigsten autochthonen Quellen sind Exsudationsprodukte des Phytoplanktons, Verluste durch mechanische, enzymatische oder photochemische Zellysis, Exkretionen von Zooplanktern, in situ Produktion durch Mikroorganismen sowie Zersetzungsvorgänge von Detritus durch Exoenzyme (KLOK et al. 1984; MOPPER et al. 1991; LEE und HENRICHS 1993). Von dem durch das Phytoplankton photosynthetisch fixierten Kohlenstoff werden bis zu 60 % als gelöste Substanz ausgeschieden, wobei typische Werte allerdings zwischen 3 und 30 % betragen

(HELLEBUST 1965). Inzwischen ist allgemein akzeptiert und durch Experimente belegt, daß dies auch durch gesunde Phytoplanktonzellen geschieht (EBERLEIN et al. 1983; BRATBAK 1987). Im oligotrophen Milieu wird mehr als in eutropher Umgebung ausgeschieden (DAWSON und LIEBEZEIT 1981). Organische Verbindungen werden jedoch von fast allen Organismen abgegeben. Exopolymere z.B. in Form von Schleim werden von einer Reihe von Bakterien, Makro- und Mikroalgen aufgebaut (DECHO 1990). Extrazelluläre Polysaccharide und andere Stoffe mit Zuckerbestandteilen (z.B. Biotenside) werden von Bakterien besonders bei hohem C/N-Verhältnis oder Molybdänmangel gebildet (KLEBER und SCHLEE 1988). Zooplankter scheiden etwa ein Drittel ihrer metabolisierten Stoffe als Fäkalpellets und ein Drittel in gelöster Form aus (STEELE 1974, zit. bei BROCKMANN et al. 1990). Absterbende Organismen unterliegen während der Sedimentation Abbau- und Fraßvorgängen.

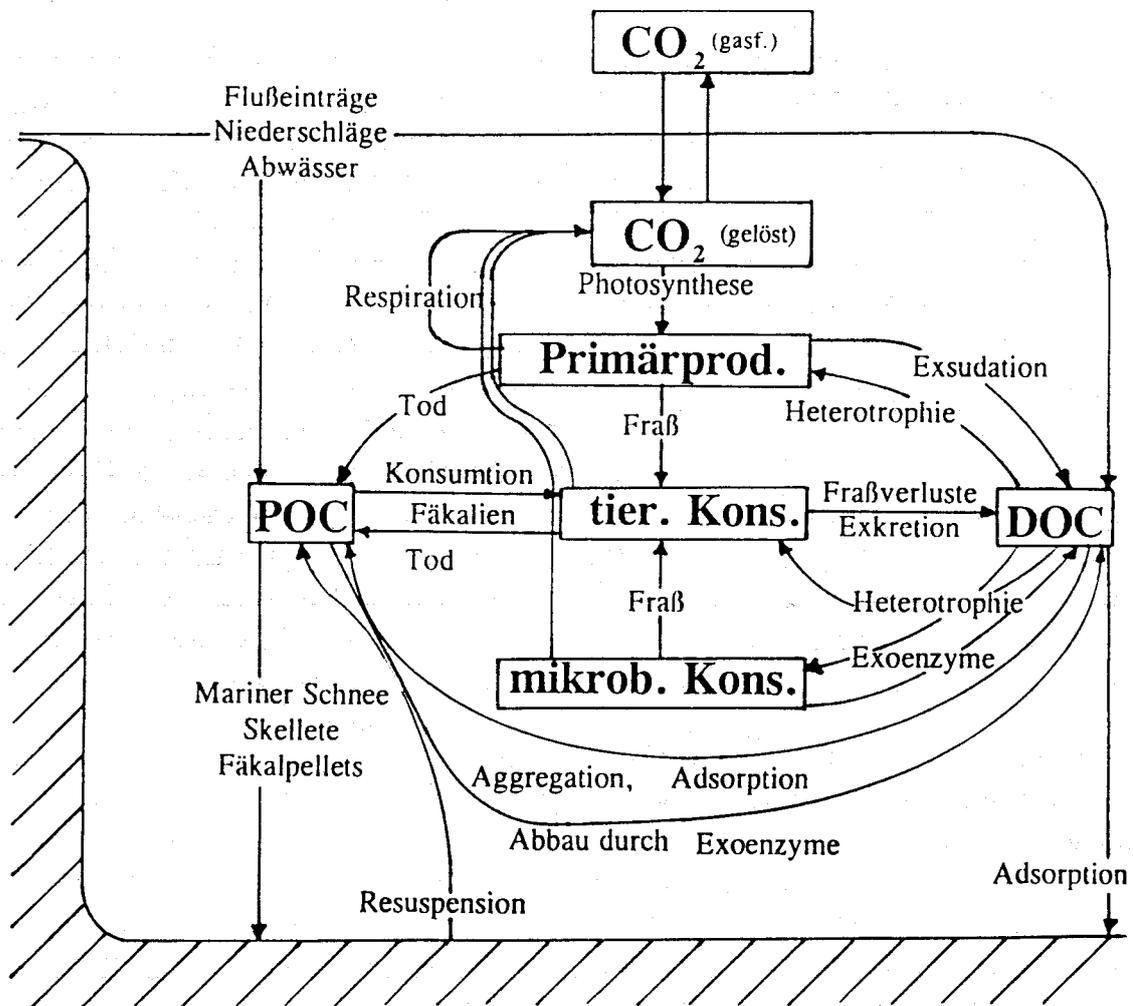


Abb. 1: Die Stellung des organischen Kohlenstoffs im marinen Kohlenstoffkreislauf (nach VALIELA, 1984)

Der Abbau von Polysacchariden erfolgt allgemein durch extrazelluläre Enzyme (KLEBER und SCHLEE 1988; HOPPE 1989). Die entstehenden Monosaccharide werden von Bakterien aufgenommen, die ihrerseits eine Nahrungsquelle für Flagellaten und das Mikrozooplankton sind. Dieser spezielle Teil der Nahrungskette wird als „microbial loop“ bezeichnet (AZAM et al. 1983). Über diesen Weg ist der Kohlenstoffkreislauf mit den Flüssen anorganischer Nährstoffe gekoppelt. Zwischen Algen und Bakterien besteht eine für beide Seiten günstige Wechselbeziehung. Die Bakterien, die durch Exsudate von Algen gefüttert werden, stellen ihrerseits spezifische Substanzen, z.B. Vitamine zur Verfügung (LARSSON und HAGSTRÖM 1979). In der euphotischen Schicht beträgt die bakterielle Sekundärproduktion 15 bis 30 % der Primärproduktion (LARSSON und HAGSTRÖM 1981; ES und MEYER-REIL 1982, zit. bei AZAM et al. 1983). In hochbelasteten Küstengewässern kann dieser Anteil jedoch bis zu 80 % betragen (BÖLTER 1981). Da Mikroorganismen die Aufnahme kleiner Moleküle favorisieren, besteht ein Gleichgewicht zwischen Bildung und Verbrauch dieser Substanzen.

Über Flußeinträge gelangen große Mengen organischen Materials ins Meer (WEDBORG et al. 1994). Die darin enthaltenen Stoffe sind teilweise anthropogenen Ursprungs, teilweise durch allochthone Prozesse ähnlich den oben diskutierten gebildet worden oder durch Humifizierung abgestorbener organischer Substanz entstanden. Dieses Gemisch sehr komplexer Substanzen wird teilweise aus dem Boden ausgewaschen und in der Meeresküde als „Gelbstoff“ bezeichnet. Derartige Moleküle können photolytisch oder enzymatisch aufgespalten werden (KIEBER et al. 1989). Die Huminstoffe enthalten ebenso wie Lignin-Polymere einen bedeutenden Anteil an Kohlenhydraten (de HAAN und de BOER 1978; MOPPER et al. 1980; SWEET und PERDUE 1982; YAMAOKA 1983; IKAN et al. 1986; COWIE und HEDGES 1984a). HARVEY et al. (1983) und RASHID (1985) versuchten, die chemische Struktur von Huminstoffen zu formulieren. Trotz der zahlreichen Untersuchungen ist bis heute nicht geklärt, ob die Kohlenhydrate in den Huminstoffen echt gebunden oder oberflächlich adsorbiert sind. Ästuarie wirken jedoch auch als Senken für DOM. Bei starken Salzgehaltsgradienten sollen auf Grund des Aussalzeffektes bis zu 30 % des im Flußwasser gelösten organischen Materials in den Ästuarie verbleiben (SHOLKOWITZ 1976; SUZUKI und TANOUE 1991). IRMISCH (1984) vermutet jedoch, daß die Salzgehaltsdifferenzen in der Ostsee zu gering sind, als daß solche Prozesse im meßbaren Bereich auftreten. Auch über atmosphärische Niederschläge, Aerosole sowie untermeerische Zuflüsse werden organische Stoffe zugeführt (FONSELIUS 1972).

Aus organischen Monomeren können durch chemische Prozesse im Meer selbst höhermolekulare Verbindungen und partikuläre Substanzen aufgebaut werden (CARLSON et al. 1985; RASHID 1985; PESCHEL und WILDT 1988). Dabei spielen Melanoidin-Reaktionen (IKAN et al. 1986), Kerrogenbildung (KLOK et al. 1984) sowie direkte Kondensation (PASSOW 1993) eine Rolle. Aber auch die Inkorporation gelöster Substanzen durch Bakterien führt zu partikulärem Material (ALBER und VALIELA 1994).

Partikuläre Kohlenhydrate liegen im Meer in Form von Chitinpanzern der Zooplankter, bakterieller Biomasse sowie als Zellwandbestandteile und Reservestoffe des Phytoplanktons und der Makrophyten vor. Sie stellen zusammen 20 bis 40 % des partikulären Kohlenstoffs, POC (engl.: particulate organic carbon) dar (LIBES 1992). Um die Aufnahme partikulären organischen Materials besteht eine Konkurrenz zwischen Bakterien und Meerestieren. Als Bestandteil des Detritus unterliegen partikuläre Kohlenhydrate chemischen sowie enzymatischen Abbauprozessen, die über gelöste Poly- und Oligosaccharide als Zwischenstufen bis zu Monosacchariden verlaufen (HOPPE 1989). Vor allem in höhermolekularen Fraktionen des organischen Materials finden sich viele Polysaccharide, die labil gegenüber biogenen Abbauprozessen sind (BENNER et al. 1992). Allerdings gibt es in dieser Hinsicht beträchtliche Unterschiede zwischen Gerüst- und Speicherpolysacchariden (HAMA und HANDA 1992). Entsprechend ihrer Funktion werden Speicherpolysaccharide schneller abgebaut als Stütz- und Gerüstpolysaccharide, die den Organismen Schutz und Stabilität geben und deshalb inerte sind. Genauere Untersuchungen darüber liegen nur von Sedimenten vor (HEDGES et al. 1988; COWIE et al. 1992).

Die gelösten Monosaccharide werden entweder direkt ins Seewasser abgegeben oder aus gelösten komplexen Molekülen wie Polysacchariden bzw. Huminstoffen durch photolytische oder spezifische exoenzymatische Abbauprozesse gebildet. Im Seewasser wurde eine recht einheitliche Zusammensetzung der gelösten Monosaccharide gefunden (MOPPER et al. 1980; ITTEKKOT et al. 1981). Durch saure Hydrolyse während des Analysenvorganges zur Bestimmung gelöster Gesamtkohlenhydrate bzw. partikulärer Kohlenhydrate werden die Polysaccharide in Monosaccharide aufgespalten, die dann ein weitaus vielfältigeres Spektrum aufweisen. Im Gegensatz zur starken Dominanz von Glucose in der terrestrischen Biosphäre liegen in marinen Proben weitere Monosaccharide in relativ hohen Gehalten vor (MOPPER 1980). Fast alle Monosaccharide wurden als Bestandteil von Zellwandpolysacchariden in Algen nachgewiesen, oft auch als Mischpolysaccharide (LIEBEZEIT 1986). Übereinstimmend für die verschiedensten Seegebiete wurden bei chromatographischen Untersuchungen acht bis neun Hauptmonosaccharide gefunden. Das sind Glucose, Xylose, Fucose, Galaktose, Arabinose, Rhamnose, Fructose, Mannose und Ribose. Sie können in freier Form vorliegen, sind aber auch am Aufbau von Oligo- und Polysacchariden beteiligt. Besonders bei Sedimentanalysen konnten auf Grund der hohen Konzentrationen eine Vielzahl weiterer Monosaccharide analysiert werden (MOERS et al. 1990). Bei der folgenden Darstellung der Bedeutung der einzelnen Hauptmonosaccharide erfolgt keine Trennung in gelöste und partikuläre Fraktionen, da die Übergänge zwischen ihnen fließend verlaufen.

Glucose ist in allen Seegebieten das bedeutendste Monosaccharid. Speicherpolysaccharide bestehen zum allergrößten Teil aus β -1,3-Glucanen, die wasserlöslich und leicht abbaubar sind (HANDA und TOMINAGA 1969; LIEBEZEIT und BÖLTER 1991).

Darüber hinaus bestehen die Panzer der Panzeralgen aus Zellulose und die Zellwände von Grünalgen enthalten oft auch Zellulosebestandteile. Xylose ist bedeutender Bestandteil der Zellwandpolysaccharide verschiedener Algengruppen. Als Grundbaustein polymerer Xylane kommt sie auch in Schleimhüllen von Blaualgen vor (WOLK 1973). Daher ist Xylose auch in gelöster Form in beträchtlichen Konzentrationen im Seewasser zu finden. Sie wird ebenso wie Fucose bei Siliziumverarmung in die Zellwände von Kieselalgen eingebaut (ITTEKKOT et al. 1981). Fucose wurde weiterhin als Reservepolysaccharid bei verschiedenen Algengruppen und Bakterien gefunden (COWIE und HEDGES 1984b). Bei hoher heterotropher Aktivität wird Fucose freigesetzt (ITTEKKOT et al. 1982). Bei zunehmenden Salzgehalt wurde in Brackwasseralgen ein Austausch von Glucose durch Fucose beobachtet (HECKY et al. 1973). Auch Galactose und Mannose tragen zum Aufbau von Zellwänden bei, z.B. bei Kieselalgen (ITTEKKOT et al. 1982; COMPIANO et al. 1993). Im Gegensatz zu Galactose ist Mannose kein Bestandteil der extrazellulären Schleimhüllen der Blaualgen (WOLK 1973), während Galactose entscheidend an der Zusammensetzung von Reservepolysacchariden beteiligt ist (LIEBEZEIT 1986). Quelle für Galactose sind auch Pektine (COWIE und HEDGES 1984b). Arabinose hat ihren Ursprung in Kieselalgen (ITTEKKOT 1982). Sie ist besonders gut in der Lage, Metalle zu komplexieren (COMPIANO et al. 1993) und tritt zusammen mit Galactose in Pektinen nichtholziger terrestrischer Pflanzen auf (COWIE und HEDGES 1984b). Sie stellt daher einen Hinweis auf allochthone Kohlenhydratquellen dar (OCHIAI et al. 1988). Rhamnose ist Bestandteil von Reservepolysacchariden und der Zellwand von Kieselalgen (ITTEKKOT 1982), aber auch bakteriellen Ursprungs (LIEBEZEIT 1987b). Fructose wird im Zusammenhang mit Saccharose als Speicherstoff mariner Algen diskutiert (LIEBEZEIT und von BODUNGEN 1987), kommt aber auch in Bakterien vor (LIEBEZEIT 1987b). In partikulärer Form wurde sie erstmals am Beginn einer Kieselalgenblüte nachgewiesen (ITTEKKOT et al. 1982). Ihre Quelle ist noch unklar. Nachdem sich Vermutungen über eine Isomerisierung aus Glucose (MOPPER et al. 1980) als nicht zutreffend erwiesen haben, wird Saccharose als möglicher Ursprung diskutiert, da beide Zucker als Hauptbestandteile der gelösten Kohlenhydrate im Schwarzen Meer nachgewiesen wurden (MOPPER und KIEBER 1991). Fructose kann ausgesprochen gut Metalle komplexieren und wird stark an kolloidale organische Moleküle adsorbiert (MOPPER et al. 1980).

Zusätzlich zu diesen teilweise aus Polysacchariden gebildeten Monosacchariden kommen auch einige Oligosaccharide häufiger vor (SAKUGAWA et al. 1990). Neben der bereits erwähnten Saccharose haben auch Raffinose und Glycerylglycerol eine gerade im Brackwasser entscheidende Bedeutung als Osmoregulator (KLEBER und SCHLEE 1988). Darüber hinaus spielt Trehalose als Körperflüssigkeit eine Rolle, kommt aber auch in Algen und Bakterien vor (SAKUGAWA und HANDA 1985). Andere Oligosaccharide stellen wahrscheinlich nur Intermediate des Abbaus von Polysacchariden zu Monosacchariden dar.

Zur Bestimmung des DOC müssen die im Meerwasser gelösten organischen Verbindungen vollständig zu Kohlendioxidäquivalenten oxidiert werden. In den meisten früheren Techniken wurde diese Reaktion durch naßchemische Oxidation nahe des Siedepunktes von Wasser mit Oxidationsmitteln, wie Peroxidisulfat oder mittels durch UV-Strahlung aktiviertem Sauerstoff durchgeführt. Seit SUZUKI und SUGIMURA (1988) durch katalytische Hochtemperaturoxidation, HTCO (engl.: high-temperature catalytic oxidation) sehr viel höhere DOC-Konzentrationen fanden, als mit älteren Methoden der naßchemischen Oxidation (MENZEL und VACCARO 1964) bzw. der trockenen Verbrennung (SKOPINTSEV 1960) ermittelt wurden, besteht ein gesteigertes Interesse an Messungen des gelösten organischen Kohlenstoffes. Neben einer chemisch labilen jedoch biologisch inerten Fraktion konnte eine chemisch relativ stabile aber biologisch labile Fraktion, die nur mit der HTCO-Methode erfaßt wird, unterschieden werden (SUZUKI und TANOUE (1991)). Die Diskussionen zu dieser neuen Methode werden jedoch heftig weitergeführt (JACKSON 1988; WILLIAMS und DRUFFEL 1988; MILLERO und SOHN 1993; SHARP et al. 1995). Es ist nur eine Arbeit über die Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoff im Ostseewasser mit der HTCO-Methode bekannt (WEDBORG 1994).

3 Material und Methoden

3.1 Probenahme

Das Probenmaterial wurde an ausgewählten Stationen verschiedener Seegebiete der Ostsee (im Text als Ostseestationen bezeichnet) im Zeitraum von Mai 1992 bis August 1994 überwiegend während der routinemäßigen Monitoring-Fahrten des IOW gewonnen, die im Februar, März/April, Mai, Juli/August sowie Oktober/November jedes Jahres stattfinden. Die Wasserproben wurden mittels eines Rosettenwasserschöpfers in Kombination mit einer CTD O-Sonde (engl.: conductivity temperature density - oxygen) entnommen, anschließend in verschiedene Probengefäße abgefüllt und die einzelnen Parameter mit den bei BREUEL et al. (1994) und NEHRING et al. (1994) angegebenen Methoden bestimmt. Die Proben zur Bestimmung der Kohlenhydrate wurde direkt aus dem Wasserschöpfer in 100 ml Polyethylenflaschen abgefüllt. Sofort danach erfolgte die Filtration über GF/F-Glasfaserfilter (Fa. Whatman, USA) bei einem Vakuum von 200 mbar in andere Polyethylenflaschen, die dann bis zur Analyse bei -18°C eingefroren wurden. Die Glasfaserfilter wurden etwa 30 Minuten bei 60°C getrocknet, in Polypropylenpetrischalen verpackt und bis zur Analyse tiefgefroren.

Die Lage der bearbeiteten Stationen ist aus Abb. 2 ersichtlich. Für die Kohlenhydratuntersuchungen wurden die in Tab. 2 angegebenen Standardtiefen ausgewählt, da in diesen Wassertiefen der vollständige Parametersatz chemischer sowie biologischer Größen gemessen wurde.

Die Station 162 befindet sich im Seegebiet nahe der Odermündung und sollte daher Aussagen zu Flußwassereinflüssen zulassen. Allerdings ist sie relativ flach, und die Wassersäule unterliegt daher häufig windbedingter Vermischung. Die Station 12 liegt im Flachwasserbereich der Mecklenburger Bucht. Dieser Teil der westlichen Ostsee zählt wie auch das Arkonabecken, das durch die Station 113 repräsentiert wird, zum Übergangsgebiet zur Nordsee. In diesem Gebiet sind am Boden zeitweise Wasserkörper höheren Salzgehaltes als in allen anderen Seegebieten der Ostsee anzutreffen. Während sich im Arkonabecken im Sommer regelmäßig neben der thermischen eine haline Sprungschicht ausbildet, wird das Tiefenwasser im Herbst und Winter durch Konvektion erneuert.

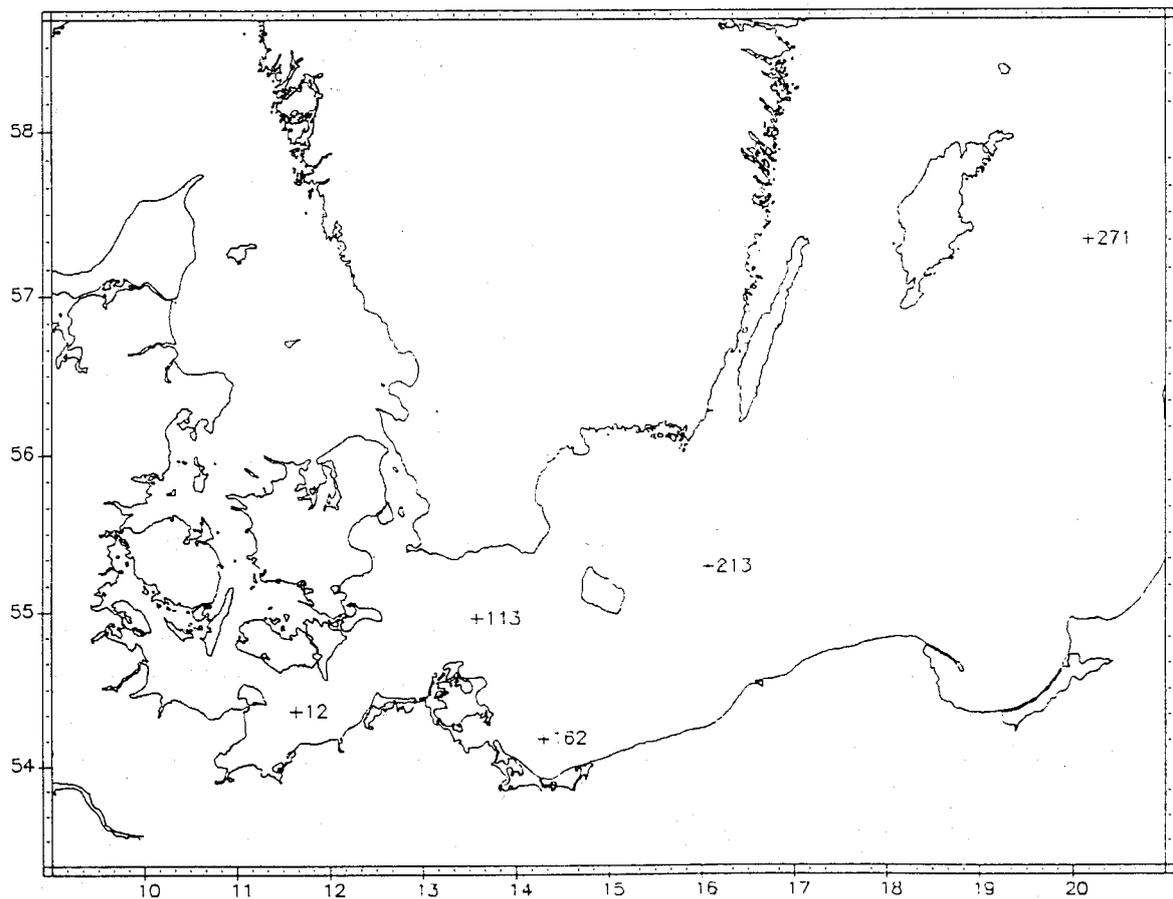


Abb. 2: Lage der Ostseestationen in den verschiedenen Seegebieten

Die Stationen 213 bzw. 271 stellen die tiefsten Punkte im Bornholmbecken bzw. im östlichen Gotlandbecken dar. Im Tiefenwasser beider Stationen tritt periodisch Stagnation auf, die zu anoxischen Verhältnissen führen kann. An der Station 271 befindet sich im Sommer unterhalb der warmen Oberflächenschicht als dritter Wasserkörper das Baltische Zwischenwasser, in dem die Wintertemperaturen konserviert sind.

Die Probenahme an der Küstenstation Warnemünde erfolgte wöchentlich immer vormittags von einem Steg aus in etwa 150 m Entfernung vom Strand (Position: 54° 11' N, 12° 04' E). Die Wassertiefe betrug etwa 2,5 m. Aus hydrographischer, nicht jedoch aus chemischer und biologischer Sicht ist diese Station für ein größeres Küstengebiet repräsentativ (SCHNEIDER et al. 1995).

Tab. 2: Probenahmetiefen für Kohlenhydratanalysen an ausgewählten Stationen in verschiedenen Seegebieten der Ostsee

Stationsbezeichnung Seegebiet Tiefe / m	beprobte Tiefen / m
12	1
Mecklenburger Bucht	20
25	
113	1
Arkonasee	10
47	40
	45
162	1
Oderbucht	10
13	
213	1
Bornholmsee	10
91	40
	85
271 ("Gotlandtief")	1
östliche Gotlandsee	10
249	50
	100
	200
	240

3.2 Photometrische Bestimmung der Kohlenhydrate nach der MBTH-Methode

Die photometrische MBTH-Methode (3-Methyl-2-benzothiazolon-hydrazon) zur Bestimmung von Kohlenhydraten wurde von JOHNSON und SIEBURTH (1977) auf Grundlage einer für die Analyse von Aldehyden in Luft ausgearbeiteten Methode von

SAWICKI et al. (1961) in die Meereschemie eingeführt. Sie beruht auf der Reduktion von 1,3-Diketonen zu den entsprechenden Alkoholen, anschließender oxidativer Periodatspaltung und dem Nachweis des dabei gebildeten Formaldehydes. Unter der katalytischen Wirkung von Eisen-III-chlorid wird mit dem MBTH ein Farbstoff erzeugt und photometrisch ausgewertet (Abb. 3).

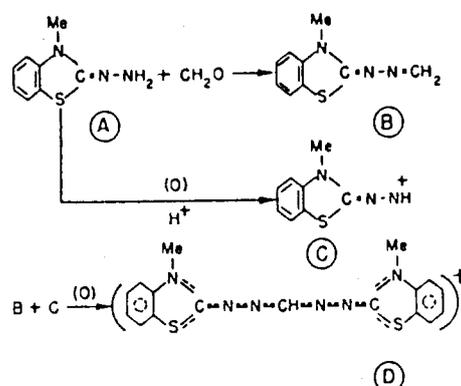
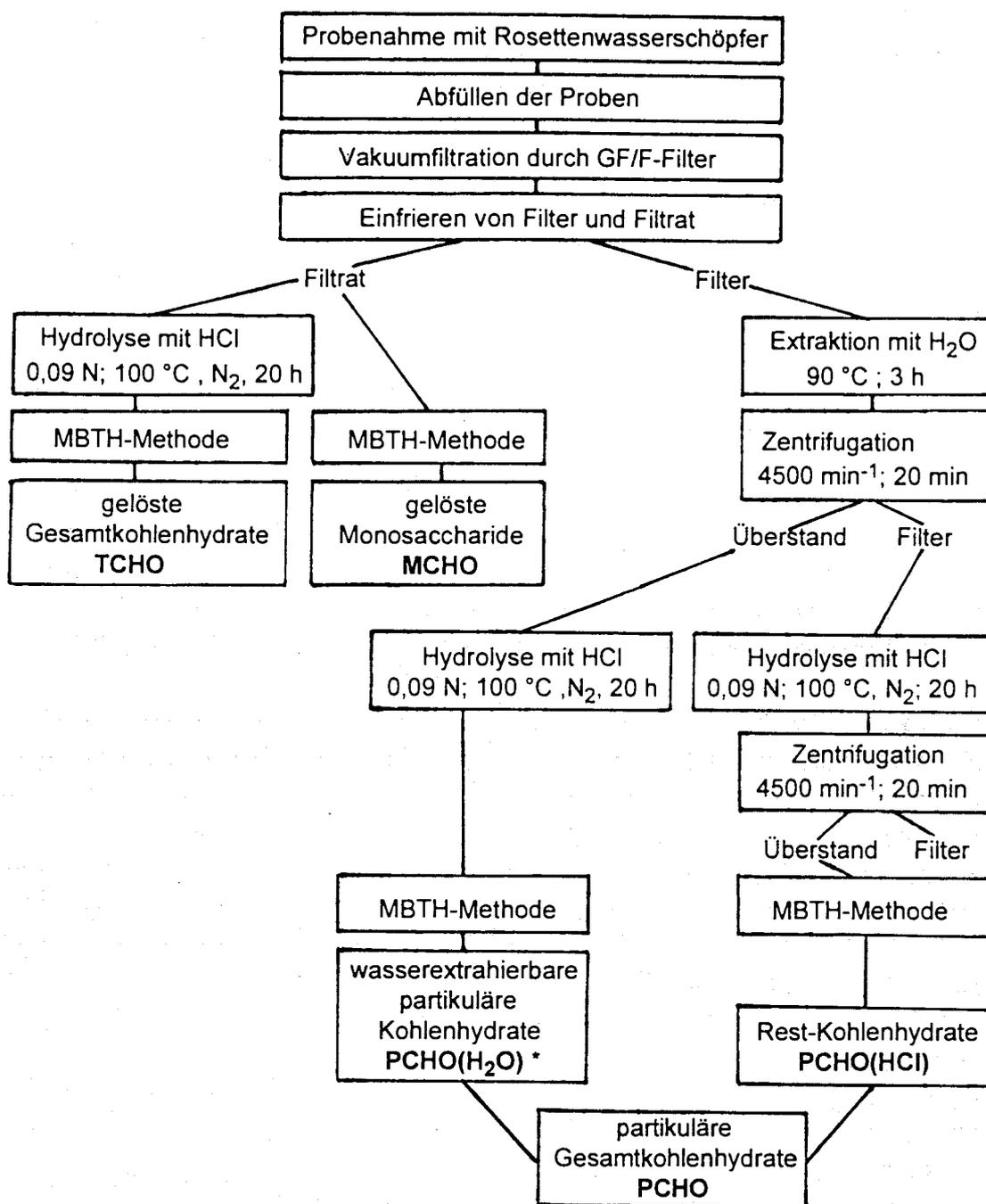


Abb. 3: Reaktionsmechanismus von Formaldehyd mit MBTH (A) über die Zwischenstufen (B) und (C) zum blauen Kation (D) (nach SAWICKI et al. 1961)

Dabei werden nur die in der Probenlösung frei vorliegenden Monosaccharide erfaßt. Nach Vorbehandlung durch Hydrolyse ist auch die Bestimmung verschiedener Fraktionen höhermolekularer Kohlenhydrate, die nun in ihre Monosaccharidbestandteile aufgespalten sind, möglich (BURNEY und SIEBURTH 1977). Schon in der Originalliteratur findet sich ein Hinweis, daß die aus vielen Einzelschritten bestehende Prozedur störanfällig gegenüber äußeren Faktoren ist. So beeinflussen bei Reaktionszeiten zwischen drei Minuten und vier Stunden geringe Änderungen der Temperatur, Lichtverhältnisse und Luftverunreinigungen einzelne Reaktionsschritte (JOHNSON et al. 1981). CLAUS (pers. Mitt.) berichtete über weitere Komplikationen, die Vorbehandlung der Reaktionsgefäße betreffend. Dagegen besteht keine Beeinflussung der Methode durch unterschiedliche Salz- und Nährstoffgehalte (BURNEY und SIEBURTH 1977). Frühere Verfahren zur Gesamtkohlenhydratbestimmung, wie die Anthron-Methode (LEWIS und RAKESTRAW 1955) oder die Phenol-Methode (DUBOIS et al. 1956), die hochkonzentrierte Säuren benutzten, ergaben erhebliche Mengen an Zersetzungsprodukten der Zuckermoleküle. Dagegen dürften die Werte, die mit der MBTH-Methode erhalten werden, durch die Miterfassung von Phenolen und 1,3-Diketostrukturen eher zu hoch sein (LIEBEZEIT, zit. bei SCHUMANN, 1983). Trotz dieser Einschränkungen hat die MBTH-Methode die früheren photometrischen Verfahren der Kohlenhydratanalytik in Meerwasserproben abgelöst. Darüber hinaus wurden in den letzten Jahren noch verschiedene methodische Verbesserungen vorgenommen (PEARSONS et al. 1985; JOHNSON et al. 1981; PAKULSKI und BENNER 1992, 1994). Auf Grund der vor allem für gelöste Kohlenhydrate verbreiteten Anwendung kann die MBTH-Methode heute als Standardmethode zur Bestimmung von Kohlenhydraten in marinen Proben bezeichnet werden.



* in Tabellen auch mit „P(H₂O)“ abgekürzt

Abb. 4: Probenaufbereitung für die verschiedenen nach der MBTH-Methode bestimmten Kohlenhydratfraktionen

In Abb. 4 ist die Probenaufarbeitung und Fraktionierung für die Bestimmung der Kohlenhydrate nach der MBTH-Methode schematisch dargestellt. Aus dem Filtrat der Seewasserproben wurden die **freien gelösten Monosaccharide (MCHO)** und nach saurer Hydrolyse die **gelösten Gesamtkohlenhydrate (TCHO)** bestimmt. In den in heißem Wasser löslichen Anteilen des auf den Glasfaserfiltern angereicherten Materials wurden nach saurer Hydrolyse die **wasserextrahierbaren partikulären Kohlenhydrate**

(PCHO(H₂O)) analysiert. Die Glasfaserfilter mit der wasserunlöslichen Fraktion wurden zusätzlich mit Salzsäure behandelt und in der Hydrolyselösung die **Rest-Kohlenhydrate (PCHO(HCl))** gemessen. Die beiden Fraktionen der partikulären Kohlenhydrate wurden für die Auswertungen zusammengefaßt und dann als **partikuläre Gesamtkohlenhydrate (PCHO)** bezeichnet. Die Summe der TCHO und PCHO ergibt die **Gesamtkohlenhydrate (GCHO)**.

Die Extraktionen und Zentrifugationen wurden in Duran-Kulturröhrchen 12 x 100 mm (Fa. Schott, Mainz) durchgeführt. Die Analysenprozedur erfolgte entsprechend der MBTH-Methode (3-Methyl-2-benzothiazolon-hydrazon) mit den Modifikationen nach PEARSONS et al. (1985). Es wurden jeweils Doppelbestimmungen für die Proben und die Meßblindwerte durchgeführt. Für die Bestimmung wurden Borosilikatgewindegläser mit einem Volumen von 16 ml (Fa. Chromatographie Service, Langerwehe) genutzt. Sie wurden durch Schraubkappen mit eingelegten PTFE-beschichteten Butylgummischeiben verschlossen. In Vorversuchen erwiesen sie sich vorteilhafter gegenüber Reagenzgläsern mit Glasstopfen und gegenüber Schraubkappen mit eingeklebter Dichtung, bei denen wahrscheinlich der Klebstoff störte. Das MBTH wurde von der Fa. Sigma, USA, bezogen. Alle weiteren Chemikalien stammten von der Fa. Merck, Darmstadt. Die verwendeten Pipetten (Fa. Gilson, Langenfeld) wurden monatlich geeicht. Zur Messung der Extinktion wurde ein Photometer UV 1200 (Fa. Shimadzu, Düsseldorf) mit volumenreduzierten 1 cm-Küvetten verwendet.

Alle Glasgeräte und Probenflaschen wurden mit 1 N Natronlauge behandelt, gründlich mit Milli-Q-Wasser gewaschen und zwölf Stunden bei 450 °C ausgeglüht, die Polyethylenflaschen bei 70 °C getrocknet. Die Glasfaserfilter wurden in Aluminiumfolie eingewickelt und durch zwölfstündiges Ausglühen bei 450 °C für die Probenahme vorbereitet.

Die Eichkurven schnitten die Ordinate bei Werten von 0,010 bis 0,020 a.u. (Abb. 5). Ursache für diese Eichblindwerte dürften Verunreinigungen sein, die nicht durch den Probenblindwert erfaßt werden. Nach Abzug der Blindwerte ergab sich eine Kurve, die durch den Nullpunkt verlief. Als Absorptionswerte wurden 0,025 bis 0,035 a.u. für eine 1 M Glucoselösung erhalten.

Bei den partikulären Kohlenhydraten geht auch der Filterblindwert in die Bestimmung ein. Die Eigenabsorptionen lagen bei 0,031 bzw. 0,027 a.u. und damit nur wenig über den Eichblindwerten für gelöste Kohlenhydrate. Eine Nachweisgrenze dürfte lediglich durch einen signifikanten Unterschied zwischen Meßwert und Probenblindwert gegeben sein. Die Konzentrationen der Kohlenhydrate in den Proben c wurden nach Gleichung (1) berechnet.

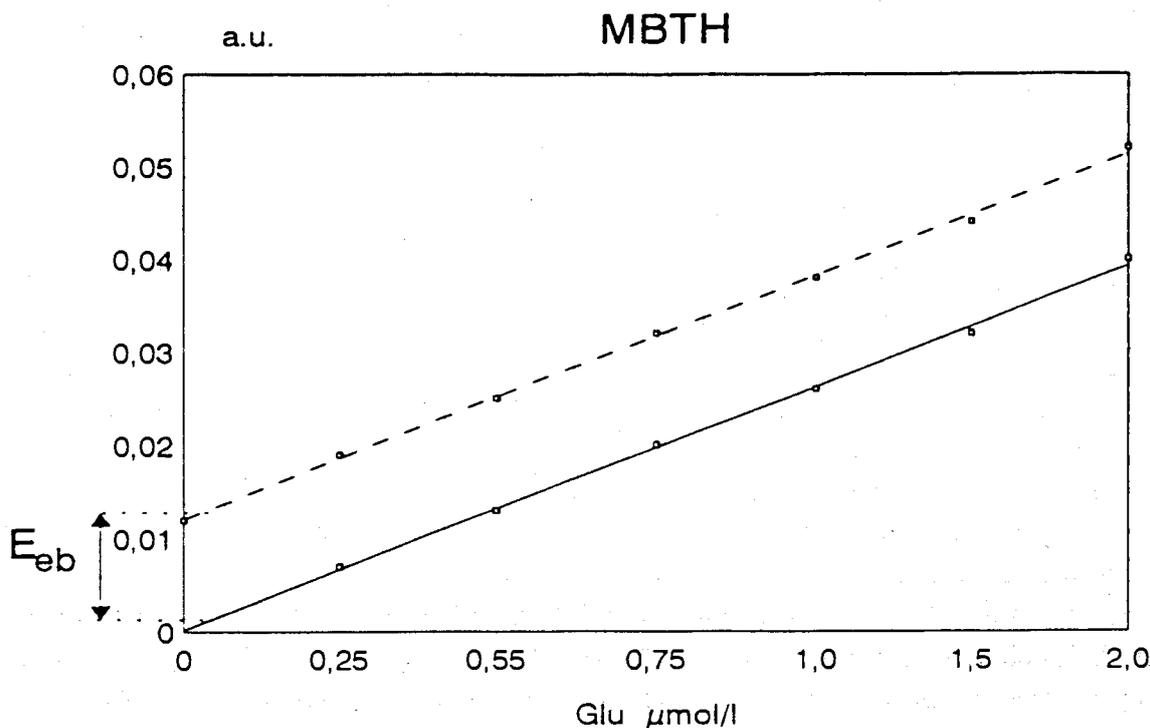


Abb. 5: Eichkurve für Glucose nach der MBTH-Methode
(E_{eb} - Eichblindwert)

$$c = \frac{E_{pr} - E_{mb} - E_{eb}}{f} \quad \text{mit} \quad f = \frac{c_{st}}{E_{st} - E_{mb}} \quad (1)$$

E_{pr} - Absorptionswert der Probe

f - Eichfaktor

E_{mb} - Meßblindwert

c_{st} - Konzentration des Standards

E_{eb} - Eichblindwert

E_{st} - Absorptionswert des Standards

3.3 Hochleistungsflüssigchromatische Methoden (HPLC) zur Bestimmung einzelner Kohlenhydrate

Um die Kenntnisse über die Kohlenhydratverteilung in der Ostsee zu erweitern, sollte auch das Spektrum der Einzelzucker untersucht werden. Dazu mußte ein chromatographisches Verfahren genutzt werden. Für Seewasserproben sind die meisten der aus der Lebensmittelanalytik oder Medizin bekannten Methoden nicht anwendbar, da die Zuckerkonzentrationen zu gering sind und der Salzgehalt die Bestimmungen stört. Direkte UV-Detektion (190 nm) ist nicht empfindlich genug. In der Regel müssen die Proben entsalzt, aufkonzentriert und die Zucker derivatisiert werden, bevor eine Erfassung möglich ist. Prinzipiell sind Gaschromatographie (GC), Dünnschichtchromatographie (HANDA und TOMINAGA 1969; LIN und WU 1987) und

Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC, engl.: high performance liquid chromatography) geeignet, um eine Auftrennung einzelner Monosaccharide zu erreichen. Gaschromatographische Verfahren haben den Nachteil, daß die Zucker zunächst in flüchtige Verbindungen überführt werden müssen. Dabei kommt es zu Reaktionsverlusten, und die Ketosen werden zerstört. Außerdem ist mit bis zu vier Peaks für jedes Monosaccharid im Chromatogramm zu rechnen, was die Auswertung stark erschwert (JOSEFSSON 1970). Trotzdem sind einige Methoden zur Kohlenhydratbestimmung in der Meereschemie verwendet worden (EKLUND et al. 1977; COWIE und HEDGES 1984a; SAKUGAWA und HANDA 1983; HAMA und HANDA 1992).

In der Kohlenhydratanalytik stellt die HPLC die Methode der Wahl dar und ist in vielen Bereichen weit verbreitet. BEN-BASSAT und GRUSHKA (1991) sowie HERBRETEAU (1992) erarbeiteten Übersichtsartikel der zu diesem Gebiet veröffentlichten Arbeiten. Zum Nachweis in Proben mit sehr geringen Kohlenhydratkonzentrationen ist eine Derivatisierung notwendig. Dabei wird durch für Kohlenhydrate spezifische Reaktionen ein Farbstoff gebildet, dessen konzentrationsabhängige Intensität ausreicht, mittels eines Detektors bestimmt zu werden. Eine Vorsäulenderivatisierung scheidet oftmals an den zu langen Reaktionszeiten (FEMIA und WEINBERGER 1987). Zur Nachsäulenderivatisierung wurden sehr unterschiedliche Reagenzien verwendet. Viele dieser Reagenzien besitzen einen stark sauren Charakter, zu derer Handhabung spezielle Analysengeräte erforderlich sind, während andere nur mit reduzierenden Zuckern reagieren (MEUNIER et al. 1986). Selbst unter milden Reaktionsbedingungen kommt es bei der Reaktion von 1,3-Diketonen mit Hydraziden aromatischer Säuren schon nach kurzer Zeit zur Bildung sehr farbintensiver Komplexverbindungen (ANONYMUS 1986). Unter einer Reihe ähnlicher organischer Hydrazide zeigte Aminobenzoesäurehydrazid (ABH) das günstigste Verhalten bei geringem Blindwert und einfacher Handhabung (LEVER 1972), und wurde bereits als Nachsäulenderivatisierungsreagenz zum Nachweis von Kohlenhydraten nach deren Auftrennung an Anionenaustauschersäulen genutzt (PEELEN et al. 1991). Auf Grund der Vielzahl sehr ähnlicher Strukturen erlaubt aber keine Methode die Analyse aller wichtigen Mono- und Disaccharide nebeneinander. Darüber hinaus wird die Gruppe der Thiozucker nicht miterfaßt (MOERS 1989, zit. bei LEE und HENRICHS 1993). DAWSON und LIEBEZEIT (1981) schätzten ein, daß HPLC-Techniken für die Kohlenhydratbestimmung in Seewasserproben noch nicht geeignet wären. Inzwischen ist die Methodik der HPLC jedoch weiterentwickelt worden und die Bestimmung von Kohlenhydraten in marinen Proben ist im wesentlichen mit den folgenden Methoden möglich:

- a) Verteilungschromatographie an Anionenaustauscherharzen mit spektrophotometrischer Detektion (MOPPER 1978a),
- b) Ionenaustauschchromatographie von Boratkomplexen der Zucker an Anionenaustauscherharzen und Nachsäulenderivatisierung mit BCA (2,2'-Bicinchoninat) und spektrophotometrischer Detektion (MOPPER 1978b),

- c) Vorsäulenderivatisierung mit DNS (Dansylydrazin) und Trennung an „reversed phase“ Säulen (MOPPER und JOHNSON 1983),
- d) direkte Bestimmung von Kohlenhydraten an aminopropylgebundenen Silica-Säulen (WELBORN und MANAHAN 1990), sowie
- e) die erst kürzlich vorgestellte Trennung an Anionenaustauschersäulen mit PAD (engl.: pulsed amperometric detection) (MOPPER et al. 1992).

Eine interessante Alternative zu den benutzten Trennmaterialien stellen Kationenaustauscherharze dar. Sie sind zur Kohlenhydrattrennung in Seewasserproben schon länger in der Diskussion (JOSEFSSON 1970) und wurden für verschiedene natürliche wäßrige Lösungen genutzt (BEN-BASSAT und GRUSHKA 1991). Ihr Vorteil gegenüber anderen Säulenfüllmaterialien besteht darin, daß als Laufmittel Wasser verwendet werden kann. Durch Zusatz geringer Mengen organischer Lösungsmittel oder anorganischer Salze bzw. Säuren kann die Trennleistung erhöht werden (VERHAAR und KUSTER 1981; BEN-BASSAT und GRUSHKA 1991). Die Matrix der Kationenaustauscherharze besteht aus quervernetzten Polystyrenen und Divinylbenzenen, an deren Endgruppen Sulfonsäurereste angelagert sind. Die Kationen dieser Sulfonsäurereste treten mit den Hydroxylgruppen der Kohlenhydrate in Wechselwirkung, wobei verschiedene Mechanismen eine Rolle spielen (GOULDING 1975; ANGYAL 1989; HERBRETEAU 1992). Sie werden unter der Bezeichnung „Ionenvermittelte Verteilungschromatographie“ zusammengefaßt (BIO-RAD 1991). In erster Linie bestimmen Ligandenaustauschprozesse die Auftrennung des Zuckergemisches (MERCK 1991). WALTON (1985) führt Komplexbildung, Dipolwechselwirkung und Wasserstoffbrückenbindungen an. Darüber hinaus wirken bei Poly- und Oligosacchariden Größenausschlußeffekte (BEN-BASSAT und GRUSHKA 1991; SCOBELL et al. 1977). Durch unterschiedliche Kationen können verschiedene Auftrennungen erreicht werden (THENTE 1983; BAKER und HIMMEL 1986; HICKS 1988). Für Monosaccharide sind Kalzium- oder Blei-II-ionen am besten geeignet (HERBRETEAU 1992). Die Retentionszeiten werden stark von der Säulentemperatur beeinflusst (van RIEL und OLIEMANN 1986). Bei Raumtemperatur und darunter werden die Anomere der Zucker aufgetrennt (BAKER und HIMMEL 1986; ANGYAL 1989).

VRÁTNY et al. (1980) erweiterten die Anwendbarkeit der Kationenaustauscherharze um die Trennung nichtreduzierender Zucker. Sie nutzten dazu eine katalytische Nachsäule, die einen stark sauren, mit Protonen beladenen Kationenaustauscher enthält. Dieser hydrolysiert Oligosaccharide in ihre Monosaccharidbestandteile, die dann mittels einer Nachsäulenderivatisierung nachgewiesen werden können. Unter den verschiedensten Derivatisierungsreagenzien erwies sich ABH (4-Aminobenzoessäurehydrazid) als sehr effektiv (VRÁTNY et al. 1985). Von FEMIA und WEINBERGER (1987) wurden weitere Optimierungen dieser Methode vorgenommen. Ein Vergleich mit PAD ergab eine höhere Sensitivität für die Nachsäulenderivatisierung mit ABH (PEELEN et al. 1991). Daher sollte diese Derivatisierungsmethode gut zur Erfassung der geringen

Kohlenhydratkonzentrationen in marinen Proben geeignet sein. Bislang sind weder der Einsatz von Kationenaustauschersäulen, noch einer katalytischen Vorsäule oder einer Nachsäulenderivatisierung mit ABH zur Bestimmung von Kohlenhydraten in marinen Proben bekannt.

Die Probenaufbereitung und Kohlenhydratanalyse erfolgten wie in Abb. 7 schematisch dargestellt. Zur Analyse der gelösten Gesamtkohlenhydrate wurden etwa 50 ml der Seewasserprobe in einem fest verschlossenem Rundkolben mit 6 N HCl auf eine Säurekonzentration von 0,09 N eingestellt und 20 Stunden bei 100 °C hydrolysiert. Damit wurden dieselben Hydrolysebedingungen wie bei der MBTH-Methode gewählt. Für die Bestimmung der gelösten Monosaccharide, die in 75 ml Probenvolumen durchgeführt wurde, entfällt dieser erste Schritt. Die mit partikulärem Material beladenen Glasfaserfilter zur Bestimmung partikulärer Gesamtkohlenhydrate wurden in Duran-Kulturröhrchen mit 5 ml 0,09 N HCl versetzt und nach der Hydrolyse durch Zentrifugation abgetrennt. Die Probenlösung wurde anschließend in die Entsalzungszelle überführt, die gemäß einer Skizze von JOSEFSSON (1970) nachgebaut wurde (Abb. 6). Zur Ionenaustauschelektrodialyse wurden eine Kationenaustauschmembran 81 AZL 183 und eine Anionenaustauschmembran A 103 PZL 183 der Firma Serva, Heidelberg, verwendet. Als Energiequelle diente ein Regeltrafo mit einer selbstgebauten Gleichrichtereinheit. Das Zellenvolumen von 100 ml wurde mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt. Da während des Entsalzungsvorganges Wasserverluste durch Elektrolyse-spaltung auftraten, mußte die Zelle mehrmals mit Milli-Q-Wasser nachgefüllt werden. Die Entsalzung wurde bei maximal 0,5 A bzw. 220 V durchgeführt. Für gelöste Monosaccharide dauerte dieser Vorgang je nach Salzgehalt der Probe etwa zwei, für gelöste Gesamtkohlenhydrate, auf Grund der zusätzlichen Chloridionen der Salzsäure, etwa drei Stunden.

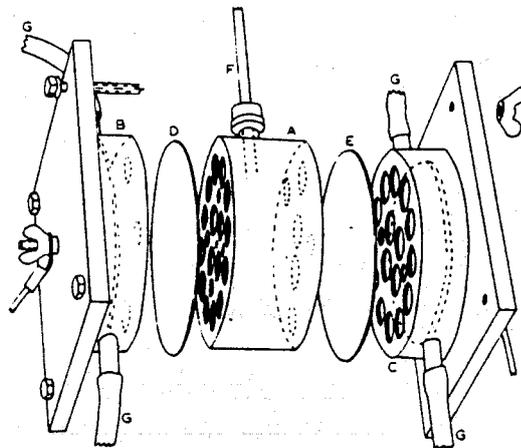


Abb. 6: Ansicht der Entsalzungszelle, (A) Zentralkammer für die zu entsalzenden Proben; (B) und (C) Elektrodenkompartimente; (D) und (E) Ionenaustauschmembranen; (F) Einfüllstutzen; (G) Spülwasserzu- und abfluß

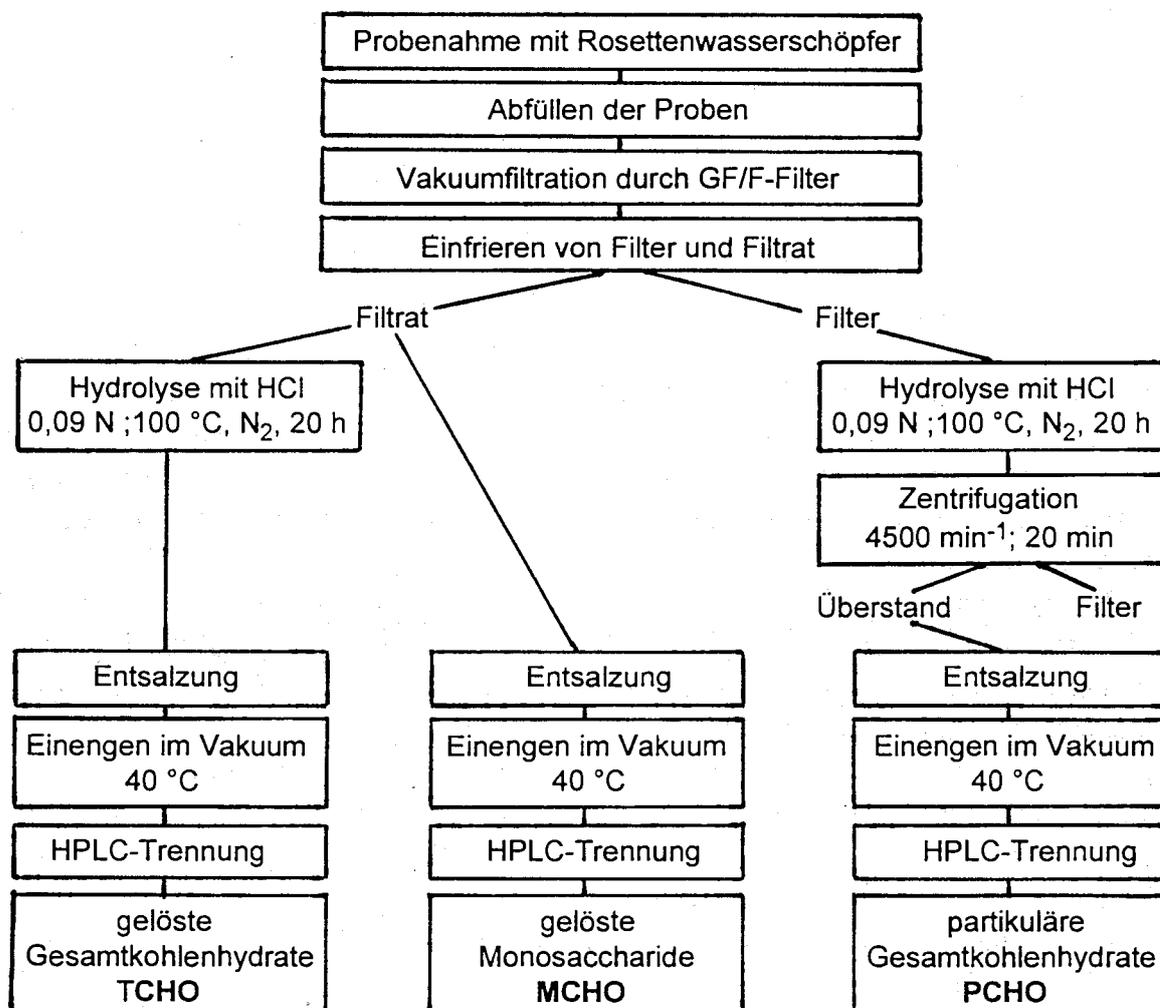


Abb. 7: Schematische Darstellung der Probenaufbereitung zur Bestimmung von Kohlenhydraten nach der HPLC-Methode

Die Probenlösung wurde dann in einen 250 ml Birnenkolben gegeben und am Rotationsverdampfer bei 20 bar und 40°C auf etwa 5 ml eingengt. Danach wurde sie in einen 50 ml Spitzkolben überführt und bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in 0,5 ml HPLC-Wasser aufgenommen. Nach Filtration durch Membranfilter (Spartan 3/30, Fa. Schleicher & Schüll, Dassel) wurde die Probe in das HPLC-System eingespritzt. Durch die Probenaufarbeitung wurde eine Aufkonzentrierung um den Faktor 150 für die gelösten Monosaccharide sowie die partikulären Gesamtkohlenhydrate und um etwa 100 für die gelösten Gesamtkohlenhydrate erreicht.

Das HPLC-System ist schematisch in Abb. 8 dargestellt. An eine Pumpe 1-6200 (Fa. Merck, Darmstadt) für das Laufmittel schloß sich ein Einspritzventil 7125 der Firma Rheodyne, USA, mit einer 50 μ l- Probenaufgabeschleife an, das in einen Säulenofen L-5025 (Fa. Merck, Darmstadt) eingebaut war, in dem sich darüber hinaus eine Vorsäule Polyspher CHPb (Fa. Merck, Darmstadt), die analytische Trennsäule Polyspher CHPb (Fa. Merck, Darmstadt) sowie die katalytische Nachsäule Polyspher OAHY (Fa. Merck, Darmstadt) befanden. Das Eluat dieser Säulen floß in einer Mischkammer (Fa. Lee, USA) mit dem Nachsäulenderivatisierungsreagenz, das mit einer Pumpe LC-9A (Fa. Shimadzu, Düsseldorf) gefördert wurde, zusammen. Das Reaktionscoil befand sich in einem Säulenofen der Firma Bio-Rad, München. Es besaß ein Volumen von 2 ml. Zur besseren Vermischung des Eluenten mit dem Derivatisierungsreagenz wurde der benutzte Teflonschlauch (i.D.xa.D. 0,3x1,6 mm) der Firma Bohlender, Lauda-Königshofen „verstrickt“ (ENGELHARDT und NEUE 1982). Die Auswertung der mit einem UV/VIS-Detektor L-4250 (Fa. Merck, Darmstadt) bei einer Wellenlänge von 410 nm gemessenen Signale erfolgte mit einem Integrator D-2500 (Fa. Merck, Darmstadt).

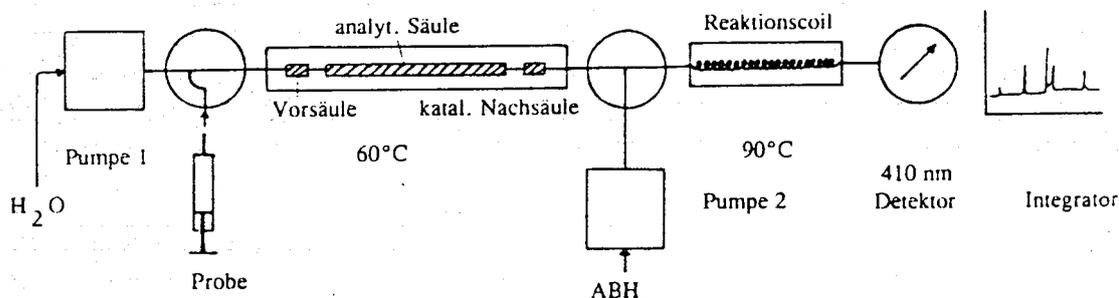


Abb. 8: Schematische Darstellung des HPLC-Systems

Das Derivatisierungsreagenz wurde entsprechend den Angaben von FEMIA und WEINBERGER (1987) bereitet.

Lösung A: 2,5 g ABH werden unter Zugabe von 2,46 ml konzentrierter Salzsäure zu 100 ml in Wasser gelöst.

Lösung B: 9,6 g Natriumhydroxid und 1,46 g Natriumchlorid werden mit Wasser auf 200 ml aufgefüllt.

Die Lösung A ist etwa eine Woche stabil, Lösung B kann über längere Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden. Diese beiden Lösungen wurden täglich neu im Verhältnis 1:2 gemischt, über einen Glasfaserfilter filtriert sowie mit Helium entgast, evakuiert und im Vorratsgefäß auf Eis gelagert. Die Standards wurden aus Festsubstanzen zunächst in Konzentrationen von 10 mmol/l hergestellt und im Kühlschrank aufbewahrt. Daraus wurden Verdünnungsreihen angesetzt.

Neben den grundlegenden Empfehlungen von VRATNÝ et al. (1985) wurden die Ergebnisse eigener Versuche zur Auswahl der Trennparameter genutzt, die bei KERSTAN (1995) ausführlich dargelegt sind.

Eine längere Reaktionszeit erhöht zwar die Intensität des Farbkomplexes, bewirkt aber gleichzeitig durch Bandenverbreiterung ein schlechteres Chromatogramm. Unter den reproduzierbaren Bedingungen bei Verwendung eines HPLC-Systems ist es daher vorteilhafter, mit kürzeren Verweilzeiten im Reaktionscoil zu arbeiten.

Die Erhöhung der Flußrate verursacht hinsichtlich der Größe der Absorption gegenläufige Effekte. Die längere Verweildauer der Lösung im Reaktionscoil erhöht die Intensität der Signale, bewirkt aber auch durch fortschreitende Diffusionsprozesse eine Peakverbreiterung, die eine schlechtere Auflösung des Spektrums nach sich zieht. Am günstigsten erwies sich eine Flußrate von 0,3 ml pro Minute für das Laufmittel und 0,15 ml pro Minute für das Derivatisierungsreagenz.

Die Wechselwirkungsprozesse mit den Kationenaustauscherharzen sind temperaturabhängig (BAKER und HIMMEL 1986, RIEL und OLIEMANN 1986). Bei 60°C wurden für die untersuchten Zucker bessere Trennergebnisse erzielt als bei der vom Hersteller empfohlenen Temperatur von 90°C. Von den drei getesteten Säulen erwies sich die Polyspher CHPb am günstigsten (Tab. 3).

Für die täglich durchgeführten Kalibrierungen wurden Standards mit Konzentrationen von 50 $\mu\text{mol/l}$ je Einzelzucker benutzt. In Abb. 25 sind die Chromatogramme der Mischstandards gezeigt. Die relativ breiten Signale erschweren die Quantifizierung der Einzelzucker. Fucose und Arabinose sowie Fructose und Mannose wurden nur schwach getrennt und ergaben ein gemeinsames Signal, dessen Retentionszeit zwischen denen der Einzelzucker liegt. Aus diesem Grunde wurden zur Eichung immer zwei Mischstandards verwendet. Sie enthielten Saccharose, Glucose, Xylose, Fucose und Mannose bzw. Galactose, Arabinose, Rhamnose und Fructose. Die Retentionszeiten der getesteten Oligosaccharide lagen innerhalb sehr enger Grenzen. Lediglich Raffinose und Maltose sind einzeln zuzuordnen, während Saccharose, Trehalose und Cellobiose im Chromatogramm nur ein gemeinsames Signal ergeben. Daher schien eine Bestimmung der Saccharosekonzentrationen in den Seewasserproben fraglich. Ribose wurde im Verlauf von 90 min nicht eluiert und deswegen nicht in die Untersuchungen einbezogen. Fucose und Arabinose wurden in den Auswertungen zusammengefaßt. Die Abb. 9 zeigt die Eichkurven der einzelnen Zucker. Bei Konzentrationen von 5 $\mu\text{mol/l}$ konnten die Peakflächen nicht mehr sicher vom Basislinienrauschen unterschieden werden.

Tab. 3: Retentionszeiten (in Minuten) von Zuckerstandards unter Verwendung verschiedener Kationenaustauschersäulen bei unterschiedlichen Säulentemperaturen

Zucker	BioRad 60 °C	Aminex 75 °C	HPX-87P 90 °C	Merck 60 °C	Polyspher 75 °C	ChPb 90 °C	Kontron CHO 620 90 °C
Raffinose				27,81			
Saccharose	28,10		26,80	29,50	29,03	28,96	
Cellobiose				29,49			
Trehalose				29,84			
Maltose	30,02	29,38		31,30	30,69	30,29	
Glucose	33,33	33,01	32,33	34,74	34,40	34,12	20,80
Xylose	36,00	35,36	34,76	37,28	36,77		
Galactose	37,97		35,39	40,48	39,65		22,37
Fucose	40,10	39,52	38,80	42,61	41,65	40,66	
Arabinose	41,25	39,70	39,25	43,30	41,73	39,22	24,45
Rhamnose	45,68	43,78	41,14	47,41	44,12	43,36	22,42
Fructose	50,05	48,34	44,61	51,01		46,46	23,49
Mannose	52,12	48,08	44,70	54,80	49,78	47,38	22,75
Ribose							31,52

HPLC

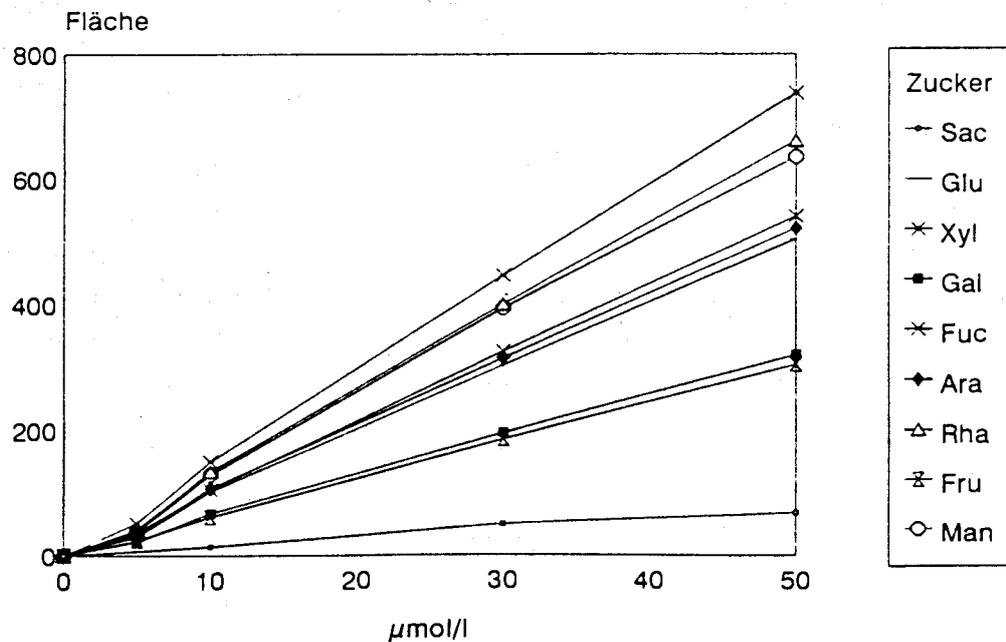


Abb. 9: Eichkurven verschiedener Zucker unter Verwendung der Peakflächen

Die Konzentrationen der einzelnen Zucker in den Proben c wurden nach Gleichung (2) bestimmt.

$$c = \frac{V_{pr} * c_{st} * A_{pr} * f_w}{V_a * A_{st}} \quad (2)$$

- V_{pr} - Volumen der Probe nach Aufarbeitung
- C_{st} - Konzentration des Standards
- A_{pr} - Peakfläche der Probe im Chromatogramm
- f_w - Wiederfindungsrate
- V_a - Volumen der Probe vor der Aufarbeitung
- A_{st} - Peakfläche des Standards im Chromatogramm

4 Ergebnisse von Felduntersuchungen

4.1 Jahrgang der Gesamtkohlenhydrate an der Küstenstation Warnemünde im Jahre 1992

Die Küstenstation Warnemünde liegt im Übergangsbereich zwischen Nordsee und Ostsee und wird daher durch horizontale Austauschprozesse nachhaltig beeinflusst. Darüber hinaus bewirkt windbedingte Advektion teilweise starke wöchentliche Schwankungen einzelner Parameter. Daher wurden die Meßwerte einer gleitenden Mittelung (5 Punkte) unterzogen. Durch die Probenahmetechnik (ohne Filtration) wurden auch die Kohlenhydrate in suspendierten partikulärem Material miterfaßt, die im Fall starker Resuspension vom Sediment zu einzelnen Extremwerten führten. Um diese Effekte zu reduzieren, wurde den Proben, deren Sestonengehalt mehr als das Doppelte des mittleren Gehaltes betrug (10 mg/l), ein signifikanter Resuspensionsanteil zugeschrieben und ihre Kohlenhydratwerte bei den folgenden Betrachtungen zum Jahrgang nicht berücksichtigt. Abb. 10 zeigt den Jahrgang der in dieser Weise selektierten Kohlenhydratkonzentrationen des Jahres 1992. Die Einzelwerte sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die jahreszeitlichen Veränderungen der Gesamtkohlenhydrate sind durch einen steilen Anstieg der Konzentrationen auf 8 $\mu\text{mol/l}$ im Mai gekennzeichnet. Im Juni wird das Maximum erreicht. In der Folge ist ein immer mehr abflachender Abfall auf winterliche Werte um 3 $\mu\text{mol/l}$ zu beobachten.

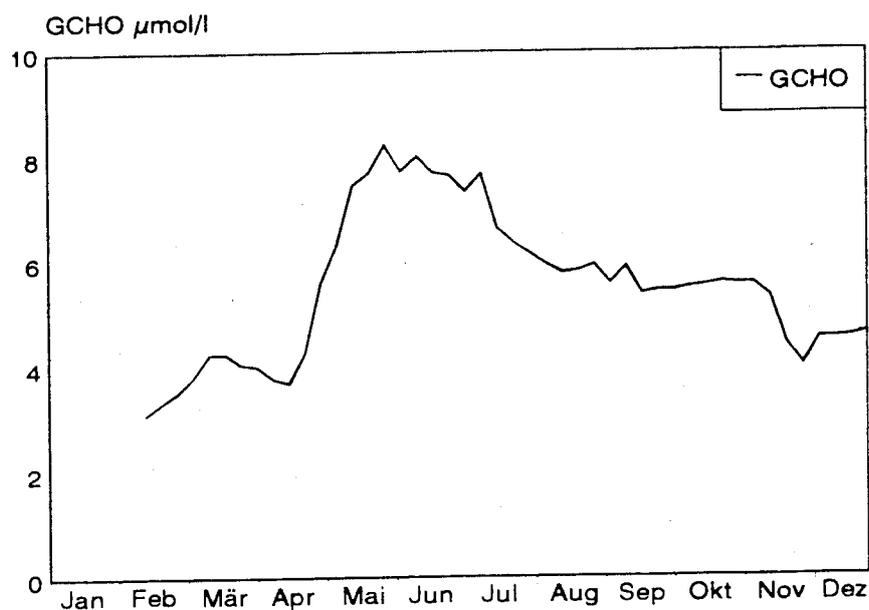


Abb. 10: Jahrgang der Konzentrationen der Gesamtkohlenhydrate an der Küstenstation Warnemünde im Jahre 1992 (nach gleitender Mittelung)

4.2 Raum-zeitliche Variationen einzelner Kohlenhydratfraktionen an ausgewählten Stationen verschiedener Seegebiete der Ostsee

Die Meßwerte verschiedener hydrographischer, chemischer und biologischer Parameter an den auch für Kohlenhydratanalysen beprobten Stationen sind in den Tabellen 5 bis 7 zusammengefaßt. Als Grundlage dienen die jährlichen Zustandseinschätzungen des IOW, (Nehring et al. 1993, 1994; Breuel et al. 1993, 1994).

Nachfolgend werden die zeitlichen und vertikalen Veränderungen verschiedener Kohlenhydratfraktionen an ausgewählten Stationen, die verschiedene Seegebiete der Ostsee repräsentieren, untersucht. Am Ende dieses Abschnittes schließt sich eine Zusammenfassung der allgemeingültigen Ergebnisse an.

Tab. 4: Hydrographisch-chemische und biologische Parameter an der Küstenstation Warnemünde

Datum 1992	NH4 $\mu\text{mol/l}$	NO3 $\mu\text{mol/l}$	PO4 $\mu\text{mol/l}$	S PSU	T $^{\circ}\text{C}$	GCHO $\mu\text{mol/l}$	Chl $\mu\text{g C/l}$	PP $\text{mg C/m}^3\cdot\text{h}$	PPd
27.02.	2,61	11,47	0,58	10,47	3,00	3,10	0,60	3,20	0,20
05.03.	1,23	6,55	0,71	9,20	4,40	3,55	0,20	1,90	0,10
12.03.	0,89	6,60	0,60	10,06	4,20	3,94	0,90	5,10	0,10
19.03.	1,50	5,73	0,63	10,97	3,80	4,67	2,20	7,80	0,20
26.03.	8,14	30,40	0,72	10,85	4,20	5,97	1,30	5,90	0,30
02.04.	3,74	17,81	0,54	12,47	4,60	3,16	1,70	6,60	0,30
09.04.	5,66	30,27	0,29	8,82	5,40	2,55	2,40	9,40	0,40
16.04.	1,44	1,82	0,12	9,17	7,20	3,74	1,40	8,70	0,20
23.04.	0,60	1,86	0,28	10,17	6,80	3,52	14,80	65,50	0,50
30.04.	0,94	1,04	0,10	8,44	7,80	5,55	1,50	4,00	0,60
07.05.	0,45	0,59	0,18	9,28	10,20	6,03	0,80	4,20	0,40
14.05.	0,46	0,55	0,16	10,29	10,20	9,16	0,90	5,50	0,20
21.05.	0,56	0,27	0,11	10,71	12,50	7,32	3,20	34,80	1,00
27.05.	0,44	0,42	0,22	14,04	9,20	9,29	1,00	12,30	1,10
04.06.	0,45	0,19	0,20	9,91	12,00	6,74	0,90	6,50	0,30
11.06.	0,50	0,30	0,46	13,76	11,60	8,58	1,70	13,70	0,40
18.06.	0,34	0,34	0,37	9,20	17,10	6,71	0,50	3,40	0,40
25.06.	0,42	0,16	1,48	10,85	16,80	8,73	2,40	10,50	0,60
09.07.	0,36	0,18	0,16	11,43	19,20	6,57	0,50	1,00	0,40
23.07.	0,56	0,62	0,32	10,63	19,40	7,71	1,80	14,80	0,50
30.07.	0,41	0,35	0,30	11,78	19,20	5,60	3,60	35,60	0,50
06.08.	0,06	0,09	0,14	12,34	19,80	5,51	2,10	23,60	0,40
13.08.	0,25	0,21	0,29	12,41	19,80	5,79	2,60	37,00	0,30
20.08.	0,19	0,15	0,23	12,86	18,40	5,11	2,30	20,80	0,20
27.08.	0,27	0,25	0,17	12,66	17,60	6,90	2,00	20,40	0,40
24.09.	0,32	0,28	0,18	11,24	15,20	4,74	0,60	15,20	0,30
01.10.	0,74	0,62	0,26	14,15	14,20	6,06	0,80	15,30	0,20
08.10.	5,95	0,49	1,45	12,01	11,20	5,36	1,10	8,30	0,30
15.10.				10,68	10,20	5,64	2,30	18,20	0,20
22.10.	2,72	0,78	1,07	12,43	8,60	0,08	1,10	5,70	0,30
29.10.	7,92	3,34	1,13	13,08	8,60	4,94	0,40	2,90	0,10
05.11.	4,53	1,47	0,92	10,40	7,20	6,23	0,40	3,10	0,30
10.12.	2,51	3,36	0,84	16,22	5,20	4,42	0,20	1,90	0,10
17.12.	4,52	4,40	1,04	15,52	4,80	4,42	0,70	3,40	0,40
23.12.	3,31	4,11	0,98	16,26	3,80	3,20	0,40	2,30	0,10
30.12.	2,95	5,20	0,86	10,91	2,60	6,03	0,40	1,30	0,10

Station 162, Oderbucht

Die zeitlichen Variationen der gelösten und partikulären Kohlenhydrate an dieser Station sind in den Abb. 11 bzw. 12 graphisch dargestellt.

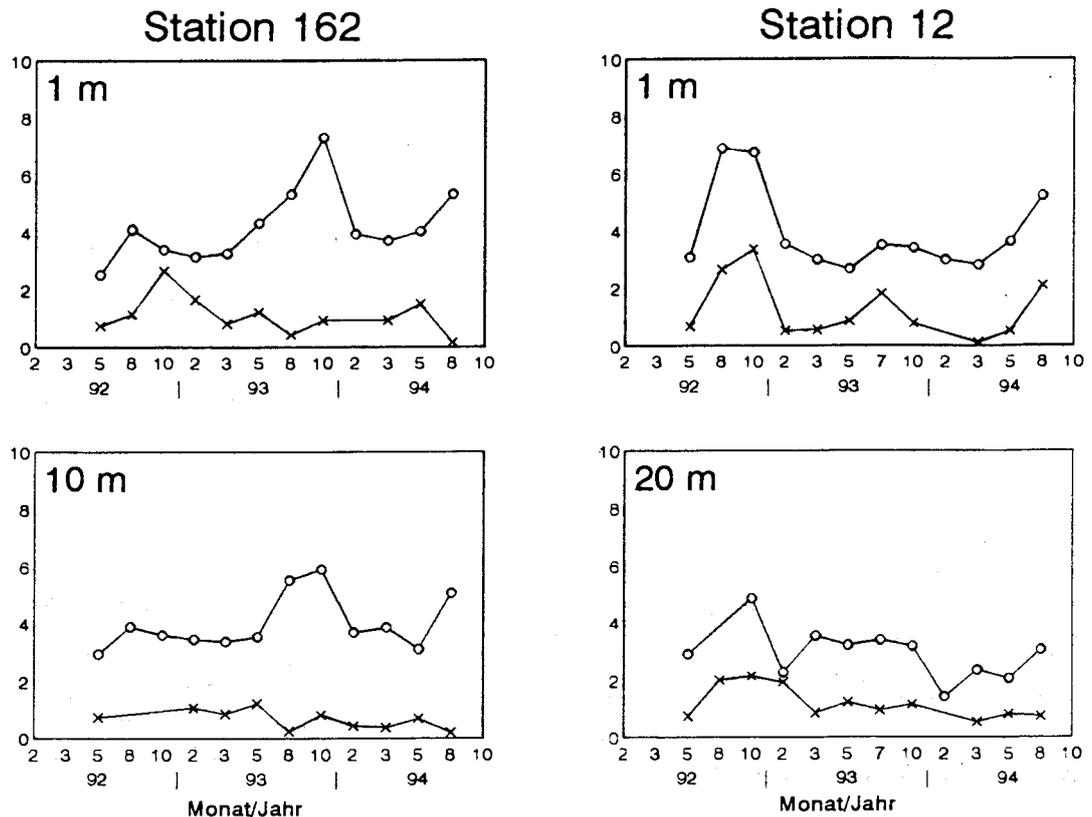
Im November 1992 wurde in 1 m Wassertiefe ein deutliches Maximum der Konzentrationen gelöster Monosaccharide (MCHO) ermittelt. Darüber hinaus konnten für beide Fraktionen gelöster Kohlenhydrate im Jahr 1992 in beiden Meßhorizonten nur relativ geringe Schwankungen beobachtet werden. Im Mai 1993 wiesen die MCHO-Konzentrationen in 1 und 10 m Wassertiefe deutliche Maxima auf. Die TCHO-Konzentrationen erreichten im Jahr 1993 in beiden Meßhorizonten, nach bereits sehr hohen Werten im August, im November die höchsten Konzentrationen, die während des gesamten Untersuchungszeitraumes an dieser Station gemessen wurden. In auffälligem Gegensatz dazu wiesen die MCHO-Konzentrationen im August 1993 deutlich geringere Werte auf, als im Mai bzw. November desselben Jahres. Im Mai 1994 wurden in 1 m und 10 m Wassertiefe höhere MCHO-Konzentration als im August 1994 gemessen. Für die TCHO-Konzentrationen traf das Gegenteil zu. Im November 1992 wurde in 1 m Wassertiefe eine relativ hohe PCHO(H₂O) Konzentration gemessen. Im Mai 1993 wiesen die Konzentrationen beider Fraktionen partikulärer Kohlenhydrate deutliche Maxima auf. Während im August desselben Jahres sehr niedrige Werte bestimmt wurden, lagen im November wiederum deutlich höhere Konzentrationen vor. Die höchsten PCHO(H₂O)- und PCHO-Konzentrationen wurden im Jahr 1994 in 1 m Wassertiefe im Mai, im 10 m-Meßhorizont dagegen im August gemessen.

Station 12, Mecklenburger Bucht

In Abb. 11 sind auch die zeitlichen Veränderungen der gelösten und in Abb. 12 der partikulären Kohlenhydrate an der Station 12 gezeigt.

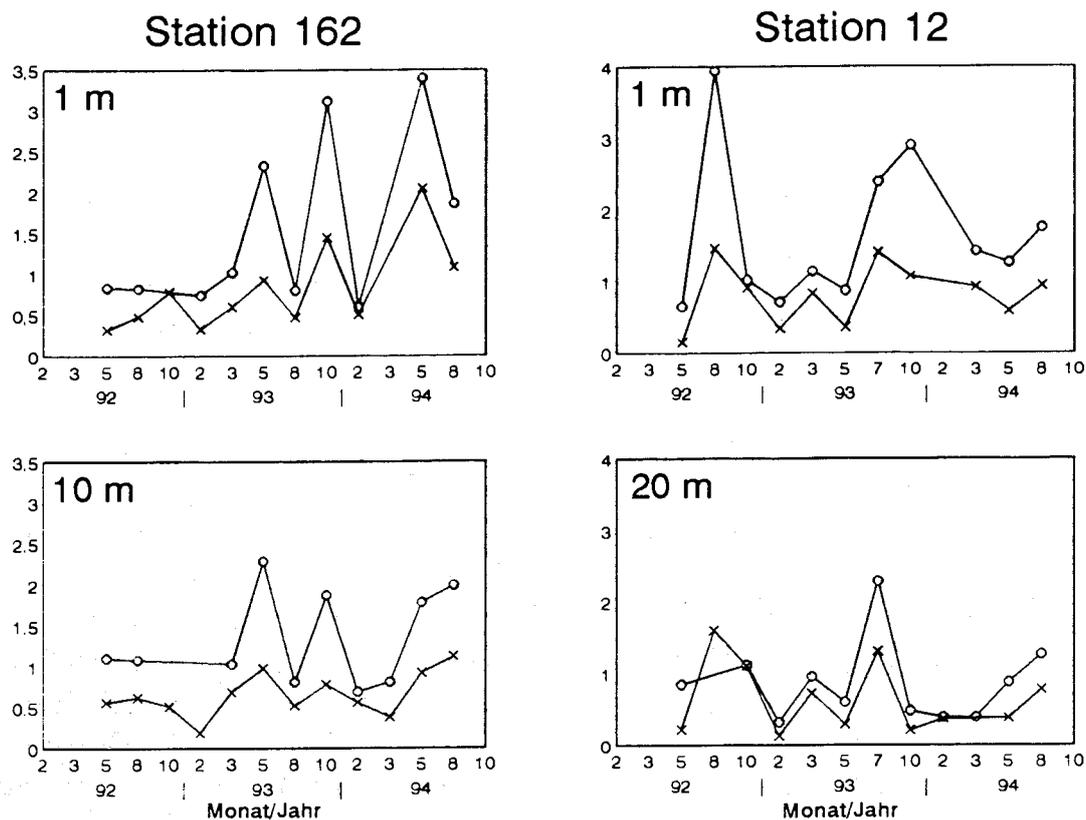
Im August und Oktober 1992 wurden in beiden Meßhorizonten der Station 12 sehr hohe Konzentrationen beider Fraktionen gelöster Kohlenhydrate gemessen. Mit Ausnahme des sehr hohen Wertes der MCHO-Konzentration im August in 1 m Wassertiefe konnten im Jahr 1993 im Gegensatz zum Vorjahr keine deutlichen jahreszeitlichen Variationen der gelösten Kohlenhydrate beobachtet werden. Zum Sommer des Jahres 1994 war in 1 m Wassertiefe ein kräftiger Anstieg der MCHO- und TCHO-Konzentrationen zu beobachten, während in 20 m Wassertiefe ein uneinheitlicher Verlauf festgestellt wurde.

Die Konzentrationen beider Fraktionen partikulärer Kohlenhydrate in 1 und 20 m Wassertiefe waren im Oktober 1992, im Gegensatz zu den gelösten Kohlenhydraten, gegenüber dem im August 1992 gemessenen Wert bereits um fast drei Viertel abgesunken. Im März 1993 lagen in beiden Meßhorizonten deutlich höhere Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate vor als im Mai 1993. Dagegen wurden im Oktober 1993 nur in 20 m Wassertiefe sehr hohe Konzentrationen beider Fraktionen partikulärer Kohlenhydrate gemessen. Im Mai 1994 wurden in 1 m Wassertiefe geringere PCHO(H₂O)- und PCHO-Konzentrationen als im März bestimmt, wogegen sie im August 1994 in beiden Meßhorizonten deutlich darüber lagen.



Termin	162 - 1 m		162 - 10 m		12 - 1 m		12 - 20 m	
	MCHO	TCHO	MCHO	TCHO	MCHO	TCHO	MCHO	TCHO
05/92	0,75	2,53	0,75	2,95	0,68	3,08	0,75	2,91
08/92	1,15	4,11		3,91	2,65	6,88	2,00	
10,11/92	2,67	3,40		3,61	3,35	6,74	2,14	4,86
02/92	1,66	3,15	1,07	3,46	0,52	3,54	1,93	2,27
03/93	0,83	3,27	0,86	3,38	0,55	3,00	0,86	3,55
05/93	1,22	4,33	1,22	3,55	0,86	2,67	1,22	3,22
7,8/93	0,43	5,34	0,25	5,53	1,81	3,50	0,95	3,40
10,11/93	0,94	7,31	0,83	5,91	0,78	3,41	1,15	3,19
02/94	0,00	3,94	0,44	3,70	0,00	2,99	0,00	1,42
03/94	0,94	3,71	0,39	3,88	0,12	2,82	0,54	2,35
05/94	1,50	4,04			0,52	3,63	0,82	2,06
08/94	0,16	5,34			2,10	5,23	0,75	3,07

Abb. 11: Veränderungen der Konzentrationen gelöster Kohlenhydrate an den Stationen 12 und 162 in der Zeit von Mai 1992 bis August 1994 (x MCHO, o TCHO in $\mu\text{mol/l}$) sowie zugehörige Wertetabelle



Termin	162 - 1 m		162 - 10 m		12 - 1 m		12 - 20 m	
	P(H ₂ O)	PCHO						
05/92	0,32	0,83	1,10	4,05	0,15	0,65	0,22	0,85
08/92	0,48	0,82	1,08	4,99	1,46	3,94	1,60	
10,11/92	0,78			3,61	0,91	1,02	1,11	1,12
02/92	0,33	0,74		3,46	0,34	0,71	0,13	0,32
03/93	0,60	1,02	1,03	4,41	0,83	1,14	0,73	0,96
05/93	0,93	2,33	2,29	5,84	0,36	0,87	0,29	0,60
7,8/93	0,47	0,80	0,81	6,34	1,40	2,39	1,31	2,29
10,11/93	1,45	3,12	1,87	7,78	1,07	2,90	0,21	0,48
02/94	0,50	0,60	0,69	4,39			0,37	0,39
03/94			0,81	4,69	0,92	1,42		
05/94	2,05	3,40			0,59	1,26	0,38	0,88
08/94	1,08	1,86			0,94	1,75	0,78	1,27

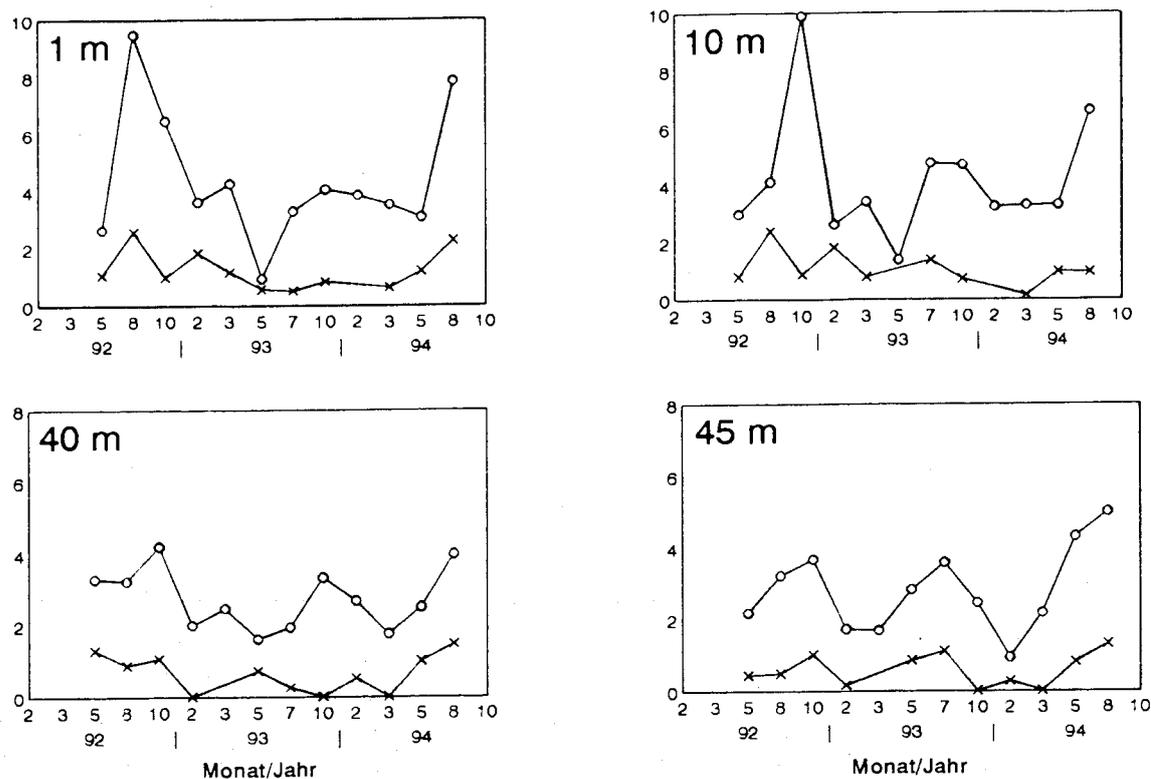
Abb. 12: Veränderungen der Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate an den Stationen 12 und 162 in der Zeit von Mai 1992 bis August 1994 (x PCHO(H₂O), o PCHO in μmol/l) sowie zugehörige Wertetabelle

Station 113, Arkonasee

Die Abb. 13 und 14 geben die zeitlichen Veränderungen der Konzentrationen gelöster bzw. partikulärer Kohlenhydrate an der Station 113 wieder. Ihre Vertikalverteilung an den einzelnen Meßterminen ist in den Abb. 15 und 16 dargestellt.

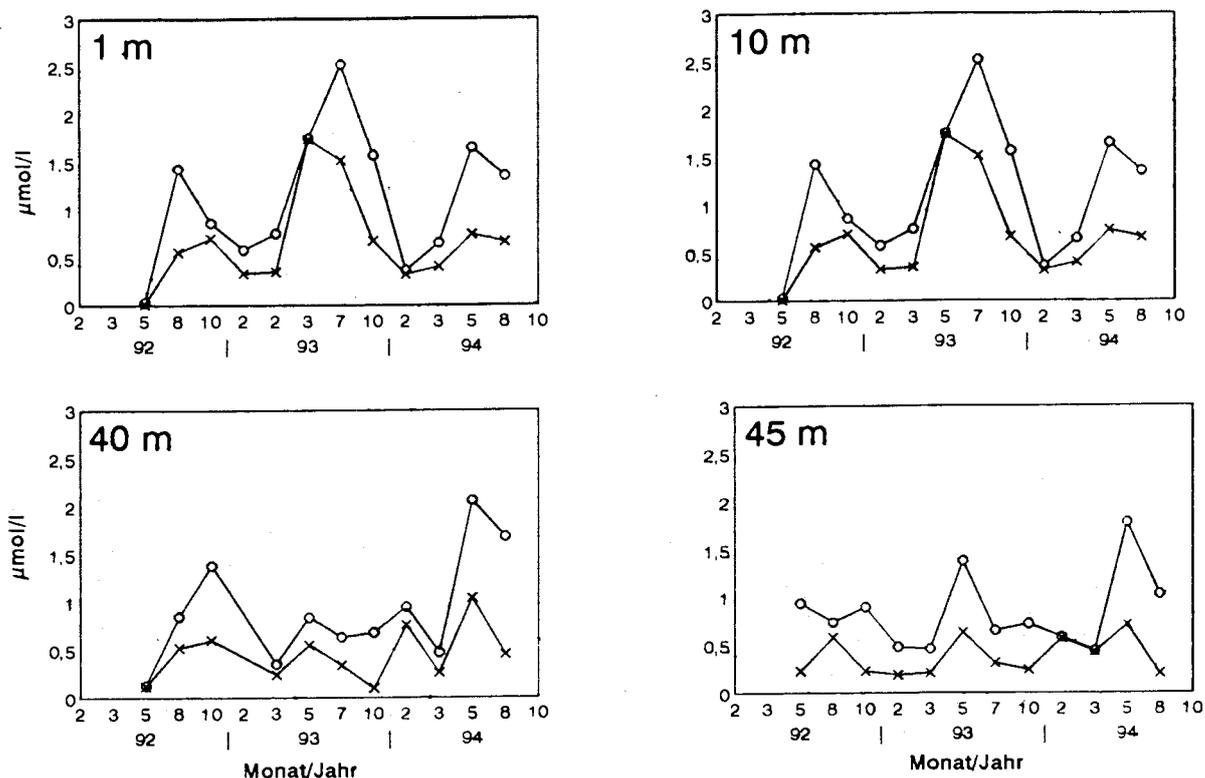
Im August 1992 wurden sehr hohe Konzentrationen beider Fraktionen gelöster Kohlenhydrate im 1 m-Meßhorizont und der gelösten Monosaccharide in 10 m Wassertiefe gemessen. In den tieferen Meßhorizonten wurden dagegen im Oktober die höchsten TCHO-Konzentrationen des Jahres 1992 festgestellt. Bereits im Februar 1993 wiesen die gelösten Monosaccharide in 1 und 10 m Wassertiefe die höchsten Konzentrationen dieses Jahres auf. Die Frühjahrsmaxima der TCHO-Konzentrationen in 1, 10 und 40 m Wassertiefe erscheinen nur auf Grund der sehr niedrigen Werte im Mai so deutlich. Im 1 m-Meßhorizont konnten wie bei der Station 12 im Jahr 1993 im Gegensatz zum Vorjahr keine deutlichen Maxima beider Fraktionen gelöster Kohlenhydrate beobachtet werden. In den anderen Meßhorizonten wurden, mit Ausnahme der gelösten Monosaccharide in 40 m Wassertiefe, die deutlich höchsten Konzentrationen gelöster Kohlenhydrate des Jahres 1993 im Juli bzw. Oktober gemessen. Von Beginn des Jahres 1994 bis zum Mai lagen in der Oberflächenschicht geringe TCHO-Konzentrationen vor. In der gesamten Wassersäule war, bis auf die gelösten Monosaccharide in 10 m Wassertiefe, ein starker Anstieg beider Fraktionen gelöster Kohlenhydrate zum August festzustellen.

Aus den Messungen beider Fraktionen partikulärer Kohlenhydrate resultierten im August 1992 sehr hohe Werte in 10 m Wassertiefe. In den tieferen Wasserschichten sind dagegen im Oktober 1992 höhere PCHO-Konzentrationen gemessen worden. Im Mai 1993 wiesen die Konzentrationen beider Fraktionen partikulärer Kohlenhydrate in 10, 40 und 45 m Wassertiefe die höchsten Konzentrationen des Jahres auf. Im 1 m-Meßhorizont wurden die Maiwerte dagegen von den im Juli bestimmten Werten übertroffen. Im Oktober 1993 wurden in der Oberflächenschicht deutlich höhere PCHO-Konzentrationen beobachtet als im Oktober 1992. Sehr hohe PCHO(H₂O)- und PCHO-Konzentrationen wurden im Mai 1994 in 40 und 45 m Wassertiefe bestimmt.



Termin	113 - 1 m		113 - 10 m		113 - 40 m		113 - 45 m	
	MCHO	TCHO	MCHO	TCHO	MCHO	TCHO	MCHO	TCHO
05/92	1,06	2,64	0,79	2,98	1,30	3,29	0,45	2,19
08/92	2,58	9,48	2,38	4,11	0,88	3,23	0,50	3,23
10/92	1,00	6,46	0,88	9,90	1,07	4,20	1,02	3,68
02/92	1,83	3,62	1,82	2,62	0,01	2,00	0,17	1,73
03/93	1,17	4,27	0,79	3,42		2,47		1,69
05/93	0,57	0,94		1,39	0,73	1,61	0,86	2,83
07/93	0,52	3,30	1,38	4,76	0,26	1,94	1,12	3,59
10/93	0,83	4,06	0,73	4,71	0,01	3,33	0,01	2,46
02/94		3,86		3,23	0,53	2,68	0,28	0,94
03/94	0,64	3,53	0,15	3,29	0,01	1,76	0,01	2,18
05/94	1,20	3,09	0,97	3,31	1,01	2,50	0,82	4,31
08/94	2,26	7,84	0,95	6,59	1,47	3,98	1,31	5,00

Abb. 13: Veränderungen der Konzentrationen gelöster Kohlenhydrate an der Station 113 in der Zeit von Mai 1992 bis August 1994
(* MCHO, o TCHO in $\mu\text{mol/l}$) sowie zugehörige Wertetabelle



Termin	113 - 1 m		113 - 10 m		113 - 40 m		113 - 45 m	
	P(H ₂ O)	PCHO						
05/92	0,01	0,03	0,12	0,16	0,12	0,13	0,23	0,94
08/92	0,56	1,43	0,62	1,26	0,52	0,85	0,58	0,74
10/92	0,70	0,86	0,45	0,83	0,60	1,38	0,23	0,90
02/92	0,33	0,58	0,35	0,52			0,19	0,48
03/93	0,35	0,75	0,51	0,77	0,24	0,35	0,21	0,46
05/93	1,74	1,75	1,89	1,97	0,55	0,84	0,63	1,38
07/93	1,52	2,52	1,02	1,49	0,34	0,63	0,31	0,65
10/93	0,67	1,57	0,59	1,71	0,10	0,68	0,24	0,72
02/94	0,32	0,36			0,76	0,95	0,57	0,58
03/94	0,40	0,65	0,61	0,88	0,26	0,47	0,43	0,44
05/94	0,74	1,65	0,61	1,21	1,04	2,06	0,71	1,78
08/94	0,66	1,35	0,69	1,24	0,45	1,68	0,20	1,03

Abb. 14: Veränderungen der Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate an der Station 113 in der Zeit von Mai 1992 bis August 1994
(\times PCHO(H₂O), \circ PCHO in $\mu\text{mol/l}$)

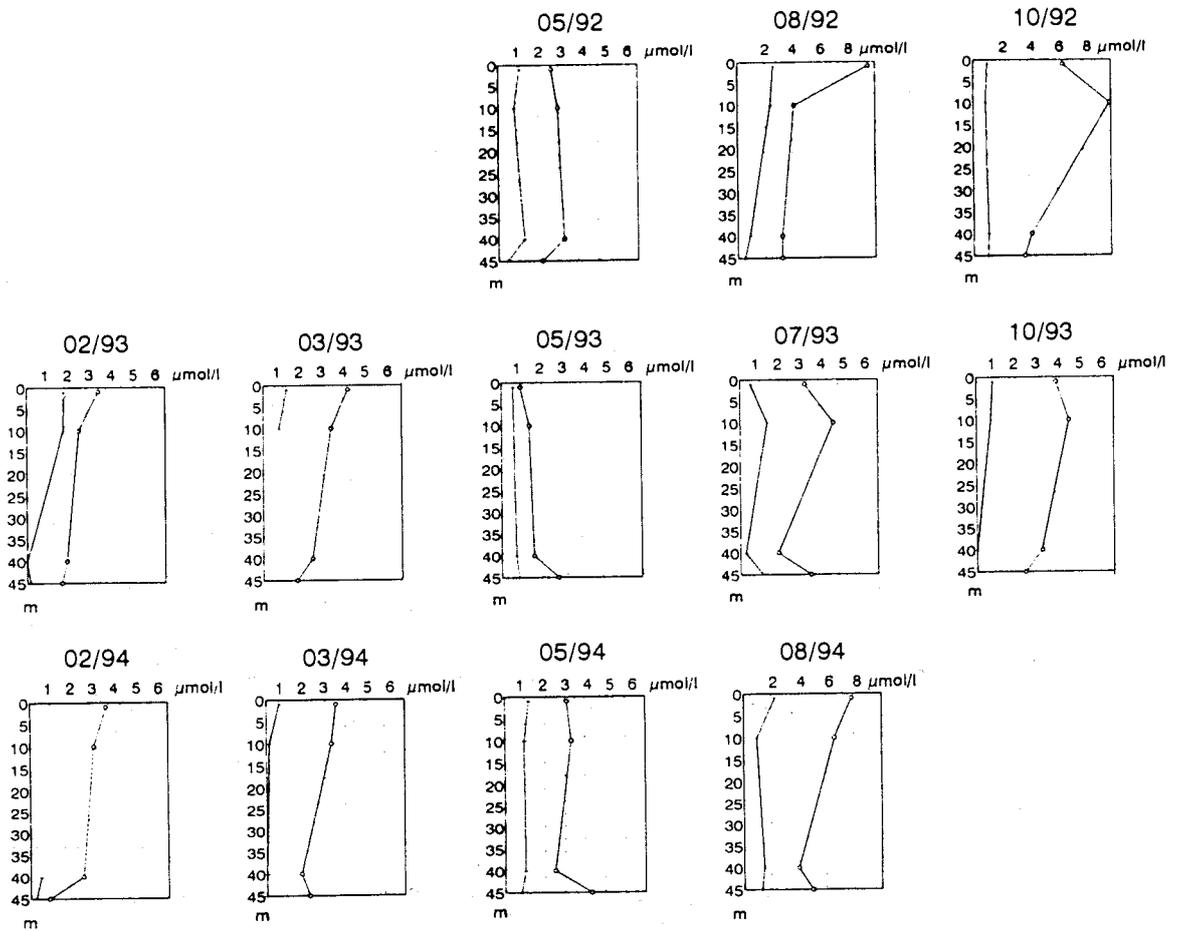


Abb. 15 : Vertikalverteilung gelöster Kohlenhydrate an der Station 113 zu verschiedenen Jahreszeiten von Mai 1992 bis August 1994 († MCHO, | TCHO)

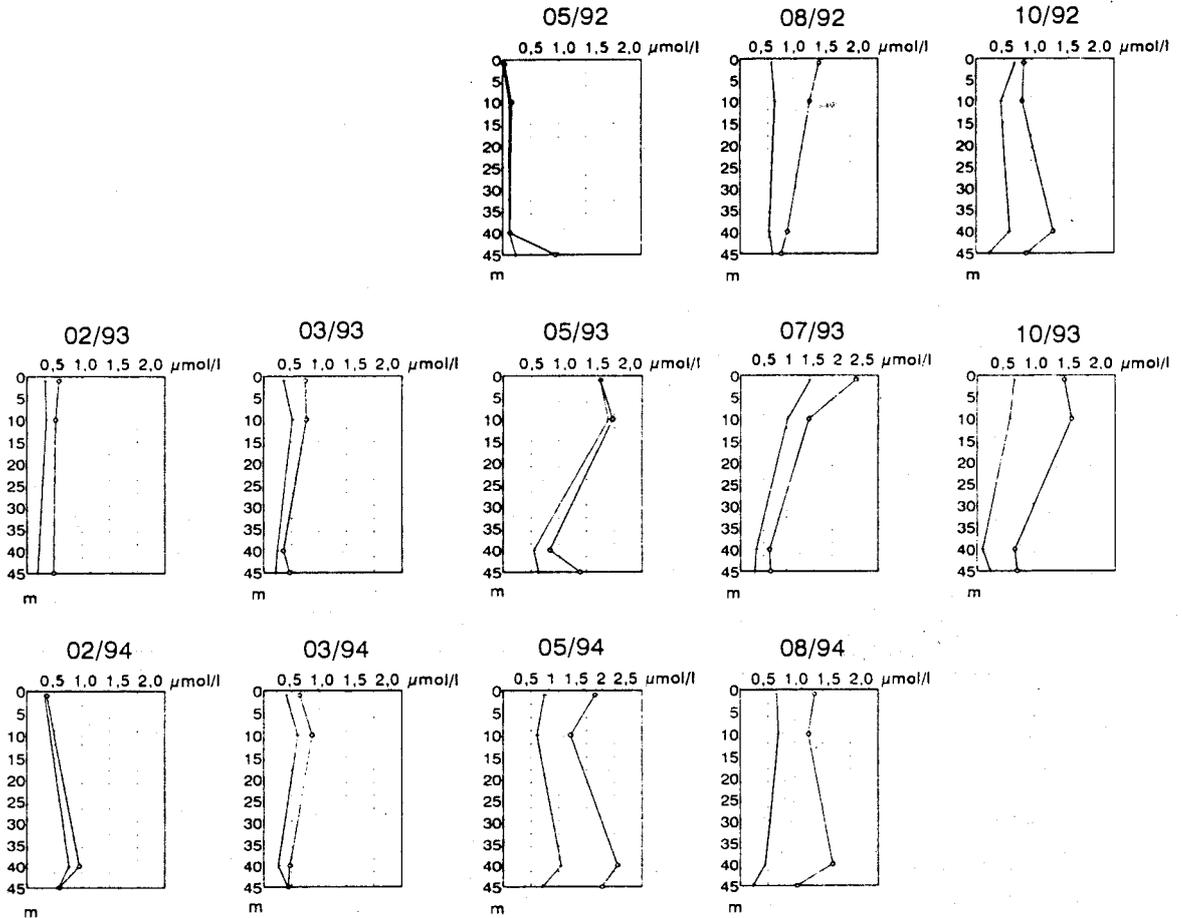


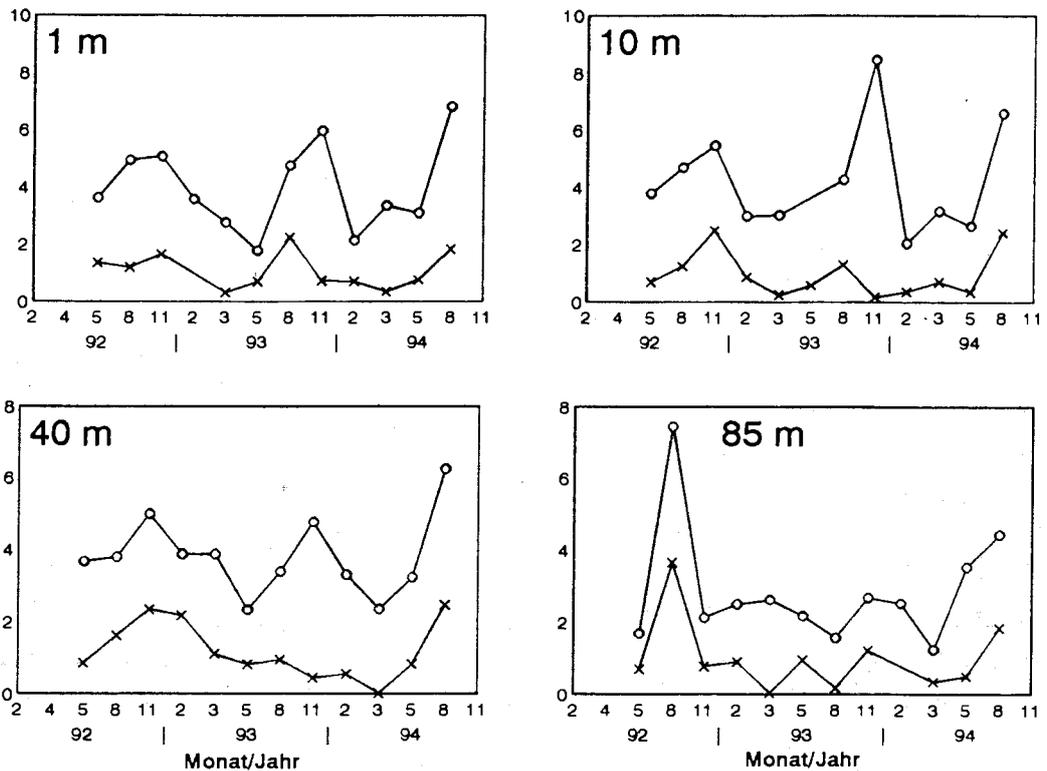
Abb. 16: Vertikalverteilung partikulärer Kohlenhydrate an der Station 113 zu verschiedenen Jahreszeiten von Mai 1992 bis August 1994 (◊ PCHO(H₂O), ◊ PCHO)

Station 213, Bornholmsee

Die zeitlichen Variationen der Konzentrationen gelöster und partikulärer Kohlenhydrate an dieser Station sind in den Abb. 17 bzw. 18 dargestellt. Die Abb. 19 und 20 geben deren vertikale Verteilung in der Wassersäule wieder.

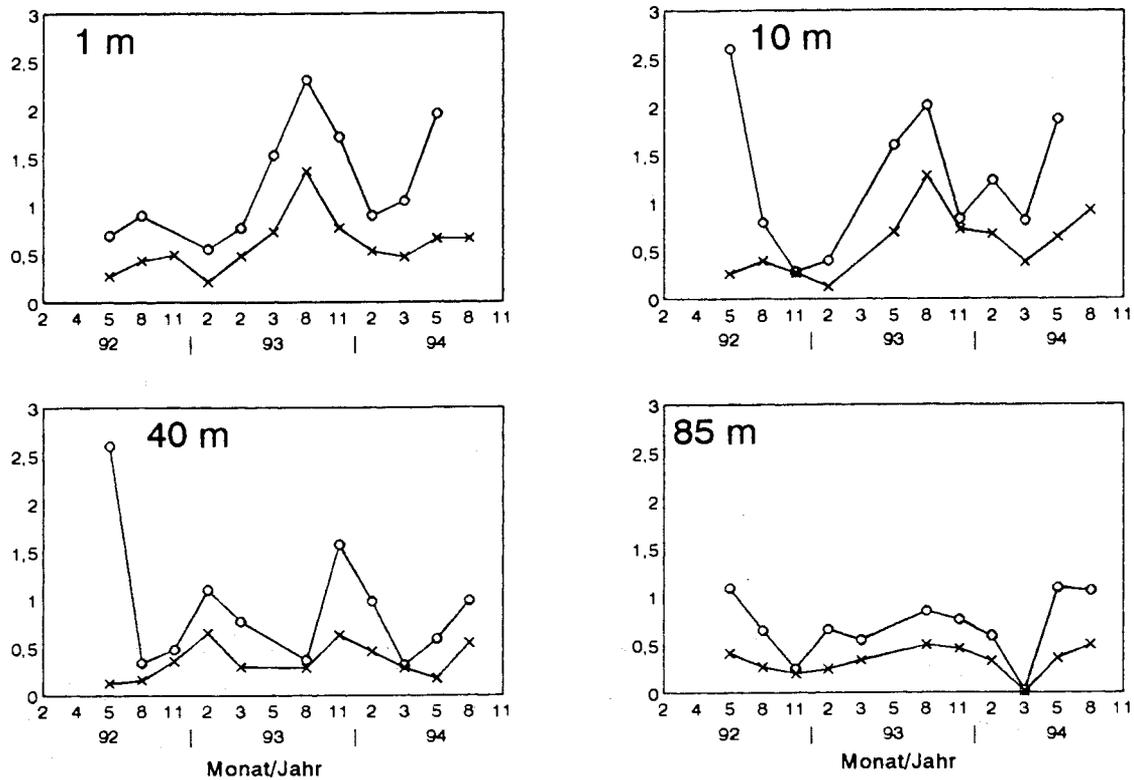
Die Konzentrationen beider Fraktionen gelöster Kohlenhydrate wiesen im August 1992 in der bodennahen Schicht (85 m) die maximalen Konzentrationen des gesamten Untersuchungszeitraumes auf. In den darüber gelegenen Wasserschichten wurden im November die höchsten MCHO- und TCHO-Konzentrationen des Jahres 1992 gemessen. In der Oberflächenschicht war 1993 eine Verschiebung der jahreszeitlichen Variationen zwischen den beiden Fraktionen gelöster Kohlenhydrate zu verzeichnen. Die geringsten MCHO-Konzentrationen wurden im März, die höchsten im August gemessen, wogegen die geringsten bzw. höchsten TCHO-Konzentrationen im Mai bzw. November festgestellt wurden. In der bodennahen Schicht wurden 1993 ganzjährig geringe TCHO-Konzentrationen beobachtet. Im Jahre 1994 stiegen die Konzentrationen beider Fraktionen gelöster Kohlenhydrate in der Oberflächenschicht mit einer Unterbrechung im Mai zum August stark an. In 40 und 85 m Wassertiefe wurde bis zum März noch ein abfallender Verlauf festgestellt, bevor ebenfalls ein starker Anstieg zum August folgte.

Im Mai 1992 wurden in 10 m und 40 m Wassertiefe ungewöhnlich hohe PCHO-Konzentrationen festgestellt. Die höchsten PCHO(H₂O)- und PCHO-Konzentrationen des Jahres 1993 wurden in 40 m Wassertiefe im November, in den anderen Meßhorizonten im August gemessen. Die bodennahe Schicht wies 1993 ganzjährig relativ geringe Konzentrationen beider Fraktionen partikulärer Kohlenhydrate auf. Im 1 m-Meßhorizont stiegen die Konzentrationen der partikulären Kohlenhydrate bereits ab März 1994 an, während in 10 und 40 m Wassertiefe erst ab Mai ein Anstieg zu verzeichnen war.



Termin	213 - 1 m		213 - 10 m		213 - 40 m		213 - 85 m	
	MCHO	TCHO	MCHO	TCHO	MCHO	TCHO	MCHO	TCHO
05/92	1,35	3,63	0,69	3,79	0,85	3,68	0,69	1,68
08/92	1,19	4,95	1,23	4,69	1,61	3,80	3,65	7,45
11/92	1,65	5,07	2,49	5,45	2,34	5,00	0,77	2,12
02/92	0,00	3,58	0,86	3,00	2,17	3,88	0,89	2,50
03/93	0,31	2,77	0,24	3,04	1,10	3,88	0,03	2,62
05/93	0,69	1,78	0,57	0,56	0,82	2,33	0,94	2,17
08/93	2,24	4,76	1,29	4,27	0,95	3,40	0,17	1,56
11/93	0,72	5,97	0,17	8,46	0,44	4,77	1,21	2,68
02/94	0,69	2,13	0,36	2,05	0,55	3,31	0,00	2,52
03/94	0,34	3,35	0,69	3,18	0,01	2,35	0,34	1,24
05/94	0,75	3,10	0,34	2,65	0,82	3,24	0,49	3,53
08/94	1,83	6,82	2,42	6,59	2,46	6,25	1,83	4,43

Abb. 17: Veränderungen der Konzentrationen gelöster Kohlenhydrate an der Station 213 in der Zeit von Mai 1992 bis August 1994 (— x — MCHO, — o — TCHO in $\mu\text{mol/l}$) sowie zugehörige Wertetabelle



Termin	213 - 1 m		213 - 10 m		213 - 40 m		213 - 85 m	
	P(H ₂ O)	PCHO						
05/92	0,27	0,69	0,26	2,60	0,13	2,60	0,41	1,09
08/92	0,43	0,90	0,39	0,79	0,16	0,34	0,27	0,65
11/92	0,49		0,27	0,28	0,36	0,48	0,20	0,25
02/92	0,21	0,55	0,13	0,40	0,65	1,10	0,25	0,66
03/93	0,48	0,77			0,30	0,77	0,34	0,55
05/93	0,73	1,53	0,69	1,60				
08/93	1,36	2,31	1,28	2,01	0,29	0,37	0,50	0,85
11/93	0,77	1,72	0,72	0,83	0,63	1,57	0,46	0,76
02/94	0,53	0,90	0,67	1,23	0,46	0,98	0,33	0,59
03/94	0,47	1,05	0,38	0,81	0,29	0,32	0,01	0,02
05/94	0,66	1,96	0,64	1,87	0,18	0,59	0,36	1,09
08/94	0,67		0,92		0,55	0,99	0,50	1,06

Abb. 18: Veränderungen der Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate an der Station 213 in der Zeit von Mai 1992 bis August 1994
 (* PCHO(H₂O), o PCHO in μmol/l) sowie zugehörige Wertetabelle

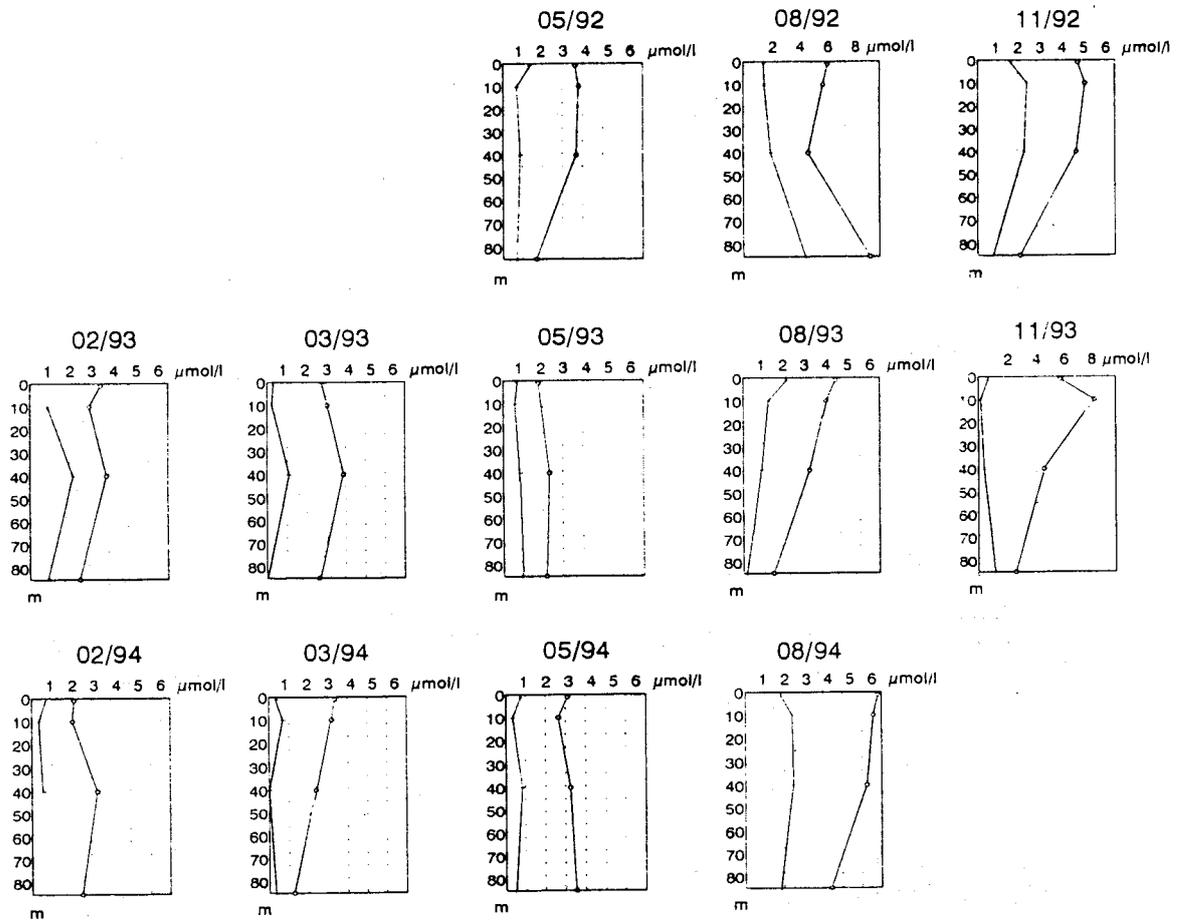


Abb. 19: Vertikalverteilung gelöster Kohlenhydrate an der Station 213 zu verschiedenen Jahreszeiten von Mai 1992 bis August 1994
(○) MCHO, (●) TCHO)

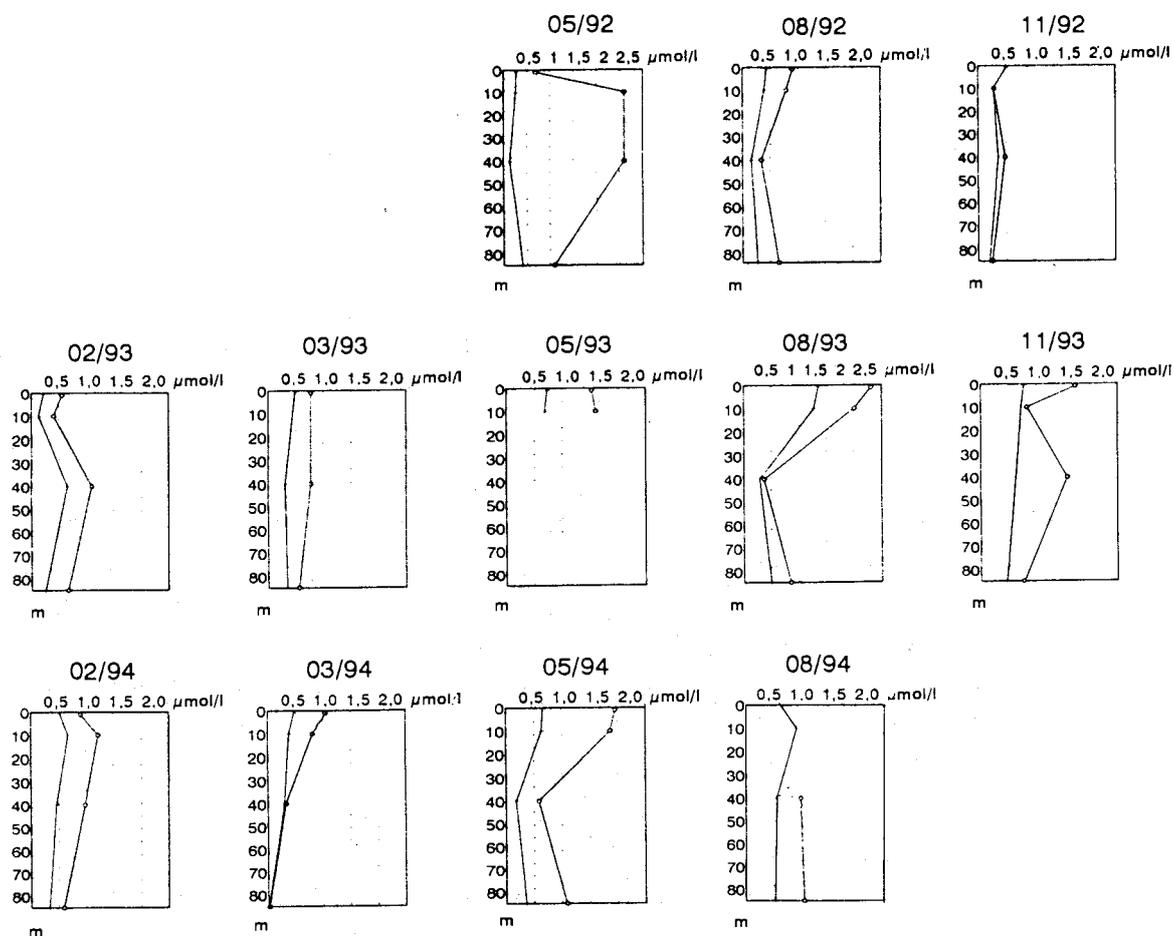


Abb. 20 : Vertikalverteilung partikulärer Kohlenhydrate an der Station 213 zu verschiedenen Jahreszeiten von Mai 1992 bis August 1994
(† PCHO(H₂O), † PCHO)

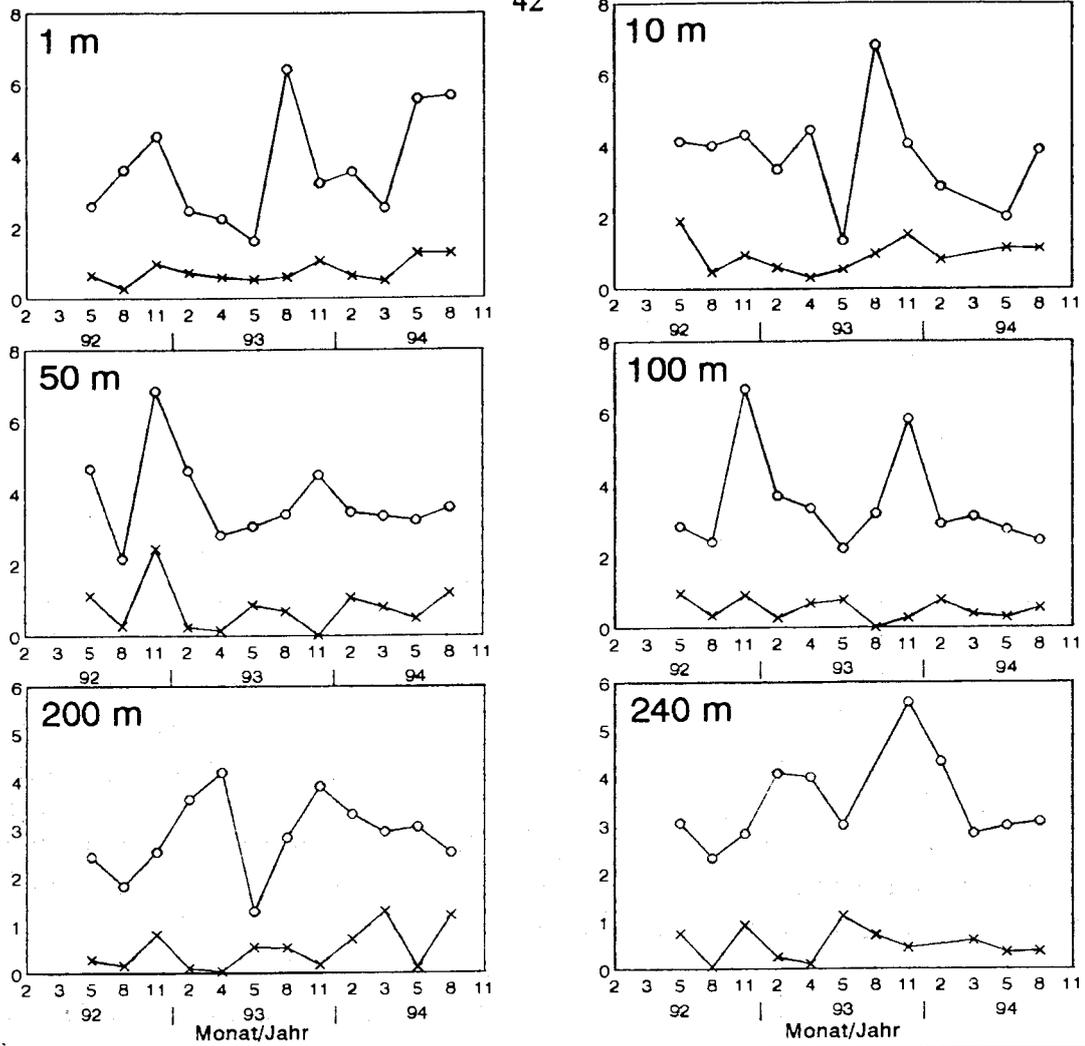
Station 271, östliche Gotlandsee

Die zeitlichen Veränderungen der Konzentrationen gelöster und partikulärer Kohlenhydrate an dieser Station sind in den Abb. 21 bzw. 22 zu erkennen. Ihre Vertikalverteilung zu unterschiedlichen ist in den Abb. 23 und 24 dargestellt.

Im Mai 1992 wurde in 10 m Wassertiefe eine sehr hohe MCHO-Konzentration gemessen. Darüber hinaus lagen in allen Meßhorizonten im November hohe MCHO-

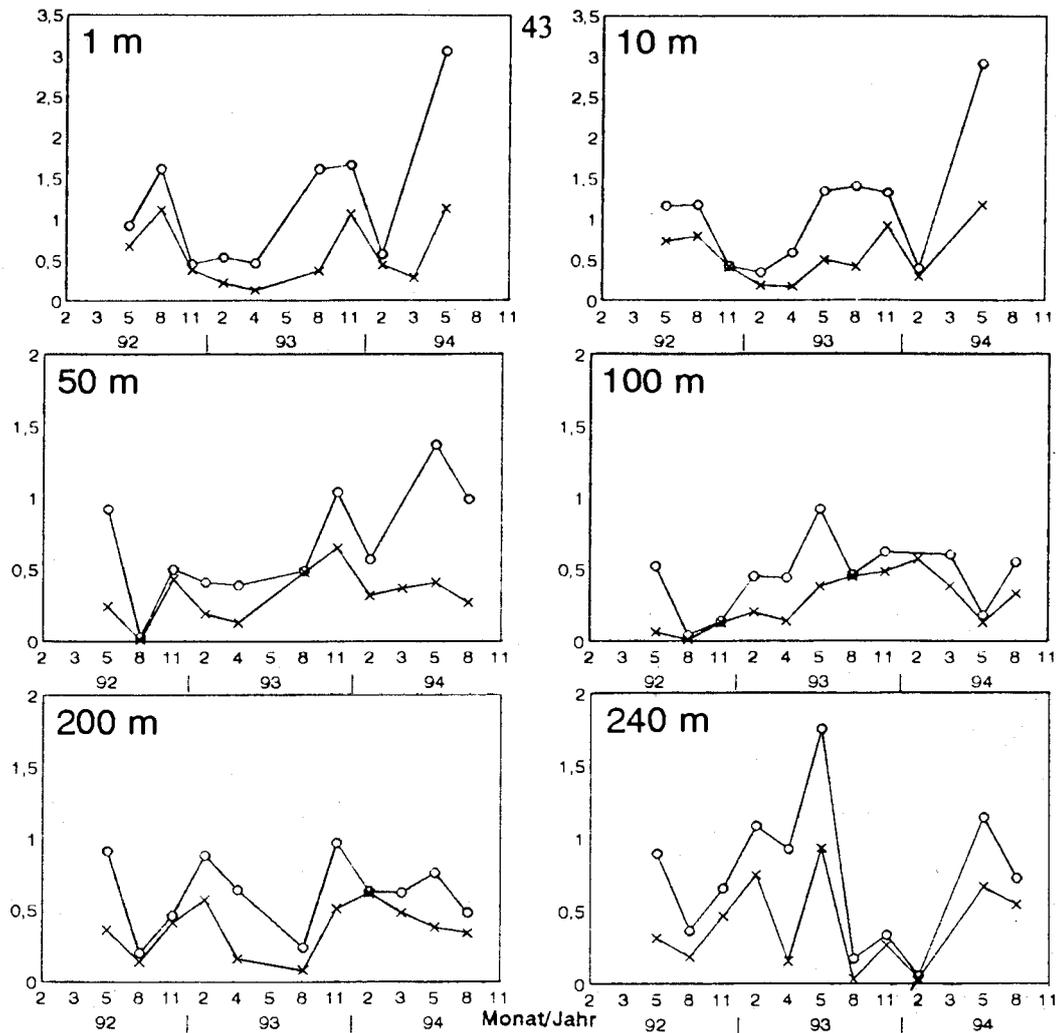
Konzentrationen vor. Besonders hoch war der in 50 m Wassertiefe gemessene Wert. Dort wurde gleichfalls eine ungewöhnlich hohe TCHO-Konzentration beobachtet. Das trifft auch für den 100 m-Meßhorizont zu. Zugleich wurde in 1 m Wassertiefe eine sehr hohe Konzentration gelöster Gesamtkohlenhydrate bestimmt. Im Februar und April 1993 lagen im Tiefenwasser (200 m und 240 m) hohe TCHO-Konzentrationen vor. Nach einem Maximum im April im 10 m-Meßhorizont wiesen die gelösten Gesamtkohlenhydrate in der Oberflächenschicht im Mai auffällig geringe Konzentrationen auf, gefolgt von einem kräftigem Maximum im August. In den tieferen Meßhorizonten wurden die geringsten TCHO-Konzentrationen des Jahres 1993 im April (50 m) bzw. Mai gemessen und hohe Werte im November beobachtet. Die MCHO-Konzentrationen der gelösten Gesamtkohlenhydrate wiesen im Jahr 1993 in der Oberflächenschicht nur relativ geringe Schwankungen mit den höchsten Werten im November auf. In den tieferen Meßhorizonten wurde jedoch ein zu den TCHO-Konzentrationen gegenläufiger Gang (in 50 m Wassertiefe nur ab Mai) mit geringen Werten im November beobachtet. In 1 m Wassertiefe wurden bereits im Mai 1994 sehr hohe Konzentrationen beider Fraktionen gelöster Kohlenhydrate bestimmt. In den tieferen Wasserschichten wurden 1994 bis zum August insgesamt nur geringe Schwankungen der Konzentrationen beider Fraktionen gelöster Kohlenhydrate festgestellt. Ausnahmen stellten der Anstieg der TCHO-Konzentrationen zum Mai im 10 m-Meßhorizont, ein deutliches Minimum der MCHO-Konzentrationen in 200 m Wassertiefe im Mai sowie die starke Abnahme der TCHO-Konzentrationen in der bodennahen Schicht zum März dar.

Im August 1992 wurden unterhalb der Oberflächenschicht sehr geringe Konzentrationen beider Fraktionen partikulärer Kohlenhydrate gemessen, in der Oberflächenschicht dagegen hohe Werte bestimmt. Während die PCHO(H₂O)-Konzentrationen im November 1993 in der Oberflächenschicht ein deutliches Maximum aufwiesen, wurden in der produktiven Jahreszeit relativ gleichbleibende hohe PCHO-Konzentrationen ermittelt. In 50 m Wassertiefe wurde dagegen im November 1993 ein deutliches Maximum der Konzentrationen beider Fraktionen partikulärer Kohlenhydrate bestimmt. Im 100 m-Meßhorizont konnte während des Jahres 1993 ein tendenzieller Anstieg der partikulären Kohlenhydrate beobachtet werden, der von einem Maximum der PCHO-Konzentrationen im Mai überlagert war. In 200 m Wassertiefe wurde 1993 ein ähnlich wechselhafter Verlauf beider Fraktionen partikulärer Kohlenhydrate festgestellt wie in 240 m Wassertiefe: Nach Maxima im Februar wurden im Mai die höchsten Konzentrationen des Untersuchungszeitraumes bestimmt (200 m keine Meßwerte). Im August wurden sowohl in 200 als auch in 240 m Wassertiefe sehr geringe Konzentrationen beider Fraktionen partikulärer Kohlenhydrate ermittelt.



Termin	271 - 1 m		271 - 10 m		271 - 50 m		271 100 m		271 - 200 m		271 - 240 m	
	MCHO	TCHO	MCHO	TCHO	MCHO	TCHO	MCHO	TCHO	MCHO	TCHO	MCHO	TCHO
05/92	0,65	2,58	1,88	4,11	1,12	4,68	0,96	2,84	0,27	2,42	0,73	3,05
08/92	0,27	3,59	0,46	3,99	0,27	2,16	0,34	2,40	0,15	1,81	0,04	2,31
11/92	0,97	4,54	0,93	4,29	2,44	6,85	0,91	6,68	0,79	2,52	0,91	2,82
02/92	0,72	2,46	0,59	3,31	0,24	4,62	0,28	3,69	0,10	3,62	0,24	4,08
04/93	0,59	2,23	0,31	4,42	0,14	2,81	0,69	3,35	0,03	4,19	0,10	4,00
05/93	0,53	1,61	0,53	1,33	0,86	3,06	0,78	2,22	0,53	1,28	1,10	3,00
08/93	0,60	6,41	0,95	6,80	0,69	3,40	0,01	3,20	0,52	2,82	0,69	0,00
11/93	1,05	3,22	1,49	4,03	0,01	4,50	0,28	5,84	0,17	3,89	0,44	5,57
02/94	0,64	3,54	0,81	2,83	1,06	3,46	0,78	2,91	0,69	3,31	0,00	4,33
03/94	0,49	2,53	0,00	0,00	0,79	3,35	0,39	3,12	1,28	2,94	0,59	2,82
05/94	1,27	5,59	1,12	1,99	0,49	3,23	0,30	2,74	0,11	3,04	0,34	2,98
08/94	1,27	5,68	1,11	3,86	1,19	3,58	0,56	2,44	1,19	2,50	0,36	3,07

Abb. 21: Veränderungen der Konzentrationen gelöster Kohlenhydrate an der Station 271 in der Zeit von Mai 1992 bis August 1994 (x MCHO, o TCHO in µmol/l) sowie zugehörige Wertetabelle



Termin	271 - 1 m		271 - 10 m		271 - 50 m		271 100 m		271 - 200 m		271 - 240 m	
	P(H ₂ O)	PCHO										
05/92	0,67	0,92	0,73	1,16	0,24	0,92	0,06	0,52	0,36	0,91	0,31	0,89
08/92	1,11	1,61	0,79	1,17	0,01	0,03	0,01	0,04	0,14	0,20	0,18	0,36
11/92	0,38	0,45	0,42	0,43	0,43	0,50	0,13	0,14	0,41	0,46	0,46	0,65
02/92	0,22	0,53	0,19	0,35	0,19	0,41	0,20	0,45	0,57	0,88	0,74	1,08
04/93	0,13	0,46	0,18	0,59	0,13	0,39	0,14	0,44	0,16	0,64	0,15	0,92
05/93			0,50	1,34			0,38	0,92			0,93	1,75
08/93	0,37	1,61	0,42	1,40	0,48	0,49	0,45	0,46	0,08	0,24	0,03	0,17
11/93	1,06	1,66	0,91	1,32	0,65	1,04	0,48	0,62	0,51	0,97	0,26	0,33
02/94	0,44	0,57	0,30	0,40	0,32	0,57	0,57		0,62	0,63	0,03	0,05
03/94	0,29	0,00			0,37		0,38	0,60	0,48	0,62		
05/94	1,13	3,06	1,17	2,91	0,41	1,37	0,13	0,18	0,38	0,76	0,66	1,14
08/94					0,27	0,99	0,33	0,55	0,34	0,48	0,54	0,72

Abb. 22: Veränderungen der Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate an der Station 271 in der Zeit von Mai 1992 bis August 1994

(* PCHO(H₂O), o PCHO in μmol/l) sowie zugehörige Wertetabelle

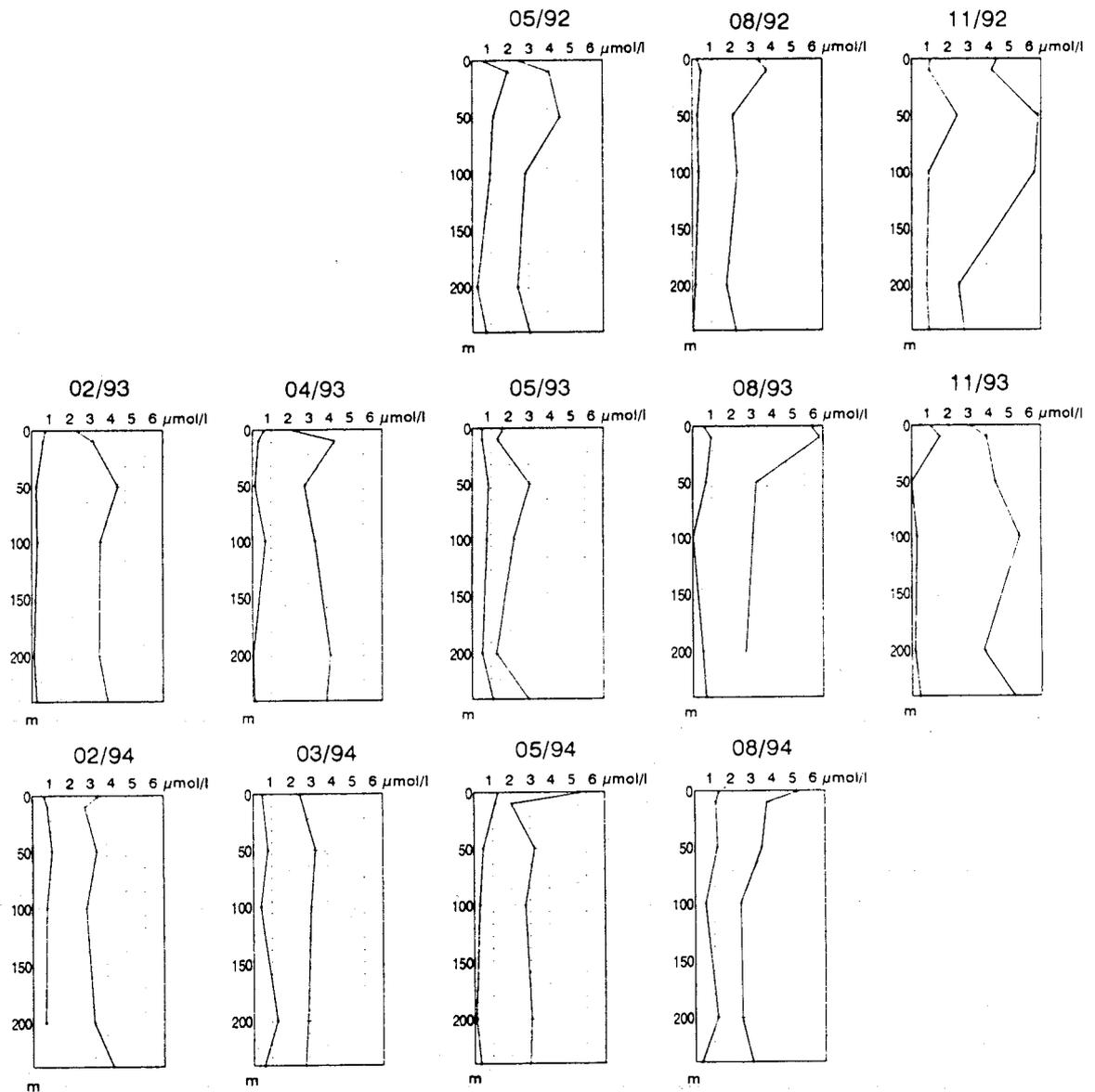


Abb. 23 : Vertikalverteilung gelöster Kohlenhydrate an der Station 271 zu verschiedenen Jahreszeiten von Mai 1992 bis August 1994
(— PCHO, - - - TCHO)

Zum November stiegen sie in 200 m Wassertiefe wieder stärker an als in 240 m. Sehr niedrige Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate wurden im Februar 1994 ermittelt, während sie im Mai 1994 hohe Werte aufwiesen. Zu diesem Zeitpunkt wurden in der Oberflächenschicht ungewöhnlich hohe Konzentrationen beider Fraktionen partikulärer Kohlenhydrate gemessen, in 50 m Wassertiefe trifft das nur für die PCHO-Konzentration zu. Im 100 m-Meßhorizont wurden dagegen im Mai geringe PCHO(H₂O)- und PCHO-Konzentrationen ermittelt. Während sie dort zum August anstiegen, fielen sie in 50, 200 und 240 m Wassertiefe ab.

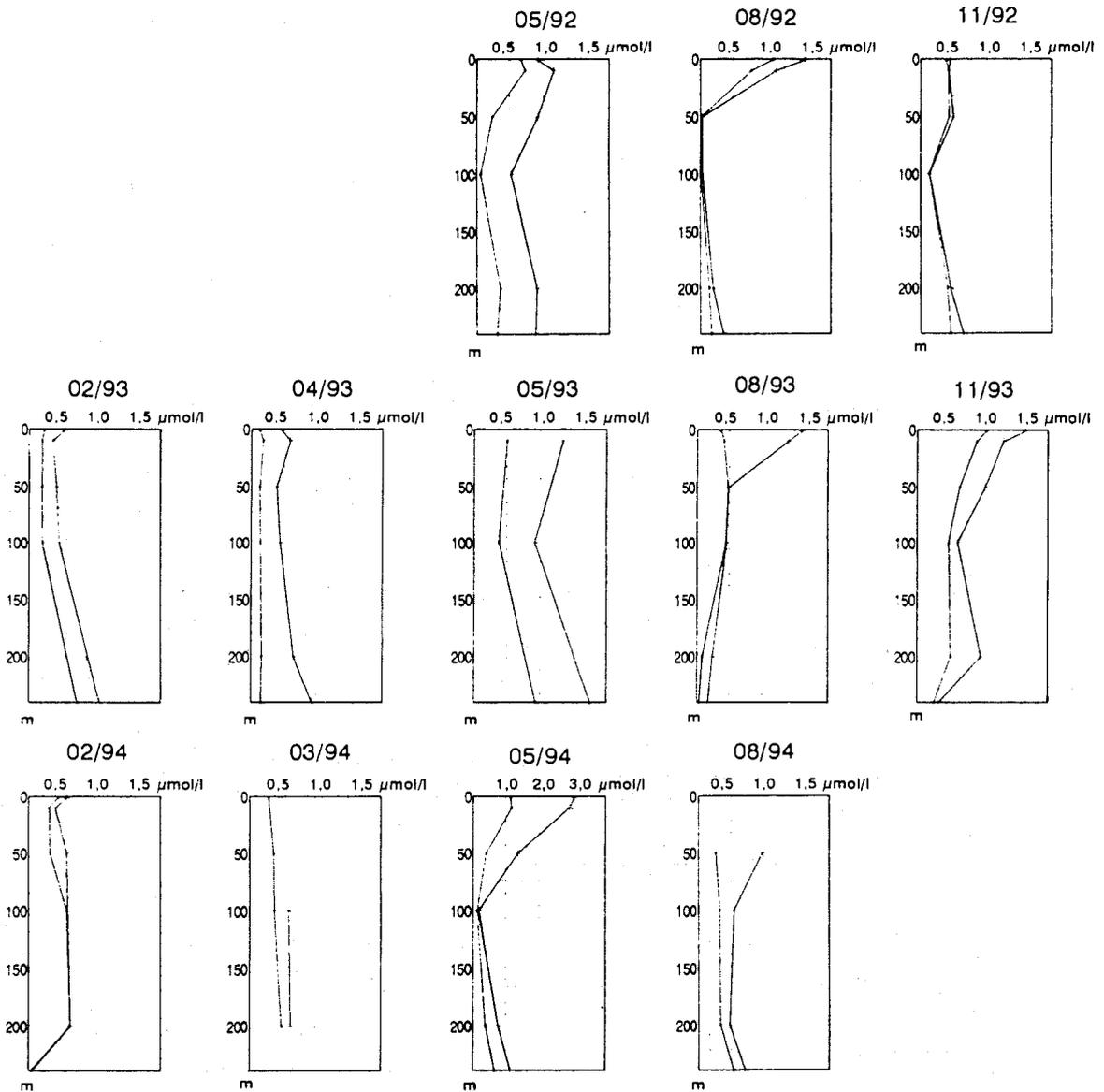


Abb. 24 : Vertikalverteilung partikulärer Kohlenhydrate an der Station 271 zu verschiedenen Jahreszeiten von Mai 1992 bis August 1994
 (— PCHO(H₂O), - - - PCHO) sowie zugehörige Wertetabelle

Datum 1992	Tiefe m	O2 ml/l	O2-Sätt. %	T °C	S PSU	PO4 µmol/l	NO3 µmol/l	NH4 µmol/l	SiO4 µmol/l	Chl µg/l	PP 1)	Thy 2)
Station 162												
21.02.	1	9,07	98,4	2,12	7,75	1,11	5,05	1,75				
	10	9,04	98,1	2,10	7,77	1,12	8,87	1,91				
25.03.	1	8,50	97,6	4,19	8,21	0,44	1,93	0,51		2,76	4,20	
	10	8,64	99,2	4,18	8,21	0,45	1,91	0,78		0,80	0,08	
12.05.	1	7,59	97,6	8,83	7,98	0,03	0,06	0,61	8,57	1,02	6,34	18
	10	7,43	95,6	8,80	7,98	0,03	0,07	0,72	8,38	1,36	0,71	
09.08.	1	5,96	96,6	19,45	7,52	0,59	0,17	0,01		1,40	24,11	17
	10	5,97	97,8	19,46	7,52	0,60	0,21	0,11		1,00	1,36	
02.11.	1	7,71	95,0	7,21	7,44	1,23	1,86	2,79		1,20	3,55	6
	10	7,72	95,1	7,15	7,44	1,12	2,03	2,76		1,07	0,49	
Station 12												
11.02.	1	8,71	101,2	3,07	12,51	0,72	5,46	0,45				
	20	8,69	101,0	3,21	16,35	0,85	5,60	0,82				
21.03.	1	8,56	101,9	4,32	13,28	0,56	3,43	0,14		4,81	11,74	
	20	7,83	94,4	3,90	15,99	0,81	6,22	1,00		0,47	0,27	
06.05.	1	8,31	106,6	8,42	9,06	0,13	0,10	0,55	11,19	0,16	2,29	5
	20	6,54	81,2	5,48	14,95	0,44	1,09	0,94	10,74	0,56	0,16	
04.08.	1	6,43	106,6	19,48	11,17	0,06	0,14	0,18		1,40	51,33	26
	20	4,48	70,5	13,70	22,45	0,44	0,14	0,21		1,20	0,22	
28.10.	1	7,15	96,2	9,17	13,85	0,68	0,66	0,80		2,90	9,58	4
	20	5,95	83,6	10,44	15,97	1,16	1,90	3,56		0,10	0,01	

Tab. 5: Hydrographisch-chemische und biologische Parameter an den Ostseestationen im Jahre 1992
(1) mg C/m³*h; 2) pmol/l*h)

Datum 1992	Tiefe m	O2 ml/l	O2-Sätt. %	T °C	S PSU	PO4 µmol/l	NO3 µmol/l	NH4 µmol/l	SiO4 µmol/l	Chl µg/l	PP 1)	Thy 2)
Station 113												
	1	8,90	101,3	3,80	8,29	0,61	4,28	0,37				
	10	8,76	99,4	3,70	8,29	0,59	4,10	0,33				
	40	7,35	88,6	4,72	13,26	0,86	6,64	0,29				
	45	6,44	80,7	5,17	17,60	1,12	8,84	0,27				
24.03.	1	8,85	101,5	4,03	8,52	0,37	0,67	0,24		1,20		
	10	8,89	101,8	3,97	8,54	0,38	0,54	0,18		3,80	0,40	
	40	8,11	94,6	3,95	10,34	0,68	4,04	1,13				
	45	7,78	94,9	3,90	18,12	0,47	1,59	1,10				
08.05.	1	8,55	103,7	6,42	7,98	0,15	0,16	0,27	12,44	0,88	4,09	2
	10	8,56	103,8	6,39	7,99	0,16	0,04	0,22	11,73	0,64	0,94	
	40	6,76	78,8	4,29	8,37	0,75	1,94	0,69	16,42			
	45	3,43	41,8	4,53	9,76	1,22	8,29	2,05	30,04			
06.08.	1	6,75	109,0	19,10	8,06	0,09	0,12	0,08		2,40	17,63	22
	10	6,78	108,6	18,69	8,06	0,02	0,13	0,06		0,70	3,09	
	40	3,18	48,4	14,78	13,63	0,82	0,91	0,06				
	45	2,68	42,3	15,58	16,31	1,92	2,52	3,07				
31.10.	1	7,13	94,8	10,24	8,03	0,58	0,55	0,79		3,56	11,66	3
	10	7,18	95,5	10,25	8,03	0,29	0,57	0,29		2,37	1,61	
	40	5,85	80,9	10,63	12,64	0,86	2,29	3,46				
	45	5,56	77,9	10,72	14,42	1,09	2,93	3,48				
Station 213												
15.02.	1	8,67	98,6	3,95	7,71	0,63	3,84	0,71				
	10	8,54	97,3	3,95	7,71	0,68	3,41	0,57				
	40	8,40	96,7	4,32	7,93	0,63	4,35	0,52				
	85	5,47	69,2	5,86	16,45	1,07	7,58	0,15				
05.04.	1	8,92	101,4	3,91	7,70	0,65	3,53	0,47		1,80	6,02	
	10	8,81	100,1	3,91	7,70	0,64	3,39	0,37		1,74	1,43	
	40	8,73	96,9	3,84	7,95	0,72	4,52	0,25				
	85	3,91	49,4	5,82	16,34	0,74	8,12	0,17				
10.05.	1	9,02	101,4	6,08	7,44	0,27	0,08	0,18	14,55	0,96	3,86	1
	10	8,99	100,1	6,09	7,43	0,27	0,05	0,44	15,23	0,96	0,79	
	40	8,72	96,9	4,94	7,60	0,32	0,25	0,43	21,61			
	85	2,57	49,4	5,90	16,23	0,47	9,73	0,46	33,19			
12.08.	1	6,23	99,1	18,26	7,52	0,06	0,25	0,48		1,30	8,19	15
	10	6,21	98,8	18,57	7,52	0,05	0,06	0,38		1,90	1,19	
	40	7,36	89,0	6,36	7,67	0,48	0,06	0,29				
	85	0,81	10,3	6,08	15,67	0,73	12,21	0,21				
04.11.	1	7,12	92,2	9,23	7,57	0,42	1,40	0,55		0,89	3,07	3
	10	7,07	91,6	9,23	7,56	0,40	1,44	0,27		1,13	0,78	
	40	7,12	93,2	9,21	9,24	0,41	1,49	0,29				
	85	0,01		6,12	15,71	1,05	9,63	1,64				

Datum 1992	Tiefe m	O2 ml/l	O2-Sätt. %	T °C	S PSU	PO4 µmol/l	NO3 µmol/l	NH4 µmol/l	SiO4 µmol/l	Chl µg/l	PP 1)	Thy 2)
Station	271											
18.02.	1	8,41	95,4	3,94	7,33	0,61	3,80	0,13				
	10	8,27	93,9	3,94	7,33	0,62	3,69	0,32				
	50	8,40	95,4	3,95	7,33	0,66	4,90	0,21				
	100	2,29	27,2	5,14	9,30	1,98	9,48	0,25				
	200	-3,14		5,00	11,09	7,58	0,00	30,04				
	240	-3,68		5,01	11,26	8,21	0,00	39,51				
31.03.	1	8,63	97,2	3,65	7,33	0,66	5,25	0,27		0,40	1,12	0
	10	8,50	95,8	3,66	7,33	0,70	5,09	0,25		0,47	0,55	
	50	8,61	97,1	3,67	7,35	0,75	5,15	0,32				
	100	2,82	33,2	5,02	8,92	1,99	9,26	0,23				
	200	-4,97		5,01	11,11	7,42	0,00	30,61				
	240	-5,44		5,02	11,24	7,99	0,00	38,79				
17.05.	1	9,45	112,7	5,88	7,29	0,17	0,12	0,30	14,77	4,87	13,73	3
	10	9,37	111,7	5,88	7,29	0,16	0,09	0,37	14,39	7,09	9,21	
	50	8,83	102,1	4,68	7,32	0,32	0,06	0,31	15,49			
	100	2,29	27,1	5,12	9,31	2,04	11,22	0,51	36,60			
	200	-3,08		5,03	11,06	6,68	0,00	23,83	84,91			
	240	-3,74		5,03	11,21	7,38	0,00	33,53	99,96			
17.08.	1	6,48	100,6	17,20	7,18	0,02	0,30	1,02		0,90	8,03	22
	10	6,45	98,6	17,20	7,13	0,04	0,10	1,18		0,90	1,88	
	50	7,48	84,5	5,03	7,31	0,56	0,15	3,11				
	100	2,72	31,8	4,86	8,90	2,10	11,62	0,35				
	200	-7,31		5,04	11,07	6,91	0,00	11,96				
	240	-9,74		5,02	11,20	6,00	0,00	12,63				
07.11.	1	7,63	95,6	7,95	7,06	0,25	1,51	0,56		2,34	4,78	2
	10	7,93	99,2	7,94	7,06	0,25	1,13	0,60		1,65	0,92	
	50	7,13	89,3	7,95	7,12	0,30	1,18	0,50				
	100	2,46	28,9	4,82	8,88	2,08	8,24	0,13				
	200	-7,73		5,05	10,70	7,14	0,00	22,19				
	240	-10,17		5,01	11,14	8,30	0,00	28,51				

Tab. 5: Fortsetzung

Datum 1993	Tiefe m	O2 ml/l	O2-Sätt %	T °C	S PSU	PO4 µmol/l	NO3 µmol/l	NH4 µmol/l	SiO4 µmol/l	Chl µg/l	PP 1)	PPd 1)	Thy 2)
Station	162												
14.02.	1	9,35	100,8	1,94	7,45	1,13	20,52	7,93	30,35				
	10	9,18	99,4	2,05	7,62	1,07	17,09	6,00	26,57				
25.03.	1	9,45	105,3	3,03	8,13	0,39	9,09	0,14	12,59	4,75	17,15	0,16	3,2
	10	9,57	106,7	3,03	8,13	0,44	9,44	0,20	13,39	2,79	0,85	0,11	2,3
11.05.	1	7,60	101,0	10,40	7,21	0,01	8,81	1,36	2,82	2,32	8,50	0,23	41,4
	10	7,49	98,3	9,81	7,43	0,03	4,82	0,83	3,14	2,53	0,90	0,02	42,8
02.08.	1	6,56	101,1	16,82	8,17	0,15	0,08	0,59	14,59	1,07	8,30	0,13	24,6
	10	6,42	97,9	16,35	8,14	0,18	0,11	0,67	14,55	0,95	1,90	0,09	29,4
01.11.	1	7,74	97,7	8,31	6,93	1,04	4,68	2,13	27,71	3,84	10,60	0,21	30,6
	10	7,47	96,7	9,21	7,55	0,82	2,55	2,28	16,31	1,18	0,30	0,14	18,3
Station	12												
11.02.	1	8,84	100,4	2,76	11,93	0,76	6,25	0,34	21,84				
	20	7,95	95,8	3,06	19,41	0,88	9,12	1,94	22,71				
21.03.	1	9,21	105,9	3,09	12,49	0,09	1,61	0,26	6,92	7,67	19,19	0,13	3,4
	20	8,89	103,7	2,95	15,01	0,26	4,76	0,77	11,53	3,42	0,17	0,08	
05.05.	1	8,24	103,5	7,41	9,61	0,04	0,15	0,15	13,90	0,51	0,83	0,13	8,7
	20	6,74	82,6	4,36	17,03	0,30	3,34	0,43	13,45	0,47	0,11	0,05	4,4
28.07.	1	6,48	99,8	15,95	11,21	0,01	0,08	0,19	6,54	2,38	18,30	0,21	28,5
	20	6,01	49,3	14,50	14,15	0,14	0,10	0,31	5,05	1,92	1,40	0,06	12,5
28.10.	1	7,19	95,9	9,23	12,08	0,35	0,60	0,56	14,16	6,65	15,20	0,15	14,6
	20	5,08	73,5	10,80	19,29	0,90	2,42	1,98	16,95	0,40	0,14	0,02	4,4

Tab. 6: Hydrographisch-chemische und biologische Parameter an den Ostseestationen im Jahre 1993
(1) mg C/m³*h; 2) pmol/l*h)

Datum 1993	Tiefe m	O2 ml/l	O2-Sätt %	T °C	S PSU	PO4 µmol/l	NO3 µmol/l	NH4 µmol/l	SiO4 µmol/l	Chl µg/l	PP 1)	PPd 1)	Thy 2)
Station 113													
13.02.	1	8,79	99,3	3,56	8,07	0,71	4,79	0,41	15,48				
	10	8,83	99,7	3,55	8,06	0,70	4,74	0,28	15,43				
	40	7,86	95,7	3,55	19,03	0,91	9,11	1,54	18,22				
	45	7,33	92,6	6,62	24,18	0,91	10,44	1,60	15,48				
23.03.	1	9,24	102,9	2,93	8,43	0,47	2,85	0,35	16,31	6,30	14,80	0,12	3,2
	10	9,32	103,8	2,92	8,43	0,50	2,88	0,22	19,76	2,71	3,84	0,07	
	40	8,33	94,0	2,90	10,46	0,80	7,06	0,14	17,95				
	45	5,66	71,1	4,06	21,95	1,11	12,87	0,06	25,56				
07.05.	1	9,14	111,3	6,66	7,62	0,34	0,05	0,17	12,07	0,58	2,27	0,04	2,3
	10	9,23	111,3	6,24	7,70	0,33	0,07	0,18	12,65	0,54	1,27	0,03	4,4
	40	6,41	77,3	4,75	13,26	0,39	0,05	0,20	10,95				
	45	5,93	71,9	4,21	16,05	0,47	0,06	0,33	11,16				
31.07.	1	7,03	104,7	15,34	7,85	0,08	0,13	0,31	10,80	3,21	6,10	0,29	39,3
	10	6,92	101,3	14,54	7,86	0,12	0,07	0,31	10,50	1,92	0,60	0,13	
	40	3,18	45,0	11,00	14,95	0,97	6,25	0,24	31,70				
	45	2,84	39,9	10,72	15,08	0,97	6,58	0,44	33,50				
30.10.	1	7,64	99,8	9,53	7,80	0,22	0,29	0,25	10,60	3,87	12,30	0,12	12,9
	10	7,46	98,0	9,70	8,06	0,34	0,34	0,41	10,94	2,82	0,90	0,15	8,9
	40	5,86	81,5	9,58	17,38	0,75	4,22	2,75	13,43				
	45	5,53	77,7	9,53	19,18	1,02	3,72	2,10	14,59				
Station 213													
15.02.	1	8,75	99,1	3,69	7,93	0,75	4,81	0,33	21,60				
	10	8,80	99,7	3,68	7,93	0,75	4,75	0,21	23,16				
	40	8,63	98,3	3,86	8,22	0,75	5,08	0,19	22,03				
	85	7,23	89,1	4,26	18,47	0,93	8,85	0,72	18,74				
27.03.	1	9,20	106,7	3,13	7,83	0,59	3,23	0,12	18,32	3,55	10,90	0,03	1,2
	10	9,19	102,6	3,14	7,83	0,59	3,09	0,18	18,91	3,26	3,55	0,04	1,6
	40	8,98	102,5	3,14	7,87	0,62	3,74	0,19	20,51				
	85	5,54	100,2	4,29	18,86	0,98	9,82	0,12	25,77				
09.05.	1	10,10	124,8	7,28	7,47	0,26	0,05	0,19	15,96	1,36	5,00	0,05	2,1
	10	10,13	125,0	7,25	7,47	0,27	0,06	0,23	13,91	1,60	2,30	0,07	3,6
	40	9,07	101,6	3,31	7,83	0,41	0,02	0,19	13,63				0,5
	85	5,28	65,1	4,21	18,58	1,10	11,91	0,14	24,35				
04.08.	1	6,92	104,5	16,12	7,36	0,01	0,09	0,05	12,10	2,39	7,90	26,00	24,4
	10	6,93	103,7	15,67	7,37	0,02	0,26	0,09	11,80	2,58	0,70	0,21	24,4
	40	3,33	38,9	4,94	7,80	0,51	0,39	1,25	13,10				
	85	3,63	44,9	4,36	18,35	1,14	13,68	0,15	40,00				
03.11.	1	7,49	97,6	9,59	7,23	0,11	0,49	0,45	3,69	3,54	4,30	0,15	4,1
	10	7,45	97,1	9,59	7,24	0,13	0,18	0,32	3,45	3,17	0,20	0,12	6,5
	40	7,16	92,3	9,08	7,39	0,28	0,93	0,36	5,99				3,3
	85	1,35	16,7	4,47	17,92	1,39	12,71	0,28	44,84				

Datum 1993	Tiefe m	O2 ml/l	O2-Sätt %	T °C	S PSU	PO4 µmol/l	NO3 µmol/l	NH4 µmol/l	SiO4 µmol/l	Chl µg/l	PP 1)	PPd 1)	Thy 2)
Station	271												
18.02.	1	8,70	97,6	3,50	7,31	0,71	5,11	0,11	15,25				
	10	8,69	97,5	3,49	7,31	0,72	5,09	0,17	15,25				
	50	8,66	97,5	3,61	7,39	0,72	5,08	0,12	15,30				
	100	2,72	32,1	5,07	8,88	1,99	10,64	0,16	35,49				
	200	-6,73		5,15	10,96	6,86	0,00	12,76	107,60				
	240	-9,13		5,08	11,09	8,05	0,00	15,38	127,90				
01.04.	1	8,68	96,6	3,15	7,41	0,70	4,97	0,47	16,27	0,73	1,20	0,04	1,8
	10	8,85	98,5	3,15	7,41	0,72	4,99	0,41	16,52	0,58	0,20	0,02	1,6
	50	8,85	98,5	3,15	7,41	0,71	5,04	0,15	16,76				
	100	2,52	28,5	4,77	8,95	2,07	10,54	0,13	38,93				
	200	-3,82		5,18	10,96	6,05	0,00	21,77	103,82				
	240	0,50	6,0	5,23	11,52	3,92	0,47	12,54	74,22				
16.05.	1	10,58	138,0	9,66	7,11	0,04	0,05		4,29	0,60	3,40	0,10	13,3
	10	11,20	140,0	7,86	7,11	0,07	0,06		5,08	1,62	1,90	0,12	20,2
	50	8,71	97,2	3,28	7,29	0,41	0,47		10,30				
	100	1,63	19,4	5,20	9,47	2,36	10,56		41,50				
	200	0,29		5,06	11,19	3,61	1,10	13,28	67,22				
	240	1,64	19,7	5,00	11,76	3,48	6,07	12,44	55,65				
10.08.	1	6,82	104,3	16,74	7,13	0,02	0,16	0,15	8,14	2,27	10,20	0,69	46,3
	10	6,84	104,6	16,74	7,18	0,01	0,15	0,10	8,04	3,06	1,50	0,46	45,2
	50	7,90	89,1	3,69	7,42	0,45	0,19	0,27	15,12				1,6
	100	2,56	30,1	4,72	9,57	2,01	9,68	0,11	34,97				
	200	0,19	2,3	4,90	11,24	2,98	12,82	0,09	58,60				
	240	0,05	0,6	4,99	11,58	4,72	0,70	5,73	66,90				
05.11.	1	7,66	97,9	8,79	7,16	0,01	0,18	0,38	1,83	5,98	1,50	0,15	15,7
	10	7,66	97,7	8,71	7,16	0,01	0,06	0,33	1,28	5,32	0,10	0,19	7
	50	7,52	95,0	8,29	7,24	0,03	0,14	0,24	1,64				
	100	2,91	34,2	4,71	9,41	2,00	9,13	0,14	29,94				
	200	0,23	2,8	5,12	11,29	3,53	4,48	14,98	55,80				
	240	-5,80		5,03	11,54	5,82	0,00	13,43	71,64				

Tab. 6: Fortsetzung

Datum 1994	Tiefe m	O2 ml/l	O2-Sätt. %	T °C	S PSU	PO4 µmol/l	NO3 µmol/l	NH4 µmol/l	SiO4 µmol/l	Chl µg/l	PP 1)	PPd 1)	Thy 2)
Station 162													
15.02.	1	9,60	99,1	0,27	7,63	0,98	19,60	2,75	25,80	0,49	0,86	0,03	8,10
	10	9,60	99,2	0,29	7,64	1,11	19,47	2,67	25,80	0,47	0,03	0,04	6,90
24.03.	1	8,91	95,8	2,80	8,27	0,70	10,35	1,13	18,70	0,84	1,86	0,03	5,40
	10	8,87	91,7	2,79	8,27	0,78	10,22	1,12	19,20	0,91	0,22	0,03	5,40
09.05.	1	8,40	111,9	10,83	6,13	0,08	42,44		9,54	12,36	4,92	0,05	77,00
	10	6,46	82,9	10,67	6,20	0,05	21,27		10,26	5,74	0,22	0,05	90,90
08.08.	1	6,04	103,5	22,27	7,45	0,05	0,09	0,22	10,35	1,79	11,94	0,36	89,80
	10	5,77	98,9	22,26	7,46	0,04	0,07	0,92	10,52	2,20	0,99	0,22	30,90
Station 12													
11.02.	1	8,92	99,1	2,50	9,68	0,61	6,46	0,01	10,50	0,40	0,67	0,03	1,30
	20	8,05	97,3	2,90	20,45	0,89	11,07	1,55	19,50	0,00	0,14	0,02	2,60
22.03.	1	9,15	106,3	2,54	16,02	0,27	9,07	0,38	9,90	5,75	6,09	0,07	9,40
	20	8,95	103,8	2,34	16,43	0,45	10,95	0,41	12,60	3,25	1,16	0,01	9,50
03.05.	1	8,19	107,6	9,25	9,75	0,04	0,16	1,00	4,81	0,55	1,19	0,02	10,90
	20	6,80	84,6	4,16	20,07	0,03	3,30	2,84	7,53	1,84	0,93	0,02	14,30
03.08.	1	6,18	102,0	20,28	7,84	0,06	0,14	0,30	5,37	1,24	1,20	0,01	5,80
	20	2,96	42,5	9,35	21,33	0,39	0,21	0,24	20,77	1,21	0,03	0,01	5,90

Tab. 7: Hydrographisch-chemische und biologische Parameter an den Ostseestationen im Jahre 1994
(1) mg C/m³*h; 2) pmol/l*h)

Datum 1994	Tiefe m	O2 ml/l	O2-Sätt. %	T °C	S PSU	PO4 µmol/l	NO3 µmol/l	NH4 µmol/l	SiO4 µmol/l	Chl µg/l	PP 1)	PPd 1)	Thy 2)
Station 113													
12.02.	1	8,97	99,2	2,80	7,79	0,55	4,95	0,12		0,27	0,47	0,02	28,80
	10	8,94	98,8	2,80	7,78	0,56	4,85	0,13		0,21	0,16	0,02	14,40
	40	8,05	95,3	3,21	16,26	0,77	9,55	0,41					2,50
	45	7,54	91,2	3,30	19,05	0,90	10,32	1,07					
26.03.	1	9,06	98,8	2,29	7,93	0,62	11,78	0,96	15,20	2,62	2,19	0,03	1,30
	10	9,10	98,4	2,29	7,93	0,62	11,80	0,90	15,30	2,59	0,21	0,02	2,00
	40	7,97	98,9	2,65	20,53	0,50	5,07	0,41	12,70				
	45	7,55	99,4	2,79	21,57	0,50	5,09	0,45	12,80				
06.05.	1	9,31	112,9	6,49	7,55	0,02	0,08	0,40	6,80	1,68	2,25	0,03	9,90
	10	9,81	119,0	6,52	7,58	0,05	0,07	0,41	7,91	1,93	0,99	0,05	8,00
	40	6,48	75,4	2,56	16,22	0,17	1,36	0,54	24,92				22,00
	45	3,75	45,2	2,96	19,77	0,61	3,00	1,81	18,06				
05.08.	1	6,07	103,2	21,85	7,50	0,05	0,06	0,26	7,29	1,20	5,36		70,30
	10	5,94	96,8	19,73	7,49	0,01	0,09	0,20	7,77	2,81	2,03		49,20
	40	3,60	49,7	10,55	12,69	0,61	0,63	1,89	17,67				
	45	1,99	28,8	11,20	17,79	1,41	1,75	4,05	34,17				14,30
Station 213													
16.02.	1	8,94	98,2	2,64	7,47	0,52	4,06	0,19	12,70	0,35	0,74	0,03	4,00
	10	8,91	97,9	2,67	7,47	0,54	4,07	0,20	12,50	0,35	0,40	0,05	1,90
	40	8,85	97,9	2,81	7,78	0,57	4,14	0,13	11,30				2,50
	85	2,01	25,0	4,85	17,53	1,48	11,63	0,13	50,90				
27.03.	1	9,06	99,2	2,52	7,47	0,52	4,18	0,34	13,00	1,76	1,59	0,03	
	10	9,03	98,8	2,48	7,47	0,51	4,15	0,30	12,90	1,78	0,73	0,03	
	40			2,41	7,60	0,54	4,46	0,25	12,40				
	85	2,00	24,8	4,71	17,77	1,27	13,31	0,15	51,60				
07.05.	1	11,07	135,4	6,92	7,26	0,04	0,10	0,35	8,92	14,19	4,85	0,05	7,70
	10	10,21	122,4	6,12	7,25	0,03	0,10	0,41	8,83	5,80	0,70	0,04	7,40
	40	8,61	95,8	3,13	7,42	0,16	0,24	0,45	9,84				3,00
	85	1,91	23,5	4,35	17,67	0,93	12,08	0,43	48,29				
10.08.	1	6,12	103,9	21,86	7,21	0,03	0,05	0,33	7,91	1,06	10,96	0,1	96,40
	10	5,91	85,4	14,13	7,20	0,07	0,05	0,38	7,01	1,57	3,59	0,09	60,10
	40	6,75	76,6	3,90	7,46	0,43	0,09	1,27	9,60				67,70
	85	1,32	16,0	3,79	17,70	1,29	13,07	0,32	50,20				86,70

Tab. 7: Fortsetzung

Datum 1994	Tiefe m	O2 ml/l	O2-Satt. %	T °C	S PSU	PO4 µmol/l	NO3 µmol/l	NH4 µmol/l	SiO4 µmol/l	Chl µg/l	PP 1)	PPd 1)	Thy 2)
Station	271												
19.02.	1	9,00	96,7	1,83	7,32	0,49	3,80	0,04	9,80	0,28	0,38	0,03	
	10	8,92	95,9	1,87	7,32	0,46	3,86	0,06	9,60	0,34	0,21	0,02	
	50	8,91	96,5	2,15	7,36	0,50	3,77	0,03	9,70				
	100	4,51	52,6	5,00	9,37	2,24	9,71	0,03	33,90				
	200	-0,01 *		5,20	10,80	4,21	0,00	8,03	63,70				
	240	-0,01 *		5,14	11,22	5,59	0,00	14,40					
29.03.	1					0,53	4,51	0,28	11,40	0,59	0,97	0,03	1,50
	10					0,55	4,57	0,32	11,60	0,53	0,38	0,08	9,70
	50	8,84	95,6	2,06	7,39	0,57	4,53	0,28	11,50				
	100	2,39	28,5	5,29	9,70	2,34	10,68	0,33	37,30				
	200	2,10	25,3	5,17	11,62	2,78	6,95	3,92	50,50				
	240	2,55	30,8	5,17	11,99	2,30	8,80	3,14	46,00				
13.05.	1	10,32	121,0	5,27	7,17	0,02	0,09	0,25	8,80	1,20	1,53	0,05	13,80
	10	10,44	122,4	5,26	7,18	0,05	0,10	0,22	8,47	7,67	2,78	0,06	19,30
	50	9,00	97,5	2,15	7,34	0,30	0,11	0,20	9,69				
	100	2,05	24,4	5,24	9,76	2,11	9,17	0,23	37,36				
	200	2,98	35,6	4,71	11,98	2,23	10,93	7,71	39,21				
	240	3,50	41,7	4,51	12,26	2,10	10,05	7,24	35,21				
12.08.	1	6,01	101,6	21,73	6,96	0,01	0,07	0,43	5,85	2,01	13,02	0,07	3,30
	10	6,05	102,3	21,75	6,96	0,01	0,07	0,41	5,56	1,89	0,84	0,07	1,40
	50	7,88	88,6	3,59	7,32	0,40	0,18	1,66	9,24				
	100	1,66	19,7	5,07	9,77	2,53	8,65	0,83	36,11				
	200	3,01	35,4	4,08	12,17	1,58	8,69	0,13	32,41				
	240	1,59	18,7	4,07	12,38	1,82	10,23	0,23	37,80				

Tab. 7: Fortsetzung
(* keine Messung, aber H₂S-Geruch)

Gesamtüberblick

Die Konzentrationsbereiche der einzelnen Kohlenhydratfraktionen sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Tab. 8: Konzentrationsbereiche verschiedener Kohlenhydratfraktionen in der Oberflächenschicht bzw. im Tiefenwasser der Ostseestationen in den Jahren 1992 bis 1994

Kohlenhydratfraktion	Oberflächenschicht	Tiefenwasser
MCHO	0,12 - 3,35	0,01 - 1,83
TCHO	0,21 - 9,90	0,94 - 5,57
PCHO(H ₂ O)	0,01 - 2,05	0,01 - 0,93
PCHO	0,01 - 3,94	0,01 - 1,75

Alle Fraktionen der Kohlenhydrate wiesen zeitliche Variationen auf. Diese wurden am deutlichsten in der Oberflächenschicht (1 und 10 m Wassertiefe) sichtbar, wo die Kohlenhydratgehalte im wesentlichen durch biologische Prozesse bestimmt wurden. Die geringsten Konzentrationen gelöster Kohlenhydrate wurden dort in der Regel im Winter und Frühjahr bestimmt. An einigen Stationen wurden Frühjahrsmaxima der TCHO-Konzentrationen beobachtet. Im weiteren Jahresverlauf stiegen die MCHO- und TCHO-Konzentrationen stetig an, wobei die höchsten Werte im August bzw. Herbst ermittelt wurden. Danach sanken die Konzentrationen gelöster Kohlenhydrate ab. In 40 bis 50 m Wassertiefe wiesen die Veränderungen der Konzentrationen gelöster Gesamtkohlenhydrate gegenüber der Oberflächenschicht eine zeitliche Verzögerung und meist geringere Amplituden auf, erreichten aber zu einigen Meßterminen ausgesprochen hohe Konzentrationen. Das trifft auch für den 100 m-Meßhorizont der Station 271 zu. Im Tiefenwasser waren keine regelmäßigen Veränderungen der Gehalte an gelösten Kohlenhydraten zu erkennen. Unterhalb der Oberflächenschicht beeinflussten vor allem advective Prozesse die Kohlenhydratgehalte. Die MCHO-Konzentrationen folgten im wesentlichen den Veränderungen der TCHO-Konzentrationen, wobei aber weitere zeitliche Schwankungen auftraten. Besonders im Tiefenwasser wiesen sie zeitweise gegenläufige zeitliche Variationen gegenüber den gelösten Gesamtkohlenhydraten auf. Der Anteil der gelösten Monosaccharide an den gelösten Gesamtkohlenhydraten betrug meist zwischen 20 und 30 %.

Die Konzentrationen der partikulären Kohlenhydrate wiesen in der Oberflächenschicht ähnlich hohe Variationen zwischen winterlichen Minima und sommerlichen Maxima auf, wie die der gelösten Kohlenhydrate. Im Gegensatz zu den gelösten Kohlenhydraten traten

die höchsten Konzentrationen nur selten erst im Herbst auf. Mit zunehmender Wassertiefe wichen die zeitlichen Veränderungen immer mehr von dem in der Oberflächenschicht ermittelten Gang ab. Der Verlauf der zeitlichen Veränderungen beider Fraktionen partikulärer Kohlenhydrate stimmte weitgehend überein. Der Anteil der wasserextrahierbaren partikulären Kohlenhydrate an den partikulären Gesamtkohlenhydraten betrug im allgemeinen zwischen 50 und 60 %.

Zusätzlich zu den jahreszeitlichen Veränderungen wurden zwischenjährliche Variationen in Abhängigkeit von den hydrographischen Bedingungen beobachtet. Meist wurden in der Oberflächenschicht höhere Konzentrationen beider Fraktionen gelöster Kohlenhydrate gemessen als in den tieferen Wasserschichten. Besonders groß waren die Unterschiede in den Monaten hoher biologischer Aktivität. An einigen Meßterminen wurden in Wassertiefen zwischen 40 m und 50 m stark erhöhte Konzentrationen gelöster Gesamtkohlenhydrate festgestellt. Innerhalb der Oberflächenschicht waren die gelösten Monosaccharide oft vertikal entgegengesetzt zu den gelösten Gesamtkohlenhydraten verteilt. Im 200 m-Meßhorizont der Station 271 wurden oft geringere Konzentrationen beider Fraktionen gelöster Kohlenhydrate als in der bodennahen Wasserschicht gemessen.

Die Vertikalverteilung der partikulären Kohlenhydrate unterlag großen zeitlichen Unterschieden. Während im Februar und März/April eine relative Gleichverteilung in der Wassersäule zu verzeichnen war, traten von Mai bis Oktober/November teilweise beträchtlich höhere Konzentrationen besonders der partikulären Gesamtkohlenhydrate in der Oberflächenschicht auf. In den tieferen Wasserschichten wurden nur selten deutlich erhöhte Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate festgestellt. Die Vertikalverteilung der gelösten und partikulären Kohlenhydrate stimmten insgesamt nur teilweise überein. Auffällig sind die oft unterschiedlichen Konzentrationen der Kohlenhydrate in den beiden Meßhorizonten der meist gut durchmischten Oberflächenschicht.

4.3 Monosaccharidzusammensetzung gelöster und partikulärer Kohlenhydrate

In Seewasserproben der Monitoring-Fahrten vom Februar und August 1994 wurden alternierend von der Oberfläche bis zum Boden entweder die freien Monosaccharide bzw. nach saurer Hydrolyse die gelösten Gesamtkohlenhydrate analysiert. Letztere schließen auch die, in den im Seewasser gelösten Polysacchariden eingebauten Monosaccharide mit ein.

In Abb. 25 sind einige typische Chromatogramme für gelöste und partikuläre Kohlenhydrate gezeigt. Nur in wenigen Chromatogrammen konnte für Arabinose eine Schulter am Fucosepeak beobachtet werden. In den Tab. 9 und 10 ist die prozentuale Zusammensetzung der Einzelzucker der gelösten Monosaccharide, der gelösten sowie

der partikulären Gesamtkohlenhydrate verschiedener Seegebiete der Ostsee im Februar und August 1994 zusammengestellt.

Die Monosaccharidzusammensetzung unterscheidet sich qualitativ nur wenig an den unterschiedlichen Meßpunkten. Als freie Monosaccharide konnten im Ostseewasser fast ausschließlich Glucose und Fructose nachgewiesen werden. Lediglich im Oberflächenwasser der Station 113 wurden weitere Monosaccharide gefunden. Zusätzlich traten bei Retentionszeiten von 15 bis 30 Minuten unspezifische Signale für Poly- und Oligosaccharide auf. Sie waren im August stärker ausgeprägt als im Februar. Im August wurden meist höhere Glucosekonzentrationen, aber geringere Fructosekonzentrationen als im Februar 1994 bestimmt.

Nach saurer Hydrolyse wurden als Bestandteile der gelösten Gesamtkohlenhydrate weitere Monosaccharide gefunden. Glucose stellte im August den größten Anteil dar. Galactose kam im Februar meist in höheren prozentualen Anteilen als Glucose vor. Relativ hohe Konzentrationen wiesen darüber hinaus Xylose sowie Fucose/Arabinose auf, während Rhamnose und Mannose oft nur in geringen Konzentrationen nachgewiesen wurden. Fructose war nur in wenigen Proben einzeln nachweisbar und ergab oft ein gemeinsames Signal mit Mannose, dessen Retentionszeit zwischen der der Einzelzucker lag. Signale für Poly- und Oligosaccharide tauchten in den Chromatogrammen oft noch in stark verminderter Intensität auf. An den meisten Meßpunkten wurden im August 1994 höhere, in tieferen Wasserschichten jedoch teilweise geringere Konzentrationen einzelner Zucker als im Februar gemessen.

Die Monosaccharidzusammensetzung der partikulären Kohlenhydrate zeigen ein sehr ähnliches Verteilungsmuster, wie die der gelösten Gesamtkohlenhydrate. Mannose und Fructose hatten allerdings in der partikulären Fraktion einen höheren Anteil.

Tab. 9: Prozentuale Monosaccharidzusammensetzung sowie ihre Summe im Vergleich zu dem nach der MBTH-Methode erhaltenen Wert verschiedener Kohlenhydratfraktionen in ausgewählten Tiefen der Ostseestationen im Februar 1994 (* im Mannosesignal enthalten)

Station Tiefe / m	MCHO 02/94								
	Glu	Xyl	Gal	Fuc/Ara	Rha	Fru	Man	Summe	HPLC/ MBTH
162 - 1	0,09					0,25		0,34	0,21
12 - 1	1,08					0,15		1,23	
113 - 1	0,08				0,01	0,11		0,21	
113 - 40	0,03					0,05		0,08	0,15
213 - 1	0,03				1,00			1,03	0,05
213 - 85	0,03							0,03	
271 - 1	0,28					0,07		0,35	0,55
271 - 50	0,08					0,15		0,23	0,22
271 - 200	0,04					0,05		0,09	0,13

Station Tiefe / m	TCHO 02/94								
	Glu	Xyl	Gal	Fuc/Ara	Rha	Fru	Man	Summe	HPLC/ MBTH
162 - 10	0,39	0,33	0,63	0,36	0,12	*	0,07	1,90	0,51
12 - 20	0,12	0,20	0,28	0,15	0,02	0,09	0,07	0,93	0,66
113 - 10	0,39	0,35	0,13	0,26	0,07	0,06	0,01	1,27	0,39
113 - 45	0,34	0,29	0,10	0,25	0,04	0,02	0,05	1,09	1,16
213 - 10	0,39	0,20	0,35	0,15	0,05	*	0,15	1,29	0,63
213 - 40	0,39	0,33	0,63	0,41	0,33	*	0,15	2,24	0,68
271 - 10	0,23	0,10	0,18	0,15	0,04	0,09	0,14	0,94	0,33
271 - 100	0,29	0,20	0,41	0,21	0,07	*	0,05	1,23	0,42
271 - 240	0,39	0,29	0,59	0,26	0,09	*	0,17	1,79	0,41

Tab. 10 : Prozentuale Monosaccharidzusammensetzung sowie ihre Summe im Vergleich zu dem nach der MBTH-Methode erhaltenen Wert verschiedener Kohlenhydratfraktionen in ausgewählten Tiefen der Ostseestationen im August 1994 (* im Mannosesignal enthalten)

Station Tiefe / m	MCHO 08/94								HPLC/ MBTH
	Glu	Xyl	Gal	Fuc/Ara	Rha	Fru	Man	Summe	
162 - 1	0,07					0,02		0,09	0,58
12 - 1	0,15					0,05		0,20	0,09
113 - 1	0,14		0,01	0,01		0,03	0,02	0,21	0,09
113 - 40	0,11					0,04		0,16	0,11
213 - 1	0,08					0,03		0,11	0,06
213 - 40	0,26					0,10		0,36	0,15
271 - 1	0,17						0,04	0,20	0,16
271 - 50	0,07					0,03		0,10	0,09
271 - 200	0,06					0,04		0,10	0,29

Station Tiefe / m	TCHO 08/94								HPLC/ MBTH
	Glu	Xyl	Gal	Fuc/Ara	Rha	Fru	Man	Summe	
162 - 10	1,13	0,41	0,63	0,53	0,23	*	0,25	3,18	0,63
12 - 20									
113 - 10	0,81	0,37	0,37	0,49	0,20	*	0,38	2,62	0,40
113 - 45	0,64	0,19	0,22	0,16	0,04	*	0,08	1,33	0,27
213 - 10									
213 - 85	1,12	0,46	0,80	0,52	0,28	0,05	0,38	3,61	0,82
271 - 10	0,64	0,31	0,52	0,46	0,11	*	0,16	2,21	0,57
271 - 100	0,39	0,13	0,13	0,10	0,05	*	0,03	0,84	0,34
271 - 240	0,93	0,28	0,28	0,57	0,14	0,06	0,26	2,52	0,82

Station Tiefe / m	PCHO 08/94								HPLC/ MBTH
	Glu	Xyl	Gal	Fuc/Ara	Rha	Fru	Man	Summe	
162 - 10	0,54	0,12	0,10	0,21	0,15	*	0,13	1,25	0,63
271 - 200	0,15	0,02	0,05	0,04	0,02		0,03	0,31	0,50

5 Diskussion

5.1 Kritische Anmerkungen zu einigen Untersuchungsmethoden

5.1.1 Unterteilung der Kohlenhydrate in gelöste und partikuläre Fraktionen

Vor der Bestimmung gelösten organischen Materials werden fast ausschließlich Glasfaserfilter der Bezeichnungen GF/F bzw. GF/C zur Abtrennung der partikulären Bestandteile genutzt. Die Partikel werden in den Zwischenräumen sich überlappender Glasfaserschichten zurückgehalten. Durch abgesetztes partikuläres Material können diese „Poren“ im Verlauf des Filtrationsvorganges noch kleiner werden (HENRICHS 1991). Ein Vorteil der Glasfaserfilter besteht in der Möglichkeit des Ausglühens bei Temperaturen, bei denen fast alle organische Substanzen totaloxidiert werden und daher die Analysen nicht beeinflussen. Oberhalb von 480°C ist jedoch mit einem Sintern der Filter und damit einer Verkleinerung der Zwischenräume zu rechnen. Die Angaben über die Größen dieser Zwischenräume von 0,7 μm für GF/F- und 1,2 μm für GF/C-Glasfaserfilter (BECKER 1991) besitzen also lediglich statistischen Charakter. Es wurden verschiedenste Effektivitätsuntersuchungen zu Glasfaserfiltern publiziert. LARSSON und HAGSTRÖM (1979) berichteten, daß durch GF/C-Glasfaserfilter lediglich 40 % einer Bakterienpopulation zurückgehalten wurden. Während mehr als 60 % des Chlorophyll-A die GF/F-Glasfaserfilter passierten, zeigten Ergebnisse von DON-Bestimmungen keine Unterschiede nach Filtration durch verschiedene Typen von Glasfaserfiltern oder 0,2 μm Membranfilter (BECKER 1991). Bei Filtration durch GF/F-Glasfaserfilter gelangten 28 % des organischen Kohlenstoffs, der durch Ultrafiltration abtrennbar war, ins Filtrat (HOLLIBAUGH et al. 1991). Mehr als 90 % der von 0,2 μm Membranfiltern zurückgehaltenen, durch Bakterien assimilierten Aminosäuren konnten auch unter Benutzung von GF/F-Glasfaserfiltern aus einer Probenlösung abgetrennt werden (HENRICHS 1991). Andere Autoren berichten über mehr als 97 % Rückhaltevermögen bei vergleichbaren Versuchen (SONDERGAARD und BORCH 1992).

Viele Algen und Mikroorganismen bilden Schleimhüllen um ihre Zellen aus. Diese sind durch einfache Filtration nicht abzutrennen. Freie Bakterien sollten wegen ihrer geringen Größe ins Filtrat gelangen, während an Partikeln haftende Populationen auf dem Filter verbleiben müßten. Diese Tatsachen deuten an, daß zwischen gelösten und partikulären Kohlenhydratfraktionen fließende Übergänge bestehen, die eine Diskussion bestimmter Effekte einzelner Fraktionen erschweren.

5.1.2 Bemerkungen zur CO₂-Dunkelfixierung

Etwa 6 % ihres Kohlenstoffbedarfs zum Aufbau der Biomasse decken die heterotrophen Bakterien durch die Aufnahme anorganischen Kohlenstoffs ab (ROMANENKO 1964). SOROKIN (1974) gibt für heterotrophe Mikroorganismen, die Proteine abbauen, Werte von 3 - 5 % an. Aber auch das Phytoplankton ist zur Nutzung organischer

Kohlenstoffquellen fähig (NEILSON und LEWIN 1974). JORDAN und LIKENS (1980) schlossen auf Grund ihrer methodischen Untersuchungen in einem Süßwassersee auf einen Anteil der Bakterien an der CO₂-Dunkelfixierung von 63 %. Im Rahmen einer ausführlichen Diskussion der Rolle der Bakterien im Kohlenstoffkreislauf des Meeres stellten JOINT und MORRIS (1982) unterschiedliche Ergebnisse gegenüber, die nach Anwendung der CO₂-Dunkelfixierung erhalten wurden, ohne eine eindeutige Wertung vorzunehmen. JOST (1983) diskutierte kritisch methodische Aspekte der Anwendung dieser Methode zur Abschätzung der bakteriellen Produktion. GOCKE (1989) nutzte die CO₂-Dunkelfixierung als Maß für die bakterielle Chemosynthese. Obwohl die eigentliche Bedeutung des durch diese Methode erfaßten CO₂-Verbrauches nicht eindeutig aufgeklärt ist (von BODUNGEN, pers. Mitt.), sollen deren Meßergebnisse in Zusammenhang mit Kohlenhydrat-konzentrationen zur Diskussion gestellt werden.

5.1.3 Vergleich der nach der MBTH- bzw. HPLC-Methode erhaltenen Meßergebnisse

Mittels der HPLC wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit geringere Kohlenhydrat-konzentrationen gefunden, als nach der MBTH-Methode gemessen wurden (siehe Tab. 9 und 10). Auch andere Autoren berichteten über solche Unterschiede (LIEBEZEIT 1984; SAKUGAWA und HANDA 1985). In einer Arbeit von SENIOR (1986) wurde sowohl die MBTH- als auch eine HPLC-Methode nebeneinander zur Bestimmung der Kohlenhydrate in Parallelproben benutzt. Die dabei nach der HPLC-Methode erhaltenen Werte betragen für gelöste Kohlenhydrate lediglich 51,2 bis 97,1% der mittels der MBTH-Methode bestimmten Konzentrationen. Analog wurden für partikuläre Kohlenhydrate nur 42,0 bis 88,9% gefunden.

Eine Ursache dafür ist, daß die MBTH-Methode nicht spezifisch für Kohlenhydrate ist. Sie erfaßt im Reaktionsschritt der Periodatspaltung alle Substanzen mit 1,3-Diketostruktur. Darüber hinaus können im Seewasser vorhandene Aldehyde, so auch Formaldehyd, das eigentlich erst während der Analysenprozedur aus den Zuckern erzeugt wird, mit der Hydrazidstruktur des MBTH unter den angewendeten Bedingungen zu farbigen Komplexen reagieren. Formaldehyd kann durch Oxydation terminaler Glycolgruppen, die mit Huminstoffen assoziiert sind, entstehen (PAKULSKI und BENNER 1992). Huminstoffe sind im Ostseewasser in relativ hohen Konzentrationen vorhanden (NYQUIST 1981; WEDBORG et al. 1994), so daß diese Quelle durchaus zu beachten ist. Weiterhin werden bestimmte Phenole und Alkohole miterfaßt (JOHNSON und SIEBURTH 1977). Zuckeralkohole sind z.B. auch Exsudationsprodukte des Phytoplanktons (HELLEBUST 1965). Das gleiche trifft für Aminozucker (JOHNSON et al. 1981) und Uronsäuren (PEARSONS et al. 1981) zu, die in Konzentrationen von 10 bis 100 nmol/l je Einzelverbindung im Nordseewasser nachgewiesen wurden (DAWSON und LIEBEZEIT 1981). Auch aromatische Amine und die Aminosäure Serin können einen relativ hohen Anteil an den mit der MBTH-Methode erhaltenen Absorptionwerten haben (PEARSONS

et al. 1985). Die Konzentrationen dieser Stoffe sind zum Großteil unbekannt, ebenso die lokale oder jahreszeitliche Dominanz einzelner Verbindungen. Mit der HPLC-Methode wurde dagegen Ribose nicht miterfaßt. Dieser Zucker kann jedoch in relativ hohen Konzentrationen im Meerwasser vorhanden sein (LIEBEZEIT 1980; ITTEKOT 1982).

5.1.4 Einschätzung der erarbeiteten HPLC-Methode

Alle bisher zur Bestimmung von Kohlenhydraten in Meerwasserproben angewandten HPLC-Methoden (siehe Abschnitt 3.3) haben Nachteile. Sie benötigen basische bzw. organische Laufmittel, teilweise wird Gradientenelution benutzt. Viele der Studien nach Methode b), die sehr gute Trennungen ergaben (MOPPER et al. 1980; LIEBEZEIT 1984, 1986, 1987a,b), wurden unter Verwendung einer selbstkonstruierten Anlage sowie Anionenaustauscherharzen durchgeführt, die nicht mehr kommerziell verfügbar sind. (MICHAELIS, pers. Mitt.). Neuere Arbeiten nach dieser Methode mit Fertigsäulen sind nicht bekannt. Zur Bestimmung von Kohlenhydraten in Seewasserproben nach Methode c) soll keine Entsalzung notwendig sein, da mit „reversed phase“-Säulen gearbeitet wird. Allerdings werden unter Benutzung dieser Methode Xylose, Arabinose und Fructose nicht aufgetrennt (SENIOR 1986). WELBORN und MANAHAN (1990, Methode d) schlagen direktes Einspritzen der Seewasserprobe vor. Die Konzentrationen der gelösten Kohlenhydrate sind jedoch meist zu gering, um bei den angegebenen Nachweisgrenzen erfaßt werden zu können. Lediglich die Methode e) erlaubt die Bestimmung nichtreduzierender Zucker. Die unter Verwendung dieser Methode gewonnenen Chromatogramme sind allerdings selbst für die Standards sehr undeutlich (MOPPER et al. 1992). Deshalb sind die mit 0,4 bis 0,8 pmol angegebenen Nachweisgrenzen fragwürdig. Je nach Modifizierung der Trennbedingungen werden Fucose oder Ribose nicht erfaßt. Die einzige bislang bekannte Anwendung auf Seewasserproben (MOPPER und KIEBER 1991) geht nur auf freie gelöste Monosaccharide wie Glucose, Fructose und Ribose sowie Saccharose näher ein.

Ohne Nachsäulenderivatisierung konnten unter Verwendung eines RI-Detektors für Kohlenhydratextrakte aus Getreidefasern gute Trennergebnisse mit dem auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Säulentyp erreicht werden (THEENTE 1983). Allerdings wurde in dieser Veröffentlichung berichtet, daß Auftrennung von Galactose und Rhamnose mit dieser Kationenaustauschersäule nicht möglich sei. Die oben dargelegten Ergebnisse widerlegen jedoch diese Aussage.

Die hier vorgestellte HPLC-Methode ermöglicht mit Fertigsäulen und reinem Wasser als Laufmittel den Nachweis von acht der wichtigsten im Meerwasser identifizierten Monosaccharide. Fucose und Arabinose ergaben ein gemeinsames Signal. Nur in wenigen Chromatogrammen konnte für Arabinose eine Schulter am Fucosepeak beobachtet werden. Das traf in vielen Fällen auch für Fructose und Mannose zu. Mit einer der getesteten Säulen war bei sehr langen Retentionszeiten Ribose nachweisbar.

Darüber hinaus konnten auch reduzierende und nichtreduzierende Oligosaccharide detektiert werden. Saccharose hatte unter den angewendeten Analysenbedingungen eine sehr geringe relative Absorption. Das hängt damit zusammen, daß die katalytische Nachsäule zur Vermeidung eines größeren Totvolumens zwischen den Säulen im selben Säulenofen wie die analytische Säule bei 60°C temperiert wurde. VRÁTNYÍ et al. (1984) stellten jedoch fest, daß eine vollständige Hydrolyse von Saccharose erst bei 85°C eintritt. UGALDE et al. (1988) gaben dafür sogar 110°C an, während bei 80°C nur 60 % der Saccharose hydrolysiert werden. Durch Größenausschlußeffekte wurden mit der im Rahmen der vorliegenden Arbeit benutzten analytischen Trennsäule Poly- und Oligosaccharide kurz vor den Monosacchariden eluiert und überdeckten den Saccharosepeak. Darüber hinaus weisen mehrere weitere im Meerwasser zu erwartende Oligosaccharide sehr ähnliche Retentionszeiten auf, so daß keine Auftrennung in Einzelsignale erfolgte (Tab. 9, S. 36). Daher mußte auf eine Bestimmung der Saccharose neben den gelösten Monosacchariden verzichtet werden. Nach saurer Hydrolyse dürfte Saccharose nicht mehr in der Probenlösung vorhanden sein. Daher kann davon ausgegangen werden, daß die in den Chromatogrammen der gelösten Gesamtkohlenhydrate vorhandenen Signale im Bereich der Retentionszeiten von Saccharose nicht diesem Disaccharid, sondern Hydrolyseprodukten von Polysacchariden zuzuordnen sind. Solche Signale sind auch von anderen Autoren festgestellt worden. Sie wurden jedoch lediglich als unidentifizierte Verbindungen bezeichnet und nicht weiter betrachtet.

Möglicherweise können die Trennprobleme mit anderen bzw. modifizierten Trennsäulen gelöst werden. Damit diese Methode eine gute Alternative zu bekannten Praktiken zur Bestimmung von Kohlenhydraten in marinen Proben darstellen kann, sind weitere Optimierungen der Trennparameter und Veränderungen im apparativen Aufbau des HPLC-Systems notwendig. Das Problem der Coelution verschiedener Zucker durch Hintereinanderschalten zweier Säulen zu lösen, führte nicht zum Erfolg. Eine Trennung könnte mittels Kombination zweier Säulen mit unterschiedlichen Kationen bzw. den teilweisen Austausch der Kationen einer Säule durch andere möglich sein. Bei Oligosaccharidtrennungen sind damit gute Erfolge erzielt worden (van RIEL und OLIEMANN 1986).

5.2. Felduntersuchungen zum Verteilungsmuster von Kohlenhydraten in der Ostsee

Die Meßwerte der Felduntersuchungen unterlagen vor allem in der Oberflächenschicht starken zeitlichen Schwankungen. Diesen Variationen liegen Prozesse zugrunde, die sich innerhalb unterschiedlicher Zeitskalen abspielen. Saisonale Variationen können bei wöchentlicher Beprobung zur gleichen Tageszeit ausreichend genau erfaßt werden. Das trifft nicht für die lediglich im Rahmen der Monitoring-Fahrten untersuchten Ostseestationen zu. Daher konnten für diese Stationen keine so engen Beziehungen wie für die Küstenstation vor Warnemünde festgestellt werden.

Periodische Änderungen im Tag/Nachtrhythmus werden primär durch die Strahlungsbedingungen verursacht und äußern sich am deutlichsten in der Periodizität der biologischen Produktion, welche wiederum eine Vielzahl biogeochemischer Stoffkreisläufe im Meerwasser steuert. Diese kurzzeitigen Variationen mußten bei der Beprobung der Ostseeproben unberücksichtigt bleiben. Auf Grund von Literaturangaben ist jedoch bekannt, daß die höchsten Werte gelöster Gesamtkohlenhydrate und partikulärer Kohlenhydrate in den Nachmittags- oder Abendstunden gemessen wurden (EBERLEIN et al. 1983). Dieser Verlauf weist auf die direkte Kopplung zur Strahlung über Phytoplanktonproduktion und Exkretion sowie spätere Aufnahme der gelösten Kohlenhydrate durch heterotrophe Organismen hin. Während diese Maxima durch gelöste Polysaccharide verursacht werden, liegen in den frühen Morgenstunden maximale Konzentrationen gelöster Monosaccharide vor (BURNEY 1986). Diese Ergebnisse wurden bei Behälterexperimenten erzielt. Andere Studien zu Tagesgängen der Kohlenhydratkonzentrationen wurden im offenen Meerwasser durchgeführt (MEYER-REIL et al. 1979; BURNEY et al. 1982). Für partikuläre Kohlenhydrate wurden, wie auch für gelöste Kohlenhydrate, die höchsten Konzentrationen nachmittags bzw. abends gemessen (BURNEY et al. 1981). HARVEY (1983) stellte eine hauptsächliche Beteiligung der Monosaccharide an den Variationen der gelösten Kohlenhydratkonzentrationen fest.

Neben den zeitlichen Schwankungen werden die Meßergebnisse bei Felduntersuchungen auch durch kleinskalige räumliche Inhomogenitäten des Wasserkörpers beeinflusst, die in einer als PEX (Patchiness Experiment) bezeichneten Studie eingehend untersucht wurden (ICES 1989; PASSOW 1989). Diese "patchiness" stellen neben dem Wasseraustausch durch windbedingte Strömungen oder Konvektion immer eine Störgröße bei in situ Untersuchungen dar. Überlagert und beeinflusst werden diese Prozesse durch externe Stoffflüsse, die durch die Atmosphäre, durch Flußwasserzufuhr oder durch den Austausch mit Nordseewasser erfolgen können. Diese externen Stoffflüsse können innerhalb eines Jahres stark variieren oder langfristige Trends aufweisen. Oft stellen meteorologische Bedingungen die Ursache für zwischenjährliche Variationen hydrographisch-chemischer Parameter dar (NEHRING 1990). In deren Folge ergeben sich auch große Schwankungen biologischer Meßgrößen zwischen den verschiedenen Jahren (SCHULZ et al. 1992; TSYBAN et al. 1992).

5.2.1 Saisonale Variationen verschiedener Kohlenhydratfraktionen

Die saisonalen Variationen der Kohlenhydrate sind von einer Vielzahl von Faktoren abhängig, die hier nur kurz erwähnt und ausführlich in Abschnitt 5.4 diskutiert werden. Die Kohlenhydrate werden im Meer zum überwiegenden Teil vom Phytoplankton produziert. Die Menge sowohl der gelösten als auch der partikulären Kohlenhydrate steht daher im engen Zusammenhang mit der Phytoplanktonentwicklung, die ihrerseits durch hydrographisch-chemische Bedingungen, wie Strahlung, Temperatur und Nährstoffangebot beeinflusst wird.

Mit dem Aufbau von Biomasse während der Frühjahrsblüte stiegen die Konzentrationen der partikulären Kohlenhydrate in der Oberflächenschicht an. Aber auch gelöste Kohlenhydrate wurden bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit schon während der Frühjahrsblüte in höheren Konzentrationen als im Winter gefunden. Autolyse von Phytoplanktonzellen kann auf Grund der Beobachtungen von CLAUS (1986) an Mono- und Mischkulturen marinen Phytoplanktons als Ursache steigender Konzentrationen extrazellulärer Kohlenhydrate in der stationären Wachstumsphase ausgeschlossen werden. Während er einen zunehmenden Anteil von Monosacchariden an den extrazellulären Kohlenhydraten beim Übergang von der exponentiellen zur stationären Wachstumsphase feststellte (CLAUS 1988), berichtete BRATBAK (1987) über Polysaccharide als wesentlichen Bestandteil der in der stationären Wachstumsphase einer Kieselalgenkultur exsudierten Kohlenhydrate. Die Inkorporation dieser Exsudate beginnt im Frühjahr erst später als die Phytoplanktonentwicklung (RHEINHEIMER 1981).

Bei einer Studie in der Nordsee wurden die Konzentrationsänderungen einzelner Monosaccharidbestandteile gelöster sowie partikulärer Kohlenhydrate an fünf Meßterminen während einer Frühjahrsentwicklung des Phytoplanktons untersucht (ITTEKKOT 1982; ITTEKKOT et al. 1981; ITTEKKOT et al. 1982). Sie bestätigt den in der vorliegenden Arbeit gefundenen Verlauf. Mit zunehmender Phytoplanktonbiomasse stiegen dort die Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate in der Oberflächenschicht auf das Sechsfache an. Dabei dominierte Glucose als Grundbaustein labiler Speicherpolysaccharide. Bereits zum Höhepunkt der Frühjahrsblüte wurde eine Abnahme von Glucose in der partikulären Kohlenhydratfraktion beobachtet. Gleichzeitig nahm die Konzentration gelöster Glucose zu. Mit dem absterbenden Phytoplankton gelangten die partikulären Kohlenhydrate in tiefere Wasserschichten. Exsudation bewirkte im weiteren Verlauf zunächst eine Abnahme der Konzentration der partikulären Kohlenhydrate. Infolge mikrobiellen Abbaus verringerte sich danach auch die Konzentration der gelösten Gesamtkohlenhydrate. Die höchsten Konzentrationen gelöster Monosaccharide wurden erst etwa einen Monat später als die maximalen Konzentrationen gelöster Gesamtkohlenhydrate gemessen.

Im weiteren Jahresverlauf stellen in zunehmendem Maße exoenzymatische Zersetzungs Vorgänge partikulären Materials sowie Zellysis während der Fraßvorgänge von Zooplanktern die Hauptquellen gelöster Kohlenhydrate dar (IRMISCH 1987). Darin eingeschlossen werden muß zusätzlich die Autolyse von Detritus. Durch diese Prozesse wird gleichzeitig die Höhe der Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate begrenzt. Der Aufbau von Biomasse bildet jedoch die Grundlage dieser Prozesse und ist in erster Linie von der Höhe der Primärproduktion abhängig. Mit dem Nachlassen der Primärproduktion im Herbst werden immer weniger partikuläre Kohlenhydrate gebildet. Der mikrobielle Abbau partikulären Materials verläuft über polymere gelöste Substanzen, die zum großen Teil noch in Monomere aufgespalten werden, bevor sie von heterotroph lebenden Mikroorganismen aufgenommen werden (BRATBAK 1987; PETT

1989). Daher können bei relativ niedrigen Primärproduktionsraten und auch geringen Biomassen noch beträchtliche Konzentrationen gelöster Kohlenhydrate im Meerwasser vorliegen, wie sie oftmals im Herbst beobachtet wurden. OSTERROTH et al. (1985) fanden bei Untersuchungen in der Kieler Bucht ebenfalls starke saisonale Variationen der Konzentrationen gelöster Gesamtkohlenhydrate mit erhöhten Werten in der produktiven Jahreszeit. Sie stellten jedoch die höchsten Konzentrationen gelöster Monosaccharide im Winter fest. Allerdings beziehen sich ihre Einschätzungen lediglich auf Messungen im September 1981, sowie Januar, März und Juni des folgenden Jahres.

Die von IRMISCH (1984) in verschiedenen Seegebieten der Ostsee nach der Anthronmethode bestimmten Konzentrationen gelöster Gesamtkohlenhydrate von 0,8 bis 6,7 $\mu\text{mol/l}$ liegen im Bereich der innerhalb der vorliegenden Arbeit gemessenen Werte (siehe Tab. 8). In einer Zusammenstellung von Meßergebnissen der gelösten Gesamtkohlenhydrate während der Monitoring-Fahrten verschiedener Jahre in der Oberflächenschicht der Station 113 (IRMISCH 1987) erscheinen die höchsten Konzentrationen immer im August. Im Oktober/November liegen die Werte jeweils niedriger, als im Mai. Dieser Verlauf jahreszeitlicher Veränderungen kann aus den im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Konzentrationen dieser Kohlenhydratfraktion nicht bestätigt werden. Die Maiwerte lagen sowohl in 1 m als auch in 10 m Wassertiefe in den Jahren 1992 und 1993 deutlich unter den im Juli/August und Oktober gemessenen Konzentrationen, die ihrerseits sogar die höchsten Werte des Jahres 1992 im 10 m-Meßhorizont und des Jahres 1993 in 1 m Wassertiefe darstellten. Für diese Diskrepanz dürfte die Phytoplanktonaktivität verantwortlich sein. Während der Untersuchungen von IRMISCH wurden im August gegenüber Oktober/November durchschnittlich etwa dreimal so hohe Primärproduktionsraten gemessen. Dagegen betragen sie im November 1992 noch etwa zwei Drittel der im August 1992 bestimmten Primärproduktionsraten und lagen im Jahr 1993 im November sogar über den Augustwerten.

5.2.2 Vertikale Unterschiede verschiedener Kohlenhydratfraktionen

Die Diskussion soll an dieser Stelle im wesentlichen an Hand von Jahresmittelwerten geführt werden. Sie wurden aus den Messungen der Kohlenhydratkonzentrationen im Zeitraum von Oktober/November 1992 bis August 1994 berechnet und berücksichtigen damit zwei Jahreszyklen. Die daraus resultierende Vertikalverteilung der einzelnen Kohlenhydratfraktionen an den Stationen 113, 213 und 271 werden in Abb. 26 gezeigt. In Tab. 11 sind auch die Standardabweichungen und die Anzahl der Einzelwerte zusammengefaßt. Um die Unterschiede der Jahresmittelwerte auf ihre Signifikanz zu prüfen, wurde der Weir-Test unter Berücksichtigung der Signifikanzschwelle von $<5\%$ durchgeführt. Dieser Test ist für eine geringe Anzahl von Einzelwerten zuverlässiger als z. B. der Student-t-Test.

Tab. 11 : Jahresmittelwerte, Standardabweichung (s) und Anzahl der Einzelwerte (n) der Konzentrationen einzelner Kohlenhydratfraktionen an ausgewählten Stationen in verschiedenen Seegebieten der Ostsee im Zeitraum von Oktober/November 1992 bis August 1994 (in $\mu\text{mol/l}$) sowie Angaben über signifikante Unterschiede der Jahresmittelwerte nach dem Weir-Test unter Berücksichtigung der Signifikanzschwelle von $< 5\%$:

(1), 2) bzw. 3) unterscheidet sich signifikant von dem Jahresmittelwert in 1 , 10 bzw. 40 m Wassertiefe)

Station Tiefe	MCHO			TCHO			PCHO(H ₂ O)			PCHO		
	$\mu\text{mol/l}$	n	s	$\mu\text{mol/l}$	n	s	$\mu\text{mol/l}$	n	s	$\mu\text{mol/l}$	n	s
162												
1	1,15	9	0,70	4,38	10	1,22	0,91	9	0,52	1,73	8	1,04
10	0,63	8	0,34	4,12	10	0,94	0,67	10	0,27	1,41	8	0,60
12												
1	1,18	9	0,98	3,75	10	1,21	0,82	9	0,32	1,50	9	0,69
20	1,15	9	0,51	2,94	10	0,91	0,59	9	0,39	1,04	8	0,58
113												
1	1,11	9	0,56	4,10	10	1,78	0,74	10	0,47	1,20	10	0,64
10	0,96	8	0,46	4,32	10	2,28	0,75	9	0,44	1,18	9	0,45
40	0,57 1),2)	9	0,26	2,65 1),2)	10	0,87	0,48	9	0,28	1,00	9	0,55
45	0,62	9	0,48	2,84	10	1,22	0,37 1),2)	10	0,16	0,84	10	0,42
213												
1	1,02	9	0,66	3,93	10	1,58	0,64	10	0,29	1,35	8	0,58
10	1,29	9	0,82	3,84	10	2,01	0,63	9	0,33	1,13	8	0,61
40	0,94	10	0,81	4,30	9	1,16	0,41	9	0,16	0,80 1)	9	0,38
85	0,74	9	0,53	,54 1),2),3)	10	0,87	0,37 1)	8	0,10	0,73 1)	8	0,26
271												
1	0,81	10	0,29	3,78	10	1,59	0,50	8	0,35	1,19	7	0,91
10	0,87	9	0,34	3,65	9	1,49	0,51	8	0,33	1,09	8	0,81
50	0,79	10	0,66	3,89	10	1,13	0,36	9	0,15	0,72	8	0,34
100	0,50 1),2)	10	0,27	3,62	10	1,39	0,32	10	0,15	0,47 1),2)	9	0,22
200	0,54	10	0,43	3,01	10	0,79	0,39	9	0,17	0,63	9	0,21
240	0,53 2)	9	0,31	3,63	9	0,88	0,42	9	0,31	0,76	9	0,51

Station 113

Im allgemeinen nehmen die Jahresmittelwerte der Konzentrationen aller Kohlenhydratfraktionen an der Station 113 von der Oberfläche zum Boden ab, wobei zwischen 10 und 40 m Wassertiefe größere Unterschiede zu verzeichnen sind, als innerhalb der Oberflächenschicht sowie zwischen 40 und 85 m Wassertiefe. Das steht sicher damit in Zusammenhang, daß die Wassersäule an der Station 113 im gesamten Untersuchungs-

zeitraum eine starke Salzgehaltsschichtung aufwies, die oberhalb von 40 m Wassertiefe begann. Lediglich im Mai 1992 wurden nur geringe Salzgehaltsunterschiede gemessen (siehe Tab. 5 bis 7).

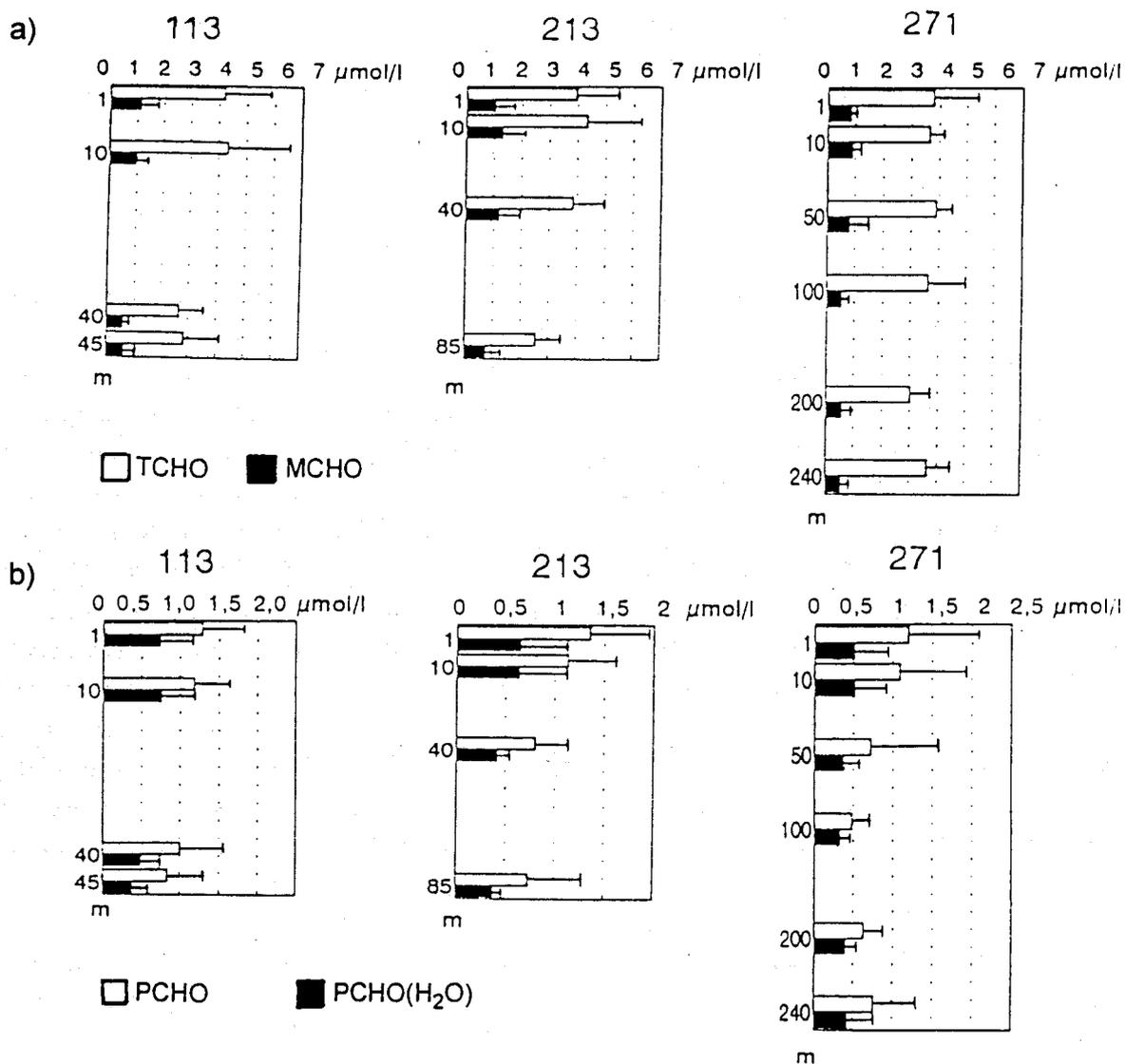


Abb. 26 : Aus den Jahresmittelwerten resultierende Vertikalverteilung der Konzentrationen verschiedener Kohlenhydratfraktionen und deren Standardabweichungen an ausgewählten Stationen verschiedener Seegebiete der Ostsee
a) gelöste, b) partikuläre Kohlenhydrate

Die Jahresmittelwerte der Konzentrationen beider Fraktionen gelöster Kohlenhydrate in der Oberflächenschicht unterscheiden sich signifikant von den für 40 m Wassertiefe ermittelten Werten. Das trifft darüber hinaus auch für die Jahresmittelwerte der Gehalte wasserextrahierbarer partikulärer Kohlenhydrate (PCHO(H₂O)) der Oberflächenschicht gegenüber der bodennahen Schicht zu. Alle anderen Unterschiede der Jahresmittelwerte an der Station 113 erfüllen nicht die Signifikanzkriterien. Dafür sind zum großen Teil die durch die saisonalen Variationen bedingten hohen Standardabweichungen der Meßwerte in den einzelnen Wassertiefen verantwortlich. Die Ergebnisse verdeutlichen, daß der größte Teil der Kohlenhydrate ganzjährig in der Oberflächenschicht verblieb.

Station 213

Während die Jahresmittelwerte der Konzentrationen beider Fraktionen partikulärer Kohlenhydrate von der Oberfläche zum Boden abnehmen, wird diese Tendenz im Fall der gelösten Kohlenhydraten durch den in 1 m Wassertiefe gegenüber dem 10 m-Meßhorizont jeweils geringeren Jahresmittelwerten erst in den tieferen Wasserschichten deutlich. Die eindeutig niedrigsten Konzentrationen gelöster Kohlenhydrate wurden im Untersuchungszeitraum in der bodennahen Schicht gemessen. Das wird durch signifikante Unterschiede des Jahresmittelwertes dieser Schicht gegenüber den für alle anderen Wassertiefen berechneten Jahresmittelwerte der TCHO-Konzentrationen verdeutlicht. Dagegen sind für die Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate ähnliche Jahresmittelwerte der Oberflächenschicht einerseits sowie in 40 und 85 m Wassertiefe andererseits zu erkennen. Diese Phänomene könnten mit den hydrographischen Gegebenheiten an dieser Station in Verbindung stehen. Während sich die sommerliche Temperatursprungschicht bereits in einer Wassertiefe oberhalb von 40 m ausbildete, befand sich die permanente Salzgehaltssprungschicht darunter. Wahrscheinlich wurden die partikulären Kohlenhydrate im absinkenden partikulären Material zum Großteil in gelöste Kohlenhydrate umgewandelt, wenn die thermischen Sprungschicht verschwunden war. Signifikante Unterschiede bestehen zwischen den Jahresmittelwerten der Konzentrationen beider Fraktionen partikulärer Kohlenhydrate in 1 und 85 m Wassertiefe und darüber hinaus zwischen denen der partikulären Gesamtkohlenhydrate in 1 und 40 m Wassertiefe.

Station 271

Die aus den Jahresmittelwerten resultierenden Vertikalverteilungen der Konzentrationen der verschiedenen Kohlenhydratfraktionen ergeben ein uneinheitliches Bild. Bei den gelösten Monosacchariden zeigt sich zwischen 50 und 100 m der größte Unterschied. Die Signifikanzkriterien werden jedoch nur von Unterschieden der Jahresmittelwerten zwischen Oberflächenschicht und 100 m Wassertiefe, sowie zwischen 10 und 240 m Wassertiefe erfüllt. Bei den gelösten Gesamtkohlenhydraten trifft das in keinem Fall zu, auch wenn sich der Jahresmittelwert in 200 m Wassertiefe von den sonst in der gesamten

Wassersäule sehr einheitlichen Werten abhebt. Im Fall beider Fraktionen partikulärer Kohlenhydrate weichen die untereinander ähnlichen Jahresmittelwerte der Oberflächenschicht von den für die tieferen Wasserschichten errechneten Werten ab. Lediglich der Jahresmittelwert der Konzentrationen partikulärer Gesamtkohlenhydrate in 100 m Wassertiefe unterscheidet sich signifikant von denen der Oberflächenschicht. Durch die ausgeprägte Schichtung der Wassersäule an dieser Station waren größere Differenzen der Jahresmittelwerte der Kohlenhydratkonzentrationen in den verschiedenen Wassertiefen zu erwarten. Die relativ geringen Unterschiede haben auch in der Probenahmestrategie aus Standardtiefen trotz jahreszeitlicher Veränderungen der Wassertiefe der Sprungschichten ihre Ursache.

Als Beispiel für den Einfluß von Sprungschichten auf die Kohlenhydratkonzentration soll die Situation an der Station 271 im November 1993 dienen. In 50 und 100 m Wassertiefe wurden sehr hohe TCHO-Konzentrationen gemessen (Abb. 23). Das läßt sich mit der Sedimentation partikulären organischen Materials aus der euphotischen Schicht erklären. Die Konzentration partikulärer Gesamtkohlenhydrate war zu diesem Meßtermin zwar in 50 m Wassertiefe, nicht aber im 100 m-Meßhorizont erhöht. Wie aus dem auf Sondendaten beruhenden Tiefenprofil der Station 271 vom November 1993 (Abb. 27) zu ersehen ist, befand sich die sommerliche Temperatursprungschicht im Gegensatz zu den Vormonaten direkt unterhalb des 50 m-Meßhorizontes. Das ist auch an der deutlich höheren Temperatur gegenüber dem Meßtermin im August in diesem Tiefenhorizont (Tab. 6) zu erkennen. Die permanente Salzgehaltssprungschicht wies den größten Gradienten in Wassertiefen von 80 m bis 100 m auf. Die Probe aus 50 m Wassertiefe stammte daher aus dem Bereich direkt oberhalb einer Dichtesprungschicht, während sich das in 100 m Wassertiefe gewonnene Seewasser im unteren Bereich einer Sprungschicht befunden hatte.

Sehr hohe PCHO-Konzentrationen wurden an der Station 271 in 100 m Wassertiefe auch im Mai 1993 und in 50 m Wassertiefe im Mai 1994 festgestellt. Im Mai 1993 befand sich der 100 m-Meßhorizont im Bereich einer Temperatur- und Salzgehaltssprungschicht mit jeweils relativ schwachen Gradienten, wogegen die Temperatursprungschicht im Mai 1994 bis in 50 m Wassertiefe stark ausgeprägt war.

An den oberen Grenzen solcher Sprungschichten sammelt sich sedimentierendes Material durch eine verringerte Sinkgeschwindigkeit an (LERMAN 1979). Dabei wurden sowohl Detritus als auch lebendes Phytoplankton festgestellt (GOERING et al. 1970). Dadurch werden diese Bereiche für Bakterien und Zooplankton attraktiv, aus deren heterotropher Aktivität auch gelöste Stoffe resultieren. Bei Untersuchungen im Gotlandtief (Station 271) stellten BRETTAR und RHEINHEIMER (1992) sehr ähnliche Vertikalverteilungen des POC und der Bakterienzahl in der Wassersäule fest, ohne allerdings die Dichtesprungschichten zu erfassen. LIEBEZEIT et al. (1980) fanden bei Messungen in der Sargassosee Anreicherungen von Aminosäuren und gelösten Monosacchariden an den

oberen Grenzen von Dichtesprungschichten. In Ergänzung dazu wiesen ITEKKOT et al. (1981) auf maximale Konzentrationen gelöster Kohlenhydrate an der Temperatursprungschicht hin. Welche der komplexen Stoffwechselfvorgänge für die Anreicherung gelöster Kohlenhydrate verantwortlich ist, kann nicht entschieden werden. Es müssen sowohl autotrophe als auch heterotrophe Prozesse in Betracht gezogen werden, deren Summe zu den beobachteten Phänomenen führt (LIEBEZEIT et al. 1980).

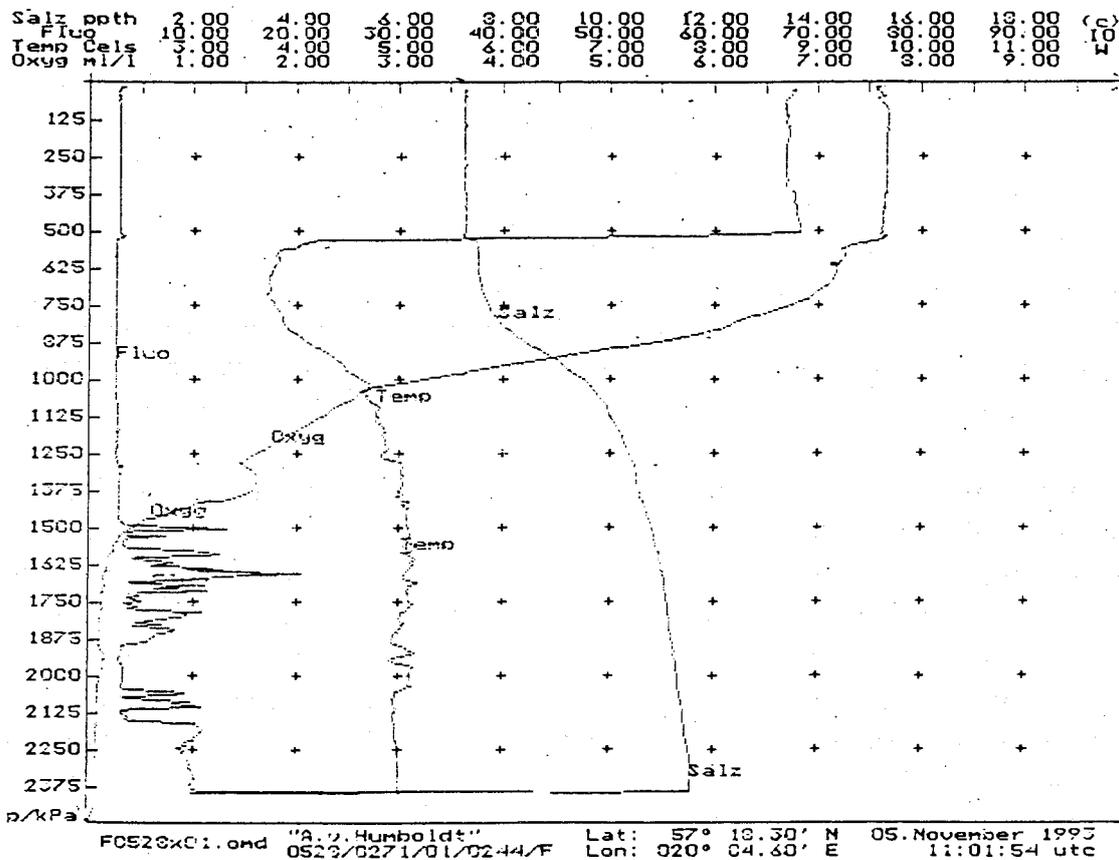


Abb. 27: Tiefenprofil der CTD O-Sondendaten (engl.: conductivity temperature density-oxygen) an der Station 271 im November 1993

5.2.3 Regionale Unterschiede verschiedener Kohlenhydratfraktionen

Im Zusammenhang mit der jahreszeitlich geprägten Ausbildung von Sprungschichten in verschiedenen Tiefen ist die Erfassung vergleichbarer Wasserkörper in den tieferen Wasserschichten nicht gewährleistet. Daher ist ein Vergleich der Kohlenhydratkonzentrationen an den einzelnen Stationen nur für die Oberflächenschicht sinnvoll. Durch die unterschiedliche geographische Lage der Ostseestationen ist an ihnen eine zeitlich verschobene Entwicklung der Phytoplanktongemeinschaft gegeben (KAISER und SCHULZ 1978). Während derselben Monitoring-Fahrt können an den einzelnen Stationen ganz unterschiedliche Situationen angetroffen werden. Deshalb wurden zum Vergleich die Jahresmittelwerte herangezogen (siehe Tab. 11).

Die Jahresmittelwerte der verschiedenen Stationen in 1 m Wassertiefe sind in Abb. 28 dargestellt. Die regionalen Unterschiede sind nicht signifikant, lassen aber eine Tendenz erkennen. Abgesehen von den gelösten Monosacchariden an der Station 12 wurden in 1 m Wassertiefe für alle Kohlenhydratfraktionen die höchsten Jahresmittelwerte an der Station 162 errechnet. Mit zunehmender Entfernung der Stationen von der Küste nahmen sie bis zur Station 271 kontinuierlich ab. In Einklang mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit stehen die über den entsprechenden Zeitraum berechneten Mittelwerte der Primärproduktion sowie die von SCHULZ (1986) berechneten Abstufungen der jährlichen Primärproduktion in der Oberflächenschicht verschiedener Seegebiete der Ostsee, die in Abb. 28 den repräsentativen Stationen zugeordnet wurden. Bei Messungen der Glucosekonzentrationen in verschiedenen Gewässern wurde dagegen von GOCKE et al. (1981) keine Korrelation zum trophischen Charakter der Biotope deutlich. IRMISCH (1987) konnte in Übereinstimmung damit keine wesentlichen Differenzen in den Jahresmittelwerten der gelösten Kohlenhydrate in der Oberflächenschicht verschiedener Seegebiete der Ostsee feststellen. In 10 m Wassertiefe ist eine vergleichbare Tendenz wie im 1 m-Meßhorizont lediglich für partikuläre Kohlenhydrate festzustellen.

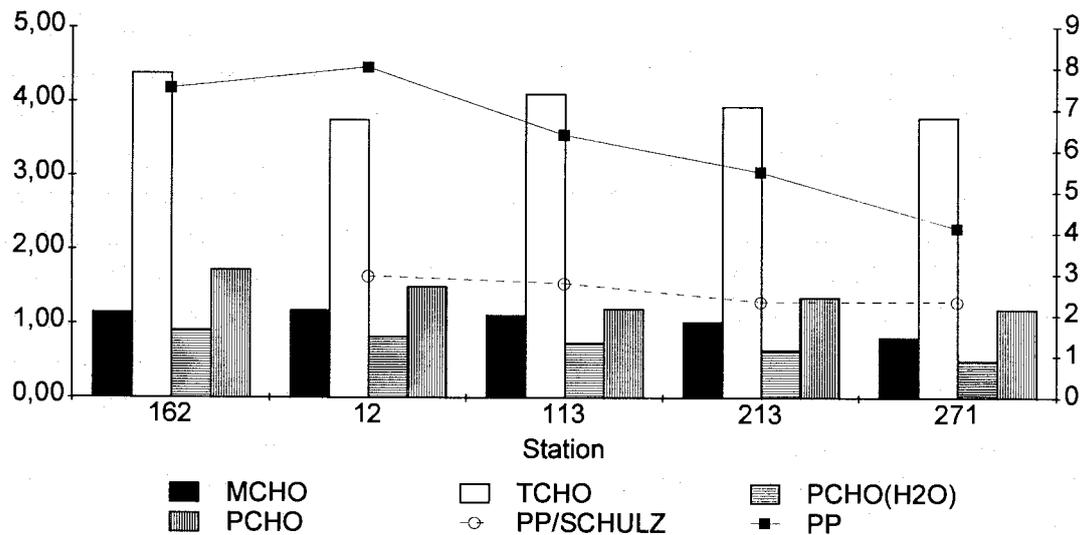


Abb. 28: Jahresmittelwerte der Konzentrationen verschiedener Kohlenhydratfraktionen in der Oberflächenschicht verschiedener Ostseestationen sowie mittlere jährliche Primärproduktion

5.2.4 Einzelzuckerbestandteile gelöster und partikulärer Kohlenhydrate

In Übereinstimmung mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen wurden bei HPLC-Untersuchungen von gelösten Monosacchariden in verschiedenen Seegebieten fast immer Glucose und Fructose als Hauptbestandteile festgestellt (Tab. 9 und 10). Darüber hinaus wurden in einigen Proben Ribose, Galactose bzw. Mannose in höheren Konzentrationen nachgewiesen. Die anderen Monosaccharide waren nur in Spuren vorhanden (vergl. auch MOPPER et al. 1980; LIEBEZEIT 1980; ITTEKKOT et al. 1981). Ein Chromatogramm einer Ostseewasserprobe (LIEBEZEIT 1980) läßt Ribose als dominierenden Zucker vermuten. Dagegen gaben MOPPER et al. (1980) für zwei Analysen von Oberflächenwasser der Ostsee prozentuale Anteile für Ribose von lediglich 0,9 bis 2,8 neben Glucose mit 44,0 bis 44,4, Fructose mit 31,0 bis 36,4 und Mannose mit 6,8 bis 10,0 an.

Die Monosaccharidzusammensetzung gelöster Gesamtkohlenhydrate wurde nur selten in Untersuchungen zu Kohlenhydraten im Seewasser einbezogen. Für die Ostsee wurden keine Veröffentlichungen gefunden. Die prozentuale Monosaccharidzusammensetzung der gelösten Gesamtkohlenhydrate variiert stark in verschiedenen Meeren. Die Unterschiede sollen am Beispiel einiger Zucker erläutert werden. Während einer Frühjahrsblüte in der Nordsee fand ITTEKKOT (1982) Fructose als zweithäufigstes Monosaccharid neben Glucose. Ribose wurde nur in deutlich geringeren Konzentrationen nachgewiesen. Im Schwarzen Meer hingegen stellte Ribose mengenmäßig den bedeutendste Monosaccharidbestandteil der gelösten Gesamtkohlenhydrate dar, gefolgt von Fructose und Glucose (MOPPER und Kieber 1991). In einer Wasserprobe aus dem Schwarzen Meer stellten MOPPER et al. (1980) für die mengenmäßig bedeutendsten Monosaccharide folgende prozentualen Anteile an den gelösten Gesamtkohlenhydraten fest: Glucose 41,7, Mannose 12,8, Fructose 10,7. Die Ursachen dieser hohen Fructoseanteile an den gelösten Gesamtkohlenhydraten stehen nach MOPPER und Kieber (1991) in engem Zusammenhang mit den von ihnen gefundenen hohen Saccharosekonzentrationen. Sie vermuten, daß durch enzymatische Hydrolyse daraus Fructose gebildet wird. SENIOR (1986) konnte mit der benutzten Analysenmethode Fructose nur durch ein gemeinsames Signal mit Arabinose und Xylose erfassen. Trotzdem erhielt er für fast alle Proben aus einem Ästuar für Glucose, Galactose und Mannose höhere prozentuale Anteile an den gelösten Gesamtkohlenhydraten als für die Summe von Fructose, Arabinose und Xylose. Ribose fand er nur in deutlich geringeren Konzentrationen.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmte Monosaccharidzusammensetzung der gelösten Gesamtkohlenhydrate (Tab. 9 und 10), weist keine größere Übereinstimmung zu den Ergebnissen der erwähnten Studien auf. Das kann zum Teil methodisch bedingt sein. Die geringen Fructosegehalte in den von SENIOR (1986) analysierten Proben aus

Brackwasser mit weniger als 20‰ Salzgehalt stehen jedoch im Einklang damit, daß nur relativ geringe Anteile Fructose bzw. Mannose/Fructose nachweisbar waren.

Für partikuläres Material wurden die Verhältnisse einzelner darin enthaltener Monosaccharide als Kriterien für die Herkunft von terrestrischen Organismen vorgeschlagen (COWIE und HEDGES 1984a,b; LIEBEZEIT 1986). Bei einem Vergleich der Monosaccharidzusammensetzung partikulärer Kohlenhydrate in Brack- und Seewasserproben wurden ebenfalls Unterschiede festgestellt (COMPIANO et al. 1993). Bei Untersuchungen zur Monosaccharidzusammensetzung des partikulären Materials in der Kieler Bucht wurden ebenfalls nur geringe Fructosegehalte bestimmt (SCHUMANN 1983). Die prozentuale Zusammensetzung der partikulären Kohlenhydrate der in der vorliegenden Studie analysierten Proben zeigt gegenüber den gelösten Gesamtkohlenhydraten eine ähnlich hohe Übereinstimmung, wie sie sich auch zwischen den beiden Fraktionen in Nordseeproben ergibt (ITTEKKOT 1982; ITTEKKOT et al. 1982). Zieht man zusätzlich in Betracht, daß bei einem Vergleich zwischen partikulärem Material aus Brackwasser einerseits und Seewasser andererseits Unterschiede in der Monosaccharidzusammensetzung partikulärer Kohlenhydrate bestanden (COMPIANO et al. 1993), so liegt die Vermutung nahe, daß solche Unterschiede auch für die gelösten Gesamtkohlenhydrate bestehen. Auf Grund der dargelegten Beispiele könnte der in Brackwasser geringere Fructosegehalt einen solchen Unterschied darstellen.

5.2.5 Beziehungen der einzelnen Kohlenhydratfraktionen untereinander

Die Beziehungen zwischen den gelösten und partikulären Kohlenhydratfraktionen wurden innerhalb der vorangegangenen Abschnitte schon kurz erwähnt, sollen aber noch insgesamt betrachtet werden. Dazu wurden die Meßwerte einer Korrelationsanalyse unterzogen. In die Berechnung gingen die Ergebnisse von etwa 200 Einzelmessungen ein. Für 1 m Wassertiefe betrug der Wertebereich 55, für den 10 m-Meßhorizont 45 Einzelwerte.

Bei Betrachtung der Korrelationskoeffizienten in Tab. 12 und 13 fällt auf, daß sie höhere Werte zwischen den Konzentrationen partikulärer Kohlenhydratfraktionen untereinander aufweisen als zwischen den gelösten Fraktionen. In 1 m Wassertiefe sind die Korrelationskoeffizienten am größten. Im 10 m-Meßhorizont sind keine positiven signifikanten Korrelationen zwischen den Konzentrationen gelöster und partikulärer Kohlenhydratfraktionen zu verzeichnen. Diese Ergebnisse resultieren aus den unterschiedlichen raum-zeitlichen Variationen besonders der gelösten Kohlenhydratfraktionen. Sie sind offenbar in ihrer andersartigen Einbindung in die Stoffkreisläufe begründet, im einzelnen aber nicht bekannt.

Tab. 12 : Korrelationskoeffizienten zwischen den Konzentrationen verschiedener Kohlenhydratfraktionen der Ostseestationen bei Betrachtung der gesamten Wassersäule
 (* signifikant bei < 5 % Irrtumswahrscheinlichkeit)

	TCHO	P(H ₂ O)	PCHO
MCHO	0,47 *	0,26 *	0,21 *
TCHO	-----	0,17 *	0,22 *
P(H ₂ O)	-----	-----	0,80 *
PCHO	-----	-----	-----

Tab. 13 : Korrelationskoeffizienten zwischen den Konzentrationen verschiedener Kohlenhydratfraktionen der Ostseestationen in 1 m bzw. 10 m Wassertiefe
 (* signifikant bei < 5 % Irrtumswahrscheinlichkeit)

	TCHO	P(H ₂ O)	PCHO
MCHO 1 m	0,55 *	0,19	0,27 *
10 m	0,16	0,19	0,02
TCHO 1 m	-----	0,16	0,32 *
10 m	-----	-0,09	-0,16
P(H ₂ O) 1 m	-----	-----	0,86 *
10 m	-----	-----	0,65 *

Eine Ursache dafür besteht darin, daß sie in unterschiedlichen Aggregationen vorliegen können. Huminstoffe enthalten zu einem beträchtlichen Anteil Kohlenhydratstrukturen, die innerhalb dieser komplexen Substanzen einem bakteriellen Abbau viel schwieriger zugänglich sein dürften als vom Phytoplankton exsudierte Kohlenhydrate. So könnten verschiedene Anteile entsprechend dem DOC (SUZUKI und SUGIMURA 1988) biologisch

leicht verfügbar oder aber inert sein. Diese Meinung vertraten auch SENIOR und CHEVOLOT (1991). Auf Grund der im Winter strafferen positiven Korrelationen zwischen den Konzentrationen der gelösten Monosaccharide und der gelösten Gesamtkohlenhydrate untereinander sowie zu den DOC-Konzentrationen postulierten sie, daß ein beträchtlicher Anteil der nach der MBTH-Methode bestimmten Kohlenhydrate sehr stabil gegenüber Abbauprozessen ist. Darin schlossen sie auch die im Winter in der Wassersäule vorhandenen gelösten Monosaccharide ein. Im gleichen Untersuchungsgebiet waren die gelösten Monosaccharide sowie die gelösten Gesamtkohlenhydrate zu den partikulären Kohlenhydraten im Winter enger korreliert als in der produktiven Jahreszeit (SENIOR 1986). Der labile Anteil der gelösten Kohlenhydrate verursacht nach Meinung dieser Autoren die Variationen der Kohlenhydratkonzentrationen im Tages- und Jahresgang. Wie im vorigen Abschnitt dargelegt wurde, kann der Jahresgang aber auch wesentlich durch die Aktivität der Organismengemeinschaft geprägt sein. PAKULSKI und BENNER (1994) erhielten dagegen signifikant negative Korrelationen zwischen den allerdings in sehr geringen Konzentrationen vorliegenden gelösten Polysacchariden und gelösten Monosacchariden. Dieses Ergebnis stützt die These, daß gelöste Monosaccharide teilweise aus gelösten Polysacchariden im Seewasser gebildet werden.

5.3 Der Anteil der Kohlenhydrate am organischen Kohlenstoff

Als Summenparameter stellt der organische Kohlenstoff eine wichtige Vergleichsgröße zu den Kohlenhydraten dar. Für das Jahr 1994 liegen Meßdaten über die Konzentrationen des gelösten bzw. partikulären organischen Kohlenstoffs (DOC bzw. POC) von ausgewählten auch auf Kohlenhydrate untersuchten Stationen vor. Die Probenahme erfolgte in diesem Jahr erstmals und wurde während der Monitoring-Fahrten vollzogen. Dabei aufgetretene Probleme führten zu lückenhaften Messungen, die nicht dem Verfasser anzulasten sind.

In Tab. 15 sind die Meßwerte zusammen mit den prozentualen Anteilen der gelösten bzw. partikulären Gesamtkohlenhydrate zu unterschiedlichen Jahreszeiten aufgelistet. Die Konzentrationen des DOC betragen zwischen 2,1 und 4,2 mg C/l. Die höchsten Werte wurden im August in der Oberflächenschicht der Station 271 gemessen. Ein Vergleich der DOC-Konzentrationen in den verschiedenen Seegebieten ergibt insgesamt jedoch keine deutlichen regionalen Unterschiede. Der prozentuale Anteil der gelösten Gesamtkohlenhydrate lag zwischen 2,9 und 13,0 %, wobei die höchsten Werte im August festgestellt wurden. Die Vertikalverteilung der POC-Konzentrationen wies sehr viel höhere Variationen auf, als bei den partikulären Gesamtkohlenhydraten beobachtet wurde. Der Anteil der partikulären Gesamtkohlenhydrate schwankt an den einzelnen Meßpunkten zwischen 9,3 und 76,5 %. Ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem prozentualen Anteil der partikulären Gesamtkohlenhydrate am POC bzw. der gelösten Gesamtkohlenhydrate am DOC und der Wassertiefe ist nicht zu erkennen.

Über die von anderen Autoren in der Ostsee bestimmten Konzentrationen organischen Kohlenstoffs gibt Tab. 14 Auskunft. Von WEDBORG et al. (1994) wurden TOC-Werte statt der DOC-Werte angegeben, weil die Differenz zwischen beiden Parametern extrem gering gewesen sei. Das ist insofern verwunderlich, als sie zur Filtration Filter mit 0,2 μm Porenweiten benutzten. Damit sollte mehr partikuläres Material abgetrennt werden, als unter der Verwendung von Glasfaserfiltern. Eigenen Ergebnissen zufolge trägt der POC in der Oberflächenschicht der Ostsee mit bis zu 20 % zum TOC bei. Es zeigt sich, daß die im Jahr 1994 nach der HTCO-Methode gemessenen Werte lediglich im unteren Konzentrationsbereich, nicht aber insgesamt höher liegen, wie es aus methodischen Gründen zu erwarten gewesen wäre (siehe Abschnitt 2). Die Ursachen dafür sind nicht bekannt.

Tab. 14 : In der Ostsee gemessene Konzentrationen verschiedener Fraktionen organischen Kohlenstoffs

Autoren	Parameter	Konzentration mg C/l
IRMISCH (1984)	DOC	1,0 - 4,5
PEMPKOWIAK et al. (1984)	DOC	4,6 - 7,1
	POC	0,4 - 1,7
BRETTAR und RHEINHEIMER (1992)	POC	0,04 - 0,45
PERTILLÄ und TERVO (1979)	TOC	3,7 - 5,0
WEDBORG et al. (1994)	TOC	3,0 - 4,4

folgende Seite:

Tab. 15: Konzentrationen von DOC und POC sowie der Anteil gelöster bzw. partikulärer Gesamtkohlenhydrate in der Zeit von März bis August 1994

Station Tiefe / m 03/94	DOC mg C/l	TCHO mg C/l	%TCHO / DOC	POC mg C/l	PCHO mg C/l	%PCHO / POC
162 - 1	3,58	0,27	7,46	0,23		
162 - 10	3,41	0,28	8,19	0,24	0,06	24,28
12 - 1	2,96	0,20	6,85			
12 - 20	2,56	0,17	6,60			
113 - 1	3,48	0,25	7,30	0,20	0,05	23,38
113 - 10	2,41	0,24	9,82	0,21	0,06	29,58
113 - 40	3,43	0,13	3,69			
113 - 45	2,49	0,16	6,30	0,17	0,03	19,07
213 - 1	3,49	0,24	6,91	0,25	0,08	29,74
213 - 10	3,40	0,23	6,73			
213 - 40	3,25	0,17	5,20	0,10	0,02	23,49
213 - 85	3,05	0,09	2,92			
05/94						
271 - 1				0,70	0,22	31,63
271 - 10	3,58	0,14	4,00	0,70	0,21	29,91
271 - 50	3,39	0,23	6,85	0,36	0,10	27,30
271 - 100	3,09	0,20	6,38	0,14	0,01	9,32
271 - 200	2,94	0,22	7,44	0,18	0,05	29,72
271 - 240	2,95	0,21	7,27	0,43	0,08	18,94
08/94						
162 - 1	3,67	0,38	10,47	0,56	0,13	23,77
162 - 10	4,02			0,62		
12 - 1				0,46	0,13	27,61
12 - 20	2,14	0,22	10,32	0,24	0,09	38,23
113 - 1				0,41	0,10	23,92
113 - 10	3,87	0,47	12,25			
113 - 40	3,04	0,29	9,42	0,16	0,12	76,50
113 - 45	2,85	0,36	12,62	0,17	0,07	40,08
213 - 1	3,76	0,49	13,05	0,29	0,05	16,21
213 - 10	3,79	0,47	12,51	0,12	0,07	53,81
213 - 40	3,85	0,45	11,68	0,29	0,07	24,56
213 - 85	3,04	0,32	10,48	0,11	0,08	71,94
271 - 1	4,08	0,41	10,02	0,56		
271 - 10	4,17	0,28	6,66	0,69		
271 - 50	3,72	0,26	6,92	0,13	0,07	54,37
271 - 100	3,16	0,18	5,56	0,11	0,04	35,65
271 - 200	2,85	0,18	6,31	0,15	0,03	23,65
271 - 240	3,15	0,22	7,01	0,29	0,05	18,11

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit festgestellten geringen regionalen Variationen der DOC-Konzentrationen bestätigen die Ergebnisse von IRMISCH (1984), der ebenfalls keine signifikanten Unterschiede zwischen den im Oberflächenwasser verschiedener Seegebiete der Ostsee berechneten Jahresmittelwerten feststellte. Im Tiefenwasser der Station 271 (150 m Wassertiefe) fand er allerdings zu verschiedenen Jahreszeiten deutlich geringere DOC-Konzentrationen, als in der bodennahen Wasserschicht. Im Sommer und Herbst herrschten während seiner Untersuchungen in Wassertiefen unterhalb 225 m anoxische Verhältnisse. Unter solchen Bedingungen erfolgt eine Anreicherung des gelösten organischen Kohlenstoffs. Während der Beprobung der Station 271 im Jahre 1994 wurde dagegen auch in 220 und 240 m Wassertiefe Sauerstoff gemessen. Es kann vermutet werden, daß infolge der Tiefenwassererneuerung, bzw. auf Grund des verstärkten mikrobiellen Abbaus organischer Substanz durch die damit verbundene Sauerstoffzufuhr keine DOC-Anreicherung in 240 m Wassertiefe gegenüber den Werten in 100 und 200 m Wassertiefe nachgewiesen werden konnte.

Die von IRMISCH (1984) meist mit 6 bis 15 % angegebenen Anteile der gelösten Gesamtkohlenhydrate am DOC stimmen gut mit den in Tab. 15 aufgelisteten Werten überein. Die höheren Kohlenhydratgehalte in der sommerlichen Oberflächenschicht sind sicherlich auf Lysisprodukte der Phytoplanktonbiomasse zurückzuführen. Partikuläre Gesamtkohlenhydrate stellen 15 - 31 % (SMETACEK und HENRIKSON 1979) bzw. etwa 25 % (SCHUMANN 1983) des POC in der Kieler Bucht dar. Diese Angaben liegen im Bereich der Resultate der vorliegenden Arbeit. Die großen Schwankungen des Kohlenhydratanteils können mit den wenigen Daten nicht gedeutet werden. SCHUMANN (1983) stellte ferner einen Anteil der wasserextrahierbaren partikulären Kohlenhydrate am POC von lediglich etwa 3 % fest. Dieser Wert erscheint sehr gering, da bei den eigenen Untersuchungen diese Fraktion 50 bis 60 % der partikulären Gesamtkohlenhydrate ausmachte.

Die Konzentrationen beider Fraktionen gelöster Kohlenhydrate und dem DOC einerseits sowie den Fraktionen partikulärer Kohlenhydrate und dem POC andererseits waren signifikant miteinander korreliert (Tab. 16). Die Korrelationskoeffizienten zwischen den partikulären und gelösten Fraktionen besitzen demgegenüber geringere Werte. Die Beziehungen des organischen Kohlenstoffs war lockerer zu den gelösten Monosacchariden bzw. den wasserextrahierbaren Kohlenhydraten, da sie die gegenüber Abbauprozessen besonders labilen Anteile der Kohlenhydrate darstellen, der größere Teil von gelösten und partikulären Gesamtkohlenhydraten und DOM dagegen stabilen Charakter aufweist.

Tab. 16: Korrelationskoeffizienten zwischen den Konzentrationen verschiedener Kohlenhydratfraktionen und des DOC bzw. POC in verschiedenen Seegebieten der Ostsee in der Zeit von Mai bis August des Jahres 1994 (* signifikant bei < 5 % Irrtumswahrscheinlichkeit)

	DOC	POC
MCHO	0,42 *	0,10
TCHO	0,54 *	0,12
P(H ₂ O)	0,17	0,50 *
PCHO	0,23	0,58 *

Während in der Literatur allgemein über unterschiedlich enge Beziehungen zwischen gelösten Kohlenhydraten und DOC berichtet wurde (BURNEY und SIEBURTH 1977; BURNEY et al. 1979), wies SENIOR (1986) auf die unterschiedliche Stabilität bestimmter Kohlenhydratanteile hin. Er stellte in einem Ästuar fest, daß die partikulären Kohlenhydrate während des gesamten Jahres gleichmäßig straff mit dem POC korreliert waren. Im gleichen Untersuchungsgebiet erhielt er positive signifikante Korrelationen zwischen den Konzentrationen gelöster Monosaccharide sowie gelöster Gesamtkohlenhydraten und des DOC. Im Winter waren diese Beziehungen allerdings deutlich enger als zu anderen Jahreszeiten, was auf labile Kohlenhydratanteile in der produktiven Jahreszeit hinweist.

5.4 Beziehungen der Kohlenhydrate zu anderen Ökosystemparametern

Im folgenden wird an Hand der Ergebnisse der Aufnahme von Jahregängen an der Küstenstation Warnemünde sowie der Messungen an den Ostseestationen auf die Beziehungen der Kohlenhydrate zu anderen Ökosystemparametern eingegangen. Die Diskussion soll für die Ostseestationen beispielhaft an der Station 271 erfolgen. Als Grundlage dienen die Abb. 30, 31, 33, 34, 36 und 37. In den Tab. 17, 18 und 19 sind die Korrelationskoeffizienten zwischen den Konzentrationen der Kohlenhydratfraktionen und verschiedenen anderen Meßgrößen zusammengefaßt. Der Umfang der in die Berechnungen eingegangenen Werte betrug bei Betrachtung der gesamten Wassersäule für die CO₂-Dunkelfixierung 70, für Chlorophyll, die Primärproduktion und die Thymidininkorporation etwa 100 und für alle anderen Parameter etwa 200 Einzelwerte. Die Korrelationskoeffizienten der Meßgrößen in 1 bzw. 10 m Wassertiefe wurden aus 55 bzw. 45, im Fall der CO₂-Dunkelfixierung aus 35 bzw. 25 Werten ermittelt. Für die Küstenstation Warnemünde wurden 36 Messungen ausgewertet. An Stelle der stark temperaturabhängigen Sauerstoffkonzentration wurde zur Berechnung der Korrelationskoeffizienten die Sauerstoffsättigung herangezogen.

Tab. 17: Korrelationskoeffizienten zwischen den Konzentrationen einzelner Kohlenhydratfraktionen und verschiedenen hydrographischen, chemischen und biologischen Parametern der Ostseestationen
(NO₃ ohne Werte > 15 µmol/l;
* signifikant bei < 5 % Irrtumswahrscheinlichkeit)

	NO ₃	NH ₄	PO ₄	Chl	PP	PPd	Thy	O ₂	2-Sätt	T	S
MCHO	-0,25 *	-0,17 *	-0,25 *	-0,02	0,27 *	0,03	0,34 *	0,15 *	0,13	0,33 *	-0,10
TCHO	-0,32 *	-0,09	-0,14	0,01	0,22 *	0,46 *	0,45 *	0,02	0,17 *	0,50 *	-0,32 *
P(H ₂ O)	-0,34 *	-0,13	-0,25 *	0,31 *	0,22 *	0,12	0,30 *	0,20 *	0,29 *	0,40 *	-0,11
PCHO	-0,39 *	-0,12	-0,29 *	0,37 *	0,32 *	0,28 *	0,38 *	0,25 *	0,31 *	0,40 *	-0,18 *

Tab. 18 : Korrelationskoeffizienten zwischen den Konzentrationen einzelner Kohlenhydratfraktionen und verschiedenen hydrographischen, chemischen und biologischen Parametern in der Oberflächenschicht der Ostseestationen (NO₃ ohne Werte > 15 µmol/l;
* signifikant bei < 5 % Irrtumswahrscheinlichkeit)

	NO3	NH4	PO4	PP	Chl	PPd	Thy	O2	O2-Sätt.	T	S
MCHO											
1 m	-0,26 *	0,17	0,08	0,31 *	-0,06	-0,10	0,14	-0,37 *	-0,07	0,36 *	0,08
10 m	-0,24	-0,10	-0,27	0,38 *	0,14	0,29	0,62 *	-0,36 *	-0,10	0,37 *	-0,07
TCHO											
1 m	-0,24	-0,02	-0,14	0,38 *	-0,02	0,43	0,43 *	-0,62 *	-0,06	0,60 *	-0,03
10 m	-0,19	-0,01	-0,16	-0,18	0,03	0,47	0,49 *	-0,64 *	-0,41 *	0,44 *	0,00
P(H₂O)											
1 m	-0,22	-0,05	-0,29 *	0,27 *	0,35 *	0,12	0,41 *	-0,23	0,25	0,36 *	0,08
10 m	-0,25	-0,02	-0,38 *	0,56 *	0,28 *	0,02	-0,02	-0,08	0,28	0,26	-0,17
PCHO											
1 m	-0,26 *	-0,06	-0,39 *	0,41 *	0,36 *	0,27	0,60 *	-0,25	0,34 *	0,43 *	0,06
10 m	-0,30 *	0,03	-0,41 *	0,19	0,22	0,16	0,43 *	0,11	0,53 *	0,19	-0,26

Zum besseren Vergleich wurden die Meßwerte der gelösten und partikulären Gesamtkohlenhydrate der Ostseestationen addiert und die damit berechneten Korrelationskoeffizienten unter der Bezeichnung GCHO (Gesamtkohlenhydrate) in der Tab. 19 denen der Küstenstation gegenübergestellt.

Tab. 19: Korrelationskoeffizienten zwischen den Konzentrationen der Gesamtkohlenhydrat (GCHO) und verschiedenen hydrographischen, chemischen und biologischen Parametern der Küstenstation Warnemünde (A) bzw. der Ostseestationen (B) (NO_3 bei (B) ohne Werte $> 15 \mu\text{mol/l}$;
* signifikant bei < 5 Irrtumswahrscheinlichkeit)

	NO_3	NH_4	PO_4	Chl	PP	PPd	T	S
A	-0,45 *	-0,37 *	-0,13	0,16	0,22	0,51 *	0,50 *	0,02
B	-0,33 *	-0,10	-0,20 *	0,21 *	0,33 *	0,54 *	0,52 *	-0,32 *

Ein Ökosystem stellt ein komplexes Gefüge von Kompartimenten dar, die durch unterschiedliche Beziehungen vernetzt sind und von einer Reihe hydrographischer und chemischer Faktoren beeinflusst werden. Die Erfassung aller Parameter sowie der Veränderlichkeit dieses Systems in Raum und Zeit ist nahezu unmöglich. Die meßbaren Konzentrationen der einzelnen Kohlenhydratfraktionen stellen das Resultat auf- und abbauender Vorgänge sowie der Vermischung von Wasserkörpern dar. Die Ergebnisse der Untersuchungen an der Küstenstation Warnemünde geben die Jahresgänge der betrachteten Parameter nach Anwendung einer Glättung (5 Punkte gleitendes Mittel) der Meßwerte zuverlässig wieder. Die Messungen an den Stationen in verschiedenen Seegebieten der Ostsee, die lediglich fünfmal jährlich durchgeführt wurden, stellen dagegen lediglich Anhaltspunkte für die jahreszeitliche Situation dar. Meteorologische Gegebenheiten verursachen an den einzelnen relativ weit auseinanderliegenden Ostseestationen eine unterschiedliche jahreszeitliche Entwicklung. Zusätzlich führen methodisch bedingte Meßungenauigkeiten als auch die natürliche biologische Variabilität dazu, daß möglicherweise vorhandene kausale Zusammenhänge nicht erfaßt werden können.

5.4.1 Nährstoffe

Vergleichende Untersuchungen von Kohlenhydraten und Nährstoffen sind im Zusammenhang mit der Phytoplanktonentwicklung meist im Rahmen von Laborversuchen durchgeführt worden. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß die Kohlenhydratbildung des Phytoplanktons durch die Nährstoffsituation bestimmt wird. MYKLESTAD und HAUG (1972) fanden in einer Kieselalgenkultur bei abnehmenden Nitratgehalten ansteigende prozentuale Anteile partikulärer Kohlenhydrate am POC, die im wesentlichen aus Glucanen bestanden. Die Konzentration der extrazellulären Kohlenhydrate stieg in ihrem Versuch ebenfalls deutlich an. Bei einem Tankexperiment mit einer Kieselalgenkultur beobachteten EBERLEIN et al. (1983), daß die Bildung

extrazellulärer Kohlenhydrate bei Nitratmangel stark anstieg. Neben der Nitratkonzentration beeinflusst auch das anorganische N/P-Verhältnis der Kulturlösung die Bildung von Kohlenhydraten. Steigt das N/P-Verhältnis, so werden in der exponentiellen Wachstumsphase mehr partikuläre Kohlenhydrate aufgebaut. In der stationären Wachstumsphase überwiegt dagegen die Exsudation gelöster Kohlenhydrate, die auch nach Ende der Akkumulation der partikulären Kohlenhydrate weiter anhält (MYKLESTAD 1977).

Bei der Betrachtung verschiedener Kieselalgenkulturen fand MYKLESTAD (1974) große quantitative Unterschiede bei der Kohlenhydratbildung verschiedener Algen. Artspezifische Unterschiede werden auch von WIKFORS et al. (1989) unterstrichen. Sie stellten fest, daß die meisten Laborversuche, in deren Ergebnis steigende Kohlenhydratbildung bei Stickstoffmangel beobachtet wurde, mit zentrischen Kieselalgen durchgeführt worden sind. Ihre eigenen Versuche mit pennaten Kieselalgen erbrachten jedoch gegensätzliche Ergebnisse. Sie vermuteten, daß es keine übereinstimmende Beziehung zwischen Nährstofflimitation und Energiespeicherprodukten gibt. Im Meer liegt entsprechend der Sukzession eine unterschiedlich zusammengesetzte Phytoplanktongemeinschaft vor. Die einzelnen Arten befinden sich zu einem Zeitpunkt der Beprobung nicht alle in derselben Wachstumsphase. Aus diesen Gründen können durchaus bestehende enge Beziehungen zwischen Kohlenhydraten und anderen mit der Phytoplanktonentwicklung gekoppelten Parametern nicht so deutlich werden, wie in Laborversuchen.

Ein Zusammenhang mit den während der Frühjahrsentwicklung an die analytischen Nachweisgrenzen sinkenden Konzentrationen anorganischer Nährstoffe und der Zunahme der Kohlenhydratkonzentration läßt sich an Hand der Jahresgänge beider Parameter an der Küstenstation Warnemünde deutlich erkennen (Abb. 29). Die Nitratgehalte zeigten insbesondere im April und Mai einen zu den Kohlenhydratkonzentrationen gegenläufigen Gang. Der Jahresgang der Ammoniumkonzentrationen wies im ersten Halbjahr einen ähnlichen Verlauf wie der der Nitratkonzentrationen auf. Im Gegensatz zum Nitrat traten im Juli erhöhte Konzentrationen auf.

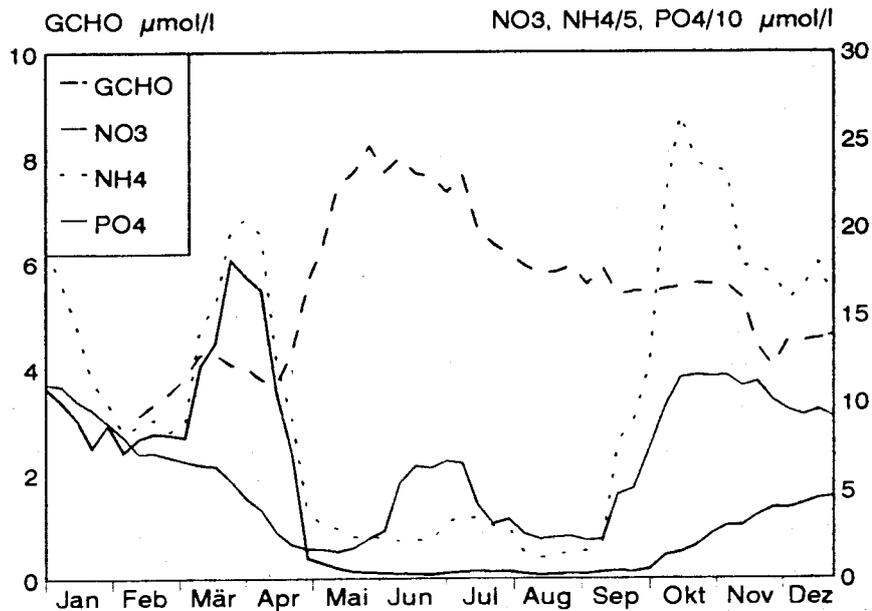


Abb. 29 : Geglätteter Jahresgang der Konzentrationen der Gesamtkohlenhydrate sowie anorganischer Nährstoffe an der Küstenstation Warnemünde im Jahre 1992

Die Phosphatkonzentrationen ließen nach stetiger Abnahme von Januar bis April ein deutliches Sommermaximum erkennen, wofür Sorptions/Desorptionsgleichgewichte an den Sedimenten (SCHLUNGBAUM 1982) verantwortlich sein dürften. Zu diesem Zeitpunkt setzte die Abnahme der Kohlenhydratkonzentrationen ein. Ab September stiegen die Phosphatkonzentrationen stark an und erreichten bereits Ende Oktober maximale Werte. Entsprechend dem Verlauf der biochemischen Remineralisierung, die beim Phosphat am schnellsten beendet ist, bei den Stickstoffverbindungen aber über mehrere Zwischenstufen verläuft, wurde das winterliche Maximum der Ammoniumkonzentrationen im Dezember erreicht. Nitrat als Endstufe der Nitrifikation wies über den Jahreswechsel hinaus weiter ansteigende Konzentrationen auf. Während die anorganischen Nährstoffe Produkte von Remineralisierungsprozessen darstellen, werden die Kohlenhydratbestandteile des organischen Materials als Substrat gleichzeitig aufgebraucht.

Gegenläufige jahreszeitliche Konzentrationsänderungen der gelösten und partikulären Kohlenhydrate und der Nährstoffe konnten in der Oberflächenschicht der Ostseestationen selbst bei nur fünfmaliger jährlicher Beprobung erfaßt werden (Abb. 30 und 31, KERSTAN 1994). So stiegen die Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate an der Station 271 bei stark absinkenden Nährstoffkonzentrationen von April bis Mai stark an. Bei den gelösten Kohlenhydraten konnte dieser Anstieg teilweise erst zum August beobachtet werden. Entsprechend der jahreszeitlichen Entwicklung trat im Herbst der umgekehrte Fall auf. So wurden im November 1992 bei gegenüber den Augustwerten

bereits beträchtlich angestiegenen Nitrat- und Phosphatgehalten deutlich verminderte Konzentrationen gelöster Kohlenhydrate und winterlich geringe Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate gemessen. Dagegen lagen im November 1993 den Augustwerten vergleichbare geringe Nitrat- und Phosphatgehalten und hohe Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate sowie relativ hohe Konzentrationen gelöster Kohlenhydrate vor. Solche Situationen konnten teilweise auch im 50 m-Meßhorizont der Station 271 festgestellt werden, während den starken Konzentrationsanstiegen der gelösten Gesamtkohlenhydrate im November 1992 und 1993 in 100 m Wassertiefe keine deutlichen Konzentrationsverringerungen von Nitrat oder Phosphat gegenüberstanden. In den bodennahen Wasserschichten der zentralen Ostsee wurden die Variationen sowohl der Konzentrationen der Nährstoffe als auch der Kohlenhydrate durch Einstrom salzreichen Wassers beeinflusst.

Aus den Korrelationskoeffizienten in den Tab. 17, 18 und 19 ergaben sich signifikante negative Korrelationen zwischen den Konzentrationen aller Kohlenhydratfraktionen und des Nitrates sowie, mit Ausnahme der TCHO-Konzentrationen an den Ostseestationen, des Phosphates. Diese Korrelationen werden vor allem über das Phytoplankton vermittelt. Zum Ammonium bestand eine losere Beziehung, die in der stärkeren Beeinflussung der Konzentrationen dieses Nährstoffes durch die Aktivität von Mikroorganismen begründet sein könnte. Die in Tab. 19 angegebenen Korrelationskoeffizienten deuten auf engere Beziehungen zwischen den Konzentrationen der Gesamtkohlenhydrate und der anorganischen Stickstoffsalze an der Küstenstation als in der freien Ostsee hin. Für Phosphat trifft das Gegenteil zu. Das ist sicher mit der Beeinflussung des Phosphatgehaltes durch das Sediment an der Küstenstation zu erklären, der bei den tieferen Stationen in der Ostsee keine so große Rolle spielt, während die Unterschiede im Fall von Nitrat und Ammonium vor allem in der engeren Meßfrequenz an der Küstenstation Warnemünde begründet sein dürften.

In der Oberflächenschicht der Ostseestationen waren die Konzentrationen der partikulären Kohlenhydrate enger als die der gelösten Kohlenhydratfraktionen zu den Nährstoffgehalten korreliert (Tab. 18). Die Ursache dafür ist wahrscheinlich zeitlichen Verschiebung des Auf- und Abbaus der einzelnen Kohlenhydratfraktionen zu suchen. Während der Frühjahrsentwicklung erfolgt parallel zu den deutlich absinkenden Nährstoffkonzentrationen ein starker Aufbau von partikulären Kohlenhydraten.

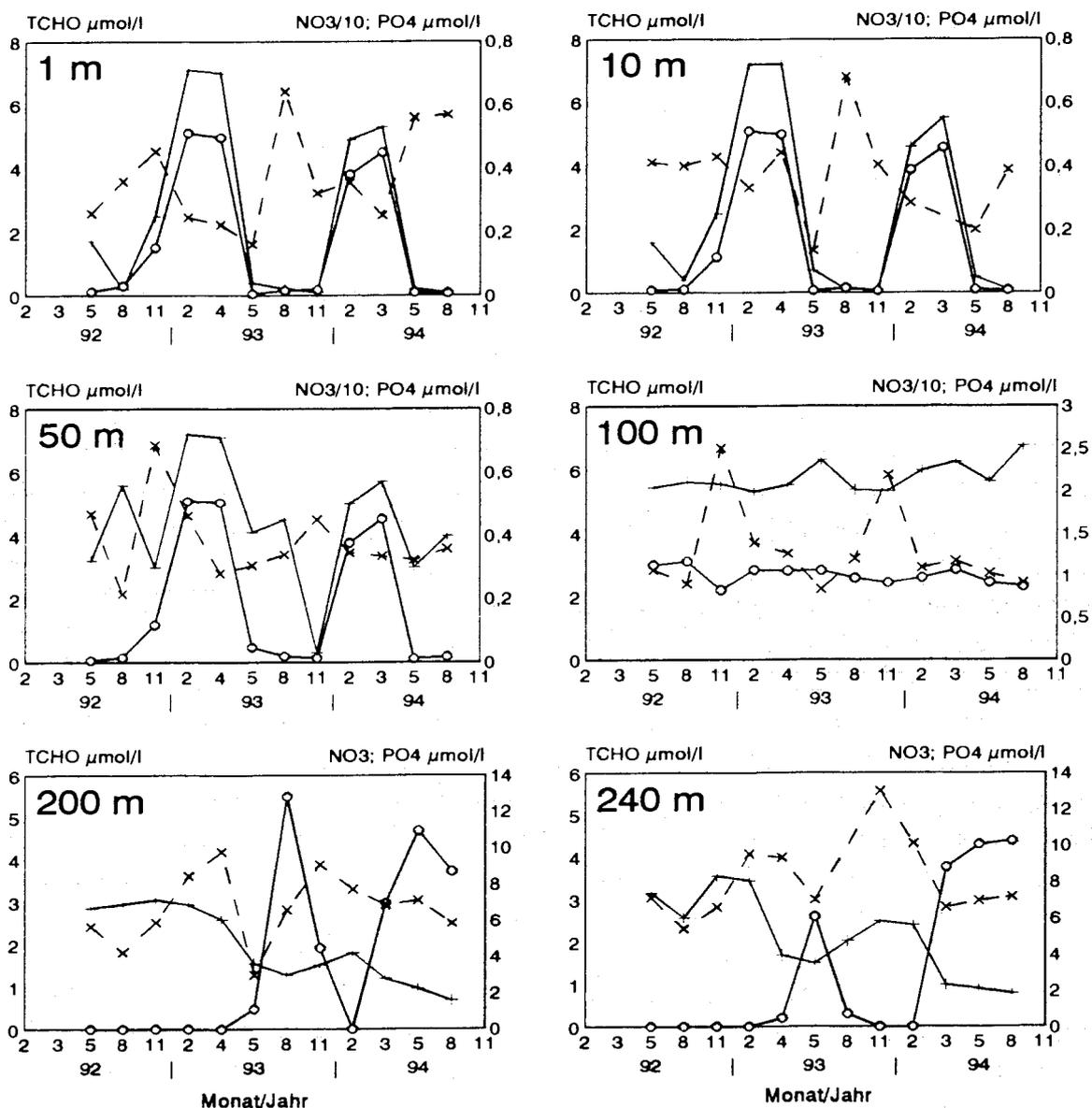


Abb. 30: Veränderungen der Konzentrationen gelöster Gesamtkohlenhydrate sowie der Nitrat- und Phosphatgehalte in verschiedenen Wassertiefen der Station 271
(* TCHO, o NO₃, + PO₄)

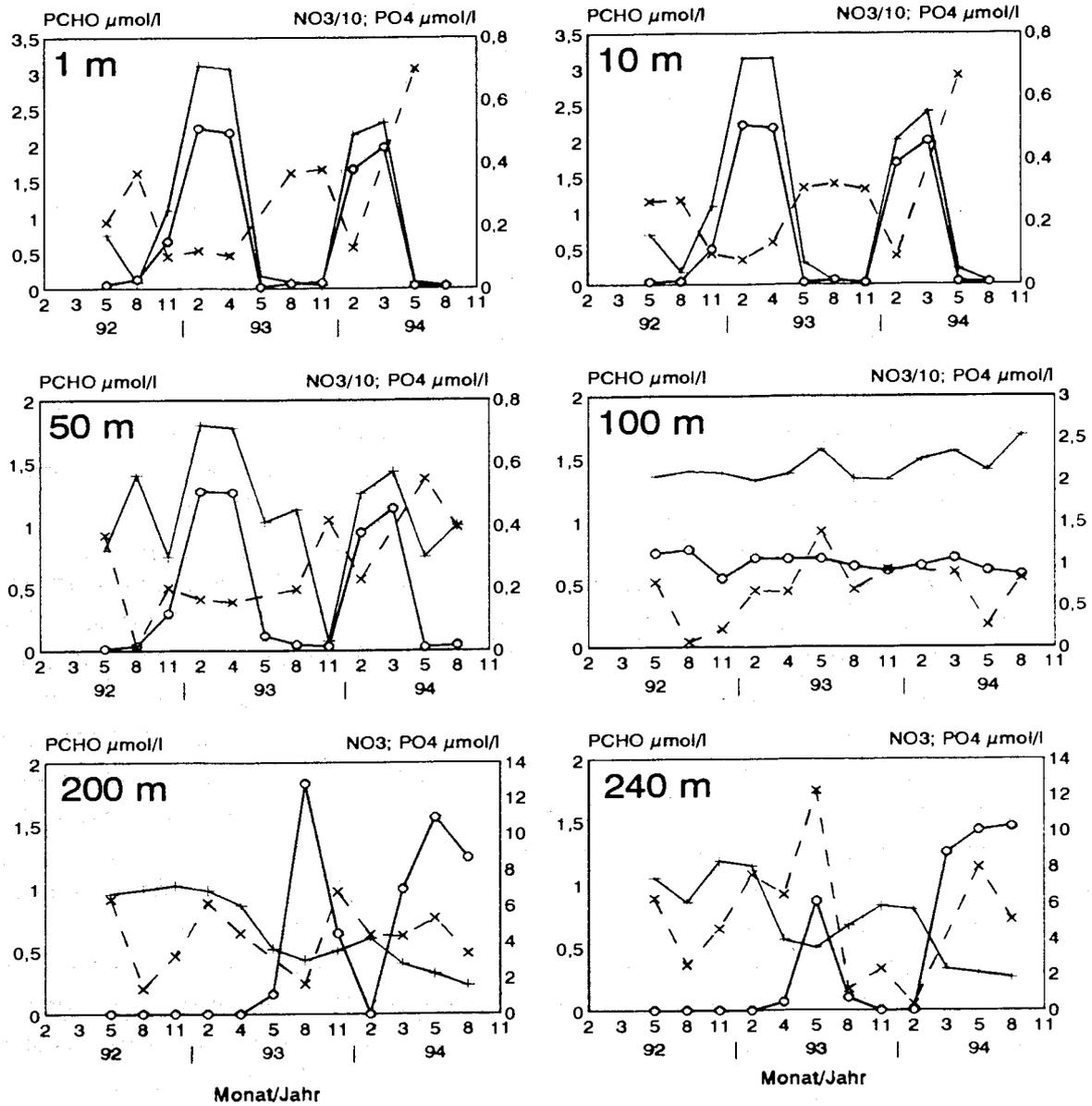


Abb. 31: Veränderungen der Konzentrationen partikulärer Gesamtkohlenhydrate sowie der Nitrat- und Phosphatgehalte in verschiedenen Wassertiefen der Station 271

(* PCHO, \diamond NO₃, - PO₄)

Die Konzentrationen gelöster Kohlenhydrate nehmen im Jahresverlauf bei relativ gleichbleibend geringen Nährstoffgehalten weiter zu und weisen auch zum Ende des Jahres noch hohe Werte auf, wenn im Verlauf der Remineralisierung gleichzeitig mit dem Verbrauch partikulärer Kohlenhydrate Nährstoffe wieder freigesetzt werden. Die Korrelationskoeffizienten weisen im Gegensatz zur Betrachtung der gesamten Wassersäule höhere Absolutwerte für die Beziehung zum Phosphat als zum Nitrat auf. Die Beziehungen waren in 10 m Wassertiefe enger als im 1 m-Meßhorizont. Für die Konzentrationen aller Kohlenhydratfraktionen wurden nur lose Korrelationen zu den Ammoniumgehalten festgestellt. Auffällig sind die positiven Korrelationskoeffizienten zwischen den MCHO-Konzentrationen und den Phosphat- bzw. Ammoniumgehalten in 1 m-Meßhorizont, wofür keine Erklärung gefunden werden konnte.

5.4.2 Produktionsbiologische Meßgrößen

Aus den Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit ergaben sich Hinweise auf unterschiedlich enge Beziehungen zwischen den Konzentrationen verschiedener Kohlenhydratfraktionen und biologischen Meßgrößen (Tab. 17, 18 und 19).

Die Jahrgänge der Primärproduktionsraten und der Chlorophyllkonzentrationen an der Küstenstation Warnemünde (Abb. 32) wiesen starke Anstiege zum Zeitpunkt der Frühjahrsblüte (März/April) auf. Die höchsten Werte beider Parameter wurden früher als die maximalen Gesamtkohlenhydratkonzentrationen erreicht. Dieser Verlauf steht in Übereinstimmung mit der von CLAUS (1988) auf Grund von Laborexperimenten getroffenen Feststellung, daß in der stationären Wachstumsphase mehr Kohlenhydrate exsudiert werden, als in der exponentiellen Wachstumsphase. Während die Primärproduktionsraten und Chlorophyllkonzentrationen ab Ende Mai deutlich absanken, blieben die Gesamtkohlenhydratkonzentrationen bis Mitte Juli etwa auf gleichbleibendem Niveau. Daraus ergibt sich, daß ein wesentlicher Teil der Kohlenhydrate nicht sofort verbraucht wurde. Im Juli stiegen die Primärproduktionsraten und die Chlorophyllkonzentrationen wieder an, wobei die Primärproduktionsraten Ende August höhere Werte als im Frühjahr erreichten. Anschließend gingen die Werte beider Parameter bis Oktober stark zurück, während die Gesamtkohlenhydratkonzentrationen bereits ab Anfang Juli stetig abfielen. Als Ursache dafür werden intensive Abbauprozesse vermutet.

Die Unterschiede der Jahrgänge der Konzentrationen der Gesamtkohlenhydrate und des Chlorophylls sowie der Primärproduktionsraten werden auch durch die Werte der Korrelationskoeffizienten in Tab. 19 wiedergespiegelt, die keine signifikanten Beziehungen zwischen den betrachteten Meßgrößen erkennen lassen.

Die jahreszeitlichen Veränderungen der Kohlenhydrat- und Chlorophyllkonzentrationen sowie der Primärproduktionsraten in der Oberflächenschicht der Ostseestationen geben keinen einheitlichen Zusammenhang zwischen den einzelnen Meßgrößen wieder. An Hand der graphischen Darstellungen (Abb. 33 und 34) kann jedoch festgestellt werden, daß während oder nach hoher biologischer Aktivität auch erhöhte Kohlenhydratkonzentrationen vorlagen.

Die statistische Betrachtung ergab, daß die Konzentrationen der partikulären Kohlenhydratfraktionen und des Chlorophylls der Ostseestationen positiv signifikant miteinander korreliert waren (Tab. 17 und 18). Im 1 m-Meßhorizont wurden höhere Korrelationskoeffizienten ermittelt als in 10 m Wassertiefe.

COMPIANO et al. (1993) berichteten ebenfalls über enge Beziehungen zwischen den Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate und des Chlorophylls in Brackwasser, nicht jedoch in eigentlichem Seewasser. In der Kieler Bucht wurden darüber hinaus unterschiedliche Beziehungen zwischen einzelnen Fraktionen partikulärer Kohlenhydrate und des Phytoplanktonkohlenstoffs beobachtet (SMETACEK und HENRIKSON 1979). Während der prozentuale Anteil der partikulären Gesamtkohlenhydrate am POC positiv signifikant mit dem prozentualen Anteil des Dinoflagellatenkohlenstoffs am POC korreliert war, bestand zum prozentualen Anteil des Diatomeenkohlenstoffs am POC eine negative signifikante Korrelation. Der prozentuale Anteil der wasserextrahierbaren partikulären Kohlenhydrate am POC zeigte eine negative signifikante Korrelation zum prozentualen Anteil des Dinoflagellatenkohlenstoffs am POC. Die Autoren führten diese Resultate mehr auf den physiologischen Zustand des Phytoplanktons, als auf dessen Artenspektrum zurück. Der Kohlenhydratgehalt der Diatomeen varriert nach ihren Auffassungen besonders stark. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß hohe Anteile partikulärer Kohlenhydrate am Diatomeenkohlenstoff blütenbedingt sind, und im weiteren Verlauf von dieser Algengruppe besonders viele Kohlenhydrate durch Exsudation ins Meerwasser abgegeben werden.

Die Konzentrationen der partikulären Kohlenhydrate werden ebenso wie die Chlorophyllkonzentrationen maßgeblich durch die Menge der vorhandenen Biomasse bestimmt. Im Gegensatz dazu ist für die Konzentrationen der gelösten Kohlenhydrate auch der Zustand der Phytoplanktongemeinschaft wesentlich. Für sie gibt es an Hand der Korrelationskoeffizienten in den Tab. 17 und 18 keinen Hinweis auf eine enge Beziehung zu den Chlorophyllkonzentrationen.

WALSH (1966) beobachtete bei der Aufnahme eines Jahresganges mit wöchentlicher Beprobung jedoch eine inverse Korrelation zwischen den Konzentrationen gelöster Kohlenhydrate und des Chlorophylls. SENIOR (1986) stellte ferner in der produktiven Jahreszeit in einem Ästuar eine positive signifikante Korrelation zwischen den Konzentrationen gelöster Gesamtkohlenhydrate und der Phaeopigmente fest.

An dieser Stelle wird die unterschiedliche Stellung der gelösten und partikulären Kohlenhydrate in den Stoffkreisläufen und die sich daraus ergebende Notwendigkeit der Messung verschiedener Kohlenhydratfraktionen deutlich. Der Wert des in Tab. 19 angegebenen Korrelationskoeffizienten zwischen den Konzentrationen der Gesamtkohlenhydrate der Küstenstation Warnemünde und des Chlorophylls liegt zwischen denen, die sich aus den Messungen der gelösten bzw. partikulären Kohlenhydratfraktionen und des Chlorophylls der Ostseeproben ergaben. Bei der Untersuchung lediglich der Gesamtkohlenhydrate ohne Trennung in gelöste und partikuläre Anteile können die unterschiedliche Zusammenhänge der einzelnen Fraktionen nicht erfaßt werden.

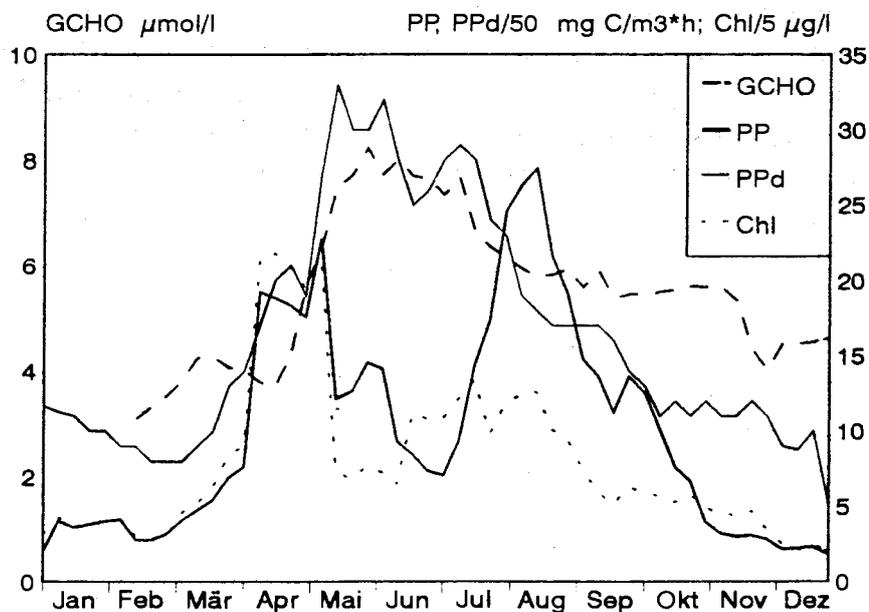


Abb. 32: Geglätteter Jahresgang der Konzentrationen der Gesamtkohlenhydrate sowie produktionsbiologischer Meßgrößen an der Küstenstation Warnemünde im Jahre 1992

Die Konzentrationen aller Kohlenhydratfraktionen waren an den Ostseestationen mit Ausnahme der gelösten bzw. partikulären Gesamtkohlenhydrate in 10 m Wassertiefe positiv signifikant mit den Primärproduktionsraten korreliert (Tab. 17 und 18). Für die labileren Fraktionen (MCHO und PCHO(H₂O)) wurden in 10 m Wassertiefe höhere Korrelationskoeffizienten festgestellt als im 1 m-Meßhorizont. Im Fall der gelösten bzw. partikulären Gesamtkohlenhydrate lagen dagegen in 10 m Wassertiefe losere Korrelationen vor. In Übereinstimmung mit der in der vorliegenden Arbeit beobachteten generell positiven Beziehung fand IRMISCH (1984) bei Untersuchungen in verschiedenen Seegebieten der Ostsee eine positive signifikante Korrelation zwischen den Konzentrationen gelöster Kohlenhydrate und den Primärproduktionsraten. In einem Behälterexperiment konnte er diese Beziehung auch nach Nährstoffzusatz beobachten. Bei anderen Versuchen war das nicht der Fall. Dort überwog der Abbau der Kohlenhydrate.

Die Konzentrationen der einzelnen Kohlenhydratfraktionen ergeben sich immer im Ergebnis einer Vielzahl parallel verlaufender Prozesse. Im Sommer sind Lysisprodukte die Hauptquelle gelöster Kohlenhydrate (IRMISCH 1987). Das Ausmaß der Zellysis wird durch keinen der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Parameter erfaßt und stellt somit einen wesentlichen Unsicherheitsfaktor bei der Betrachtung der Beziehungen verschiedener Kohlenhydratfraktionen zu anderen Ökosystemparametern dar. Weiterhin sind Abbauvorgänge zu betrachten, die hinsichtlich der Kohlenhydrate dem Aufbau von Biomasse, der Freisetzung organischer Substanz sowie allochthonen Quellen entgegenwirken. Ihr Verhältnis ist entscheidend für die Höhe der Kohlenhydratkonzentrationen. Der Abbau gelöster organischer Stoffe erfolgt weitgehend durch Bakterien (SCHUBERT 1984). Das konnte durch Beobachtungen von MEYER-REIL et al. (1978) auch für Kohlenhydrate nachgewiesen werden. Sie fanden in Küstengewässern zu verschiedenen Jahreszeiten eine positive signifikante Korrelation zwischen den Konzentrationen gelöster Glucose und der Bakterienzahl. Bei Aufnahme eines Tagesganges in der Ostsee stellten MEYER-REIL et al. (1979) demgegenüber negative Beziehungen der Bakterienzahl und der Bakterienbiomasse zu den turnover-Raten gelöster Glucose und Fructose. Um das partikuläre Material besteht dagegen eine Konkurrenz zwischen Bakterien und Meerestieren.

Der Jahresgang der Raten der CO₂-Dunkelfixierung an der Küstenstation Warnemünde zeigt eine hohe Übereinstimmung mit dem Verlauf der Kohlenhydratkonzentrationen (Abb. 32 und Tab. 19). Deren jahreszeitliche Variationen an den Ostseestationen ergeben ein differenziertes Bild (Abb. 33 und 34). Das trifft ebenso für die Raten der Thymidininkorporation zu. Innerhalb der Oberflächenschicht fallen die beträchtlichen Unterschiede der Korrelationskoeffizienten zwischen den Kohlenhydratkonzentrationen und den Raten der CO₂-Dunkelfixierung bzw. Thymidininkorporation auf, deren Ursachen im einzelnen nicht bekannt sind. Die Zahlenwerte in den Tab. 17 und 18 weisen, mit einer Ausnahme im Fall der gelösten Monosaccharide in 10 m Wassertiefe,

darauf hin, daß eine engere Beziehung der gelösten bzw. partiuklären Gesamtkohlenhydrate als der jeweils labileren Kohlenhydratfraktionen (MCHO und PCHO(H₂O)) zu den betrachteten mikrobiologischen Meßgrößen bestand.

Eine Ursache dafür könnte in ihrem schnellen Verbrauch durch Mikroorganismen liegen. Dadurch bleiben die Konzentrationen dieser Kohlenhydratfraktionen gering, während die stabileren Anteile angereichert werden und so in größeren Mengen zur Verfügung stehen. Die im Meerwasser gemessenen Enzymaktivitäten sollten prinzipiell ausreichen, einfache Polysaccharide schnell aufzuspalten (LOCHTE, pers. Mitt.). Das Vorliegen beträchtlicher TCHO-Konzentrationen über längere Zeiträume im Anschluß an starke Phytoplanktonentwicklung beweist jedoch, daß diese Fraktion auch kompliziertere Strukturen beinhaltet. Darauf weisen auch Untersuchungsergebnisse von OSTERROTH et al. (1985) hin. Sie maßen in der Kieler Bucht im Januar und März höhere Konzentrationen gelöster Monosaccharide als im Juni und September. Als Ursache sahen sie einerseits die schnellere Aufnahme der Monosaccharide während der Periode hoher mikrobiologischer Aktivität im Sommer, bedingt durch hohe Temperaturen an. Andererseits erfolgt in dieser Jahreszeit der Abbau polymerer Verbindungen langsamer als ihre Akkumulation bei intensiver Primärproduktion als Konsequenz hoher Globalstrahlung. Insofern hat die Aussage von SENIOR und CHEVOLOT (1991), daß gelöste Monosaccharide und gelöste Gesamtkohlenhydrate denselben Parameter erfassen, nur begrenzte Gültigkeit. Die gelösten Polysaccharide bilden als Teil des nicht so schnell abbaubaren DOC, ebenso wie die gegenüber ihrer Bildung zeitlich verzögerte Freisetzung organischer Substanzen, einen Puffer zwischen Algen und Bakterien und dienen möglicherweise als Energie- und Substratquelle für Bakterien (JOST 1983). Diese Vermutung wird auch durch die Ergebnisse von Untersuchungen in der Oderbucht sowie in der östlichen Gotlandsee gestützt, wonach organische Substanzen insgesamt nicht als limitierend für das bakterielle Wachstum anzusehen sind (BREUEL et al. 1994). Die teilweise gegensätzlich verlaufenden jahreszeitlichen Variationen der Konzentrationen beider Fraktionen gelöster Kohlenhydrate an den Ostseestationen könnten darüber hinaus durch die wechselnde Dominanz einzelner mikrobiologischer Prozesse verursacht worden sein. Steigt durch zunehmendes Kohlenhydratangebot die bakterielle Aktivität, könnte damit auch eine Intensivierung der exoenzymatischen Spaltung von Polysacchariden verbunden sein. Daraus könnte zeitweise in höherem Ausmaß die Bildung von Monosacchariden als deren Aufnahme durch Mikroorganismen resultieren (HOPPE 1989). Dafür spricht auch die Feststellung von GÖCKE et al. (1981), daß nicht die gesamte im Meerwasser frei gelöste Glucose für heterotrophe Mikroorganismen verfügbar ist. Ein wesentlicher Faktor für die Beeinflussung der bakteriellen Produktion, der innerhalb der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt werden konnte, ist jedoch auch in der Aktivität bakterivorer Organismen zu sehen. Die Regulation der Kohlenhydratkonzentrationen durch die kombinierten Aktivitäten einzelner Organismengruppen konnten BURNEY et al. (1981) nachweisen. Bei der Aufnahme von Tagesgängen in verschiedenen Meeren betrachteten diese Autoren die Abhängigkeit der

Konzentrationen gelöster und partikulärer Kohlenhydrate von den Zellzahlen einiger Organismengruppen, die Kohlenhydrate auf- bzw. abbauen. Sie stellten eine inverse Korrelation zwischen den Konzentrationen gelöster als auch partikuläre Kohlenhydrate und der Zellzahl des phototrophen Nanoplanktons fest, die sie vor allem mit Zellysis begründeten. Die Beziehung der gelösten Kohlenhydrate zum Bakterioplankton war teilweise negativ. Diesen Fall interpretierten die Autoren als Hinweis auf die Kontrolle der Kohlenhydratakkumulation im Seewasser durch das Bakterioplankton. Ist diese Beziehung dagegen negativ, so überwiegt die Produktion gelöster Kohlenhydrate. Die Konzentrationen sowohl der gelösten als auch der partikulären Kohlenhydrate stellte darüber hinaus eine signifikante multiple lineare Funktion der Zellzahlen des Nano- und Bakterioplanktons dar. Die individuellen Effekte einer Gruppe werden oft durch die anderen Gruppen überdeckt, so daß dann keine straffen Beziehungen zu den einzelnen Kohlenhydratfraktionen deutlich werden (BURNEY et al. 1981).

Die Komplexität der Beziehungen der Kohlenhydratkonzentrationen zu biologischen Prozessen soll am Beispiel der Station 271 erläutert werden (Abb. 33 und 34).

Dort wurden im Mai 1992 für diese Jahreszeit ungewöhnlich hohe Primärproduktionsraten ermittelt. Gleichzeitig wurden auch höhere Konzentrationen des Chlorophylls und der gelösten Kohlenhydrate als in den Jahren 1993 und 1994 zu dieser Jahreszeit gemessen. Die partikulären Kohlenhydrate wiesen jedoch zu diesem Zeitpunkt keine besonders hohen Konzentrationen auf. Im August und November des Jahres 1992 ergaben die Messungen der Primärproduktion deutlich geringere Werte als im Mai. Das trifft auch für die Chlorophyllkonzentrationen zu, die aber abweichend von den Primärproduktionsraten im August geringer waren als im November. Die im August gemessenen hohen Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate könnten daher zu einem großen Anteil in Form von gealtertem Phytoplankton vorgelegen haben. Im November waren ihre Konzentrationen bereits wieder auf geringere Werte als im Mai abgesunken. Abweichend davon wurden im August sehr geringe MCHO-Konzentrationen, im November wiederum die höchsten Konzentrationen beider Fraktionen gelöster Kohlenhydrate des Jahres gemessen (außer MCHO in 10 m Wassertiefe). Die Variationen der Konzentrationen der gelösten Kohlenhydrate können nur durch mikrobiologische Prozesse erklärt werden. Für die Thymidininkorporation wurde im August 1992 ein sehr hoher Wert ermittelt. Damit könnte die Aufnahme von Monosacchariden verbunden gewesen sein, so daß nur geringe MCHO-Konzentrationen gemessen werden konnten. Die partikulären Kohlenhydrate könnten in der Periode hoher mikrobieller Aktivität ein Substrat für enzymatische Prozesse dargestellt haben. In deren Ergebnis sowie durch verstärkte Autolyse von Phytoplanktonzellen ergaben sich im November des Jahres 1992 geringere Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate und höhere Konzentrationen der gelösten Kohlenhydrate als im August.

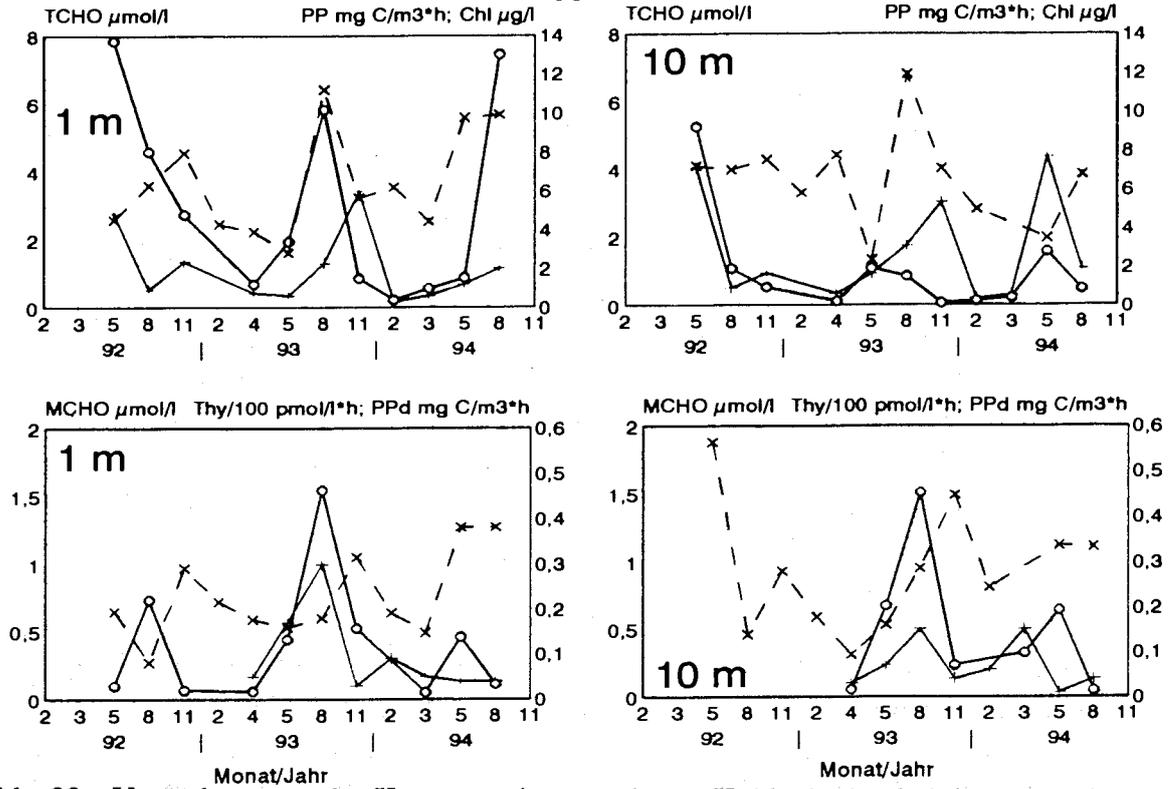


Abb. 33: Veränderungen der Konzentrationen gelöster Kohlenhydratfraktionen sowie ausgewählter biologischer Parameter in der Oberflächenschicht der Station 271 (oben: * TCHO, ◊ PP, + Chl; unten: * MCHO, ◊ Thy, + PPd)

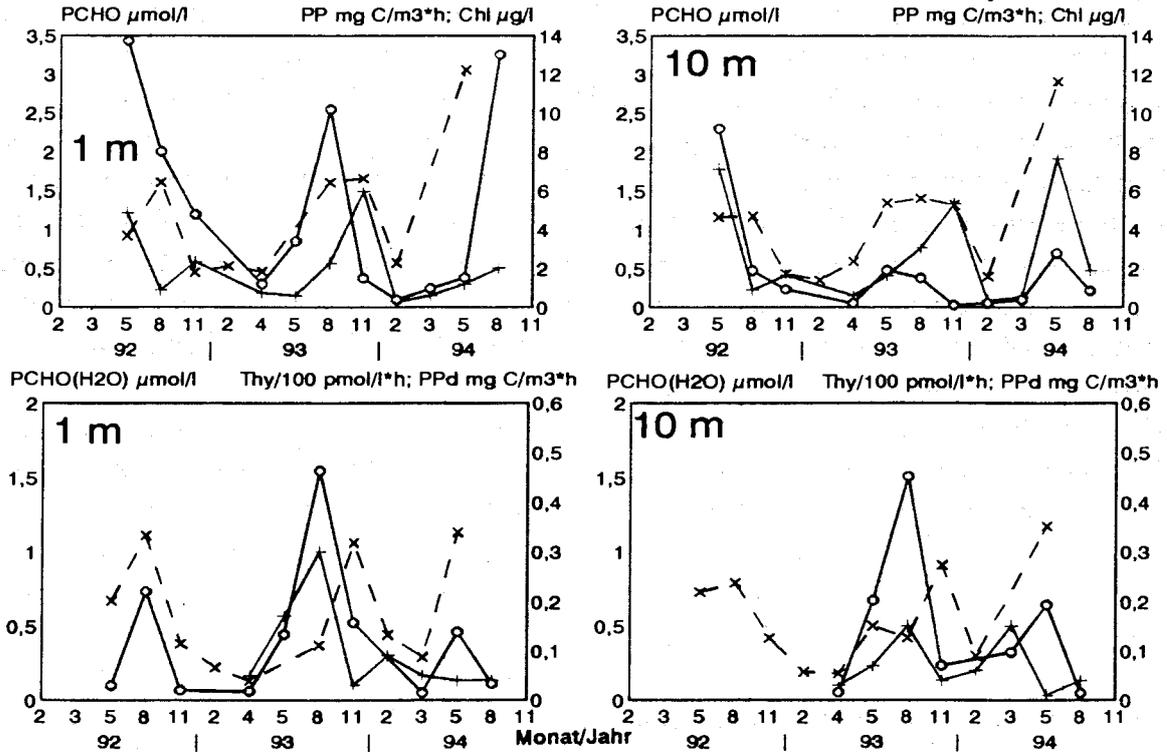


Abb. 34: Veränderungen der Konzentrationen partikulärer Kohlenhydratfraktionen sowie ausgewählter biologischer Parameter in der Oberflächenschicht der Station 271 (oben: * TCHO, ◊ PP, + Chl; unten: * MCHO, ◊ Thy, + PPd)

Im Jahr 1993 hatte sich in der östlichen Gotlandsee eine Herbstblüte entwickelt. Im Unterschied zum Vorjahr wurden daher im November neben hohen Konzentrationen gelöster Kohlenhydrate auch hohe Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate gemessen. Für die bakterielle Aktivität, die durch die Thymidininkorporation charakterisiert wird, wurden trotz nur geringfügig höherer Temperatur gegenüber 1992 deutlich höhere Raten ermittelt. Diese Tatsache steht sicher mit dem Angebot organischen Materials in Verbindung, obgleich die Intensität der CO₂-Dunkelfixierung gering war. Sowohl 1992 als auch 1993 wurden im November deutlich höhere MCHO-Konzentrationen gemessen als bei den höchsten Raten der Thymidininkorporation bzw. der CO₂-Dunkelfixierung im August. Sie könnten Produkte von Hydrolyse- und Lysisvorgängen darstellen, die nur langsam von den relativ inaktiven Bakterien und anderen heterotrophen lebenden Organismen aufgenommen werden konnten.

Im Untersuchungszeitraum variierten die Raten der Primärproduktion, Thymidininkorporation sowie CO₂-Dunkelfixierung zwischen den einzelnen Meßterminen und Stationen mit sehr viel größeren Amplituden als die Kohlenhydratkonzentrationen. Hohe Primärproduktionsraten wurden jedoch meist gleichzeitig mit ebenfalls hohen Raten der CO₂-Dunkelfixierung sowie der Thymidininkorporation gemessen, was eine enge Verknüpfung dieser Prozesse verdeutlicht, die stofflich durch die Kohlenhydrate gegeben war. Damit wurde die hohe Produktion von Kohlenhydraten durch deren gesteigerte Konsumtion ausgeglichen.

Die in natürlichen Gewässern allgemein relativ gleichbleibenden DOC-Konzentrationen und geringen Konzentrationen deren labiler Bestandteile haben darin ihre Ursache (SONDERGAARD und BORCH 1992). Auf eine direkte Kopplung mikrobieller Prozesse an die Phytoplanktonentwicklung wiesen auch andere Autoren hin (LARSSON und HAGSTRÖM 1979; BURNEY et al. 1981; HOPPE 1989). Darüber hinaus sind die hohen turnover-Raten von Glucose ein Indiz für die enge Verflechtung zwischen Bereitstellung und Abbau labiler Stoffe (LIBES 1992). Ein rascher turnover der organischen Substanz bedeutet im Ergebnis auch eine Steigerung der Produktivität beim Phytoplankton (EPPLEY 1972) und damit des Aufbaus von Kohlenhydraten. Dieser Zusammenhang stellt eine Erklärung für die allgemein höheren Kohlenhydratkonzentrationen in der produktiven Jahreszeit und in den Seegebieten höherer Produktion dar (siehe Abschnitt 5.2.3).

5.4.3 Hydrographische Parameter

Der Salzgehalt wird weder durch biologische Prozesse beeinflusst, noch sind bei seinen relativ geringen Veränderungen in der Oberflächenschicht der Ostseestationen (Tab. 5 bis 7, mit Ausnahme der Station 12 bei Salzwassereinstrom), wesentliche Einflüsse auf deren Ablauf zu erwarten. Am Verlauf der Jahregänge an der Küstenstation

Warnemünde läßt sich keine enge Beziehung zwischen der Kohlenhydratkonzentration und dem Salzgehalt erkennen (Abb. 35 und Tab. 19).

Für die Ostseeproben wurden bei Betrachtung aller Meßwerte der gesamten Wassersäule zwischen dem Salzgehalt und den Konzentrationen der einzelnen Kohlenhydratfraktionen negative Korrelationen ermittelt, die im Fall der gelösten und partikulären Gesamtkohlenhydrate signifikant waren (Tab. 17). Für beide Fraktionen gelöster Kohlenhydrate weisen die Werte in Tab. 18 auf nur lose Beziehungen zum Salzgehalt in der Oberflächenschicht hin. Das trifft auch für die PCHO(H₂O)- und PCHO-Konzentrationen im 1 m-Meßhorizont zu, während für die Meßwerte aus 10 m Wassertiefe negative Korrelationskoeffizienten mit relativ hohen Absolutwerten erhalten wurden. Entlang eines Schnittes durch die Ostsee von Nordost nach Südwest wurde von WEDBORG et al. (1994) ebenfalls eine enge negative Beziehung der TOC-Konzentrationen zum Salzgehalt gefunden. Daher wurden in Tab. 20 die Korrelationskoeffizienten zwischen dem Salzgehalt und den Konzentrationen beider Fraktionen gelöster Kohlenhydrate sowie des DOC aller Meßpunkte, an denen DOC gemessen wurde, angegeben. Die Abstufung dieser Werte sowie die oben erwähnten Beziehungen unterstreichen, daß der organische Kohlenstoff insgesamt weniger mit biologischer Aktivität korreliert als seine Kohlenhydratanteile. Von den gelösten Fraktionen unterliegen die Monosaccharide den größten Veränderungen.

Unterschiedliche Beziehungen zwischen den Konzentrationen verschiedener Kohlenhydratfraktionen bzw. des DOC und dem Salzgehalt wurden auch bei Vermischung verschiedener Wasserkörper beobachtet. ZHANG und HAAKE (1990) schrieben dem DOC während eines Tidenzyklusses in der Elbemündung generell konservativen Charakter zu, stellten aber nichtkonservatives Verhalten gelöster sowie partikulärer Kohlenhydrate fest. In einem Ästuar konnten SENIOR und CHEVOLOT (1991) im Herbst, Winter und zeitigem Frühjahr konservatives Verhalten der gelösten Gesamtkohlenhydrate feststellen. Darüber hinaus bestand zu allen Jahreszeiten eine negative signifikante Korrelation zwischen den Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate und der Chloridionen.

Dafür sind wahrscheinlich Ausflockung organischer Substanz verantwortlich. In der produktiven Jahreszeit bestimmten jedoch biologische Prozesse die Kohlenhydratkonzentrationen (SENIOR 1986). Im Untersuchungsgebiet der vorliegenden Arbeit hatten die demgegenüber relativ geringen Salzgehaltsänderungen sicherlich einen unbedeutenderen Einfluß auf die Kohlenhydratkonzentrationen als biologische Prozesse.

Mit Ausnahme der partikulären Kohlenhydrate in 10 m Wassertiefe der Ostseeproben, waren die Konzentrationen aller Kohlenhydratfraktionen im Untersuchungszeitraum positiv signifikant mit der Temperatur korreliert (Tab. 17, 18 und 19).

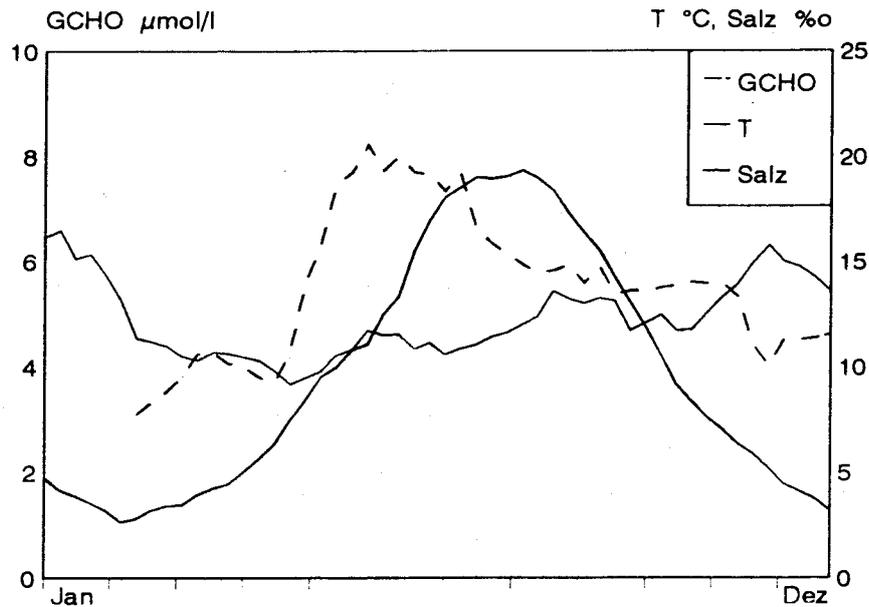


Abb. 35: Geglätteter Jahresgang der Konzentrationen der Gesamtkohlenhydrate, der Temperatur und des Salzgehaltes an der Küstenstation Warnemünde im Jahre 1992

Tab. 20: Korrelationskoeffizienten zwischen den Konzentrationen verschiedener Kohlenhydratfraktionen, des DOC bzw. POC und dem Salzgehalt ausgewählter Proben der Ostseestationen von März bis August des Jahres 1994 (* signifikant bei < 5 % Irrtumswahrscheinlichkeit)

03/94 - 08/94	S PSU	n
MCHO	-0,26	32
TCHO	-0,51 *	32
DOC	-0,69 *	32
P(H ₂ O)	-0,27	26
PCHO	-0,28	26
POC	-0,40 *	26

Diese Tatsache stellt sicher keine direkte, sondern eine über verschiedene biologische und hydrographische Prozesse vermittelte Beziehung dar. An der Küstenstation Warnemünde stieg die Temperatur zum Sommer gleichförmig an und fiel anschließend ohne weitere Variationen ab (Abb. 35). Das sommerliche Temperaturmaximum wurde im August, und damit später als die höchsten Kohlenhydratkonzentrationen erreicht. In der Oberflächenschicht der Ostseestationen wurden dagegen maximale Kohlenhydratkonzentrationen entweder im Juli/August gleichzeitig mit den höchsten Temperaturen, oft aber erst im Oktober/November gemessen (Abb. 36 und 37). Eine Ursache für diesen Gegensatz liegt sicherlich in dem relativ großen zeitlichen Abstand der Messungen an den Ostseestationen zwischen Mai und Juli/August, die eine Erfassung von möglichen Kohlenhydratmaxima im Frühsommer unmöglich macht. Die hohen Kohlenhydratkonzentrationen bei bereits abgesunkenen Temperaturen im Herbst können im Zusammenhang mit einem späteren Aufbau von Biomasse als an der Küstenstation Warnemünde im Jahr 1992 erklärt werden.

Die Primärproduktion als kohlenhydrataufbauender Prozeß ist, neben dem Vorliegen anorganischer Nährstoffe, stärker vom Lichtangebot als von der Temperatur abhängig. Die maximalen Primärproduktionsraten werden daher nicht unbedingt bei den höchsten Temperaturen gemessen. Allerdings wird die Exsudation von Kohlenhydraten durch Temperaturerhöhung verstärkt (CLAUS 1986). Mikrobielle Abbauprozesse wiederum werden ganz wesentlich durch die Temperatur gesteuert. Die Jahresgänge extrazellulärer Enzymaktivitäten belegen deren Abhängigkeit von der Wassertemperatur, darüber hinaus aber auch vom Auftreten von Phytoplanktonblüten (HOPPE 1989). Das Wechselspiel kohlenhydrataufbauender und -abbauender Prozesse in Abhängigkeit von der Temperatur kontrolliert die Höhe der Kohlenhydratkonzentrationen.

Eine wesentliche Ursache der positiven Korrelationen zwischen der Temperatur und den Kohlenhydratkonzentrationen bei Betrachtung der gesamten Wassersäule ergibt sich aus deren sommerlicher Schichtung. Vor allem in der erwärmten Oberflächenschicht erfolgt der Aufbau von Kohlenhydraten, von denen nur ein Teil in die tieferen und kälteren Wasserschichten gelangt. Während die Konzentrationen beider Fraktionen gelöster Kohlenhydrate in der Oberflächenschicht signifikant positiv mit der Temperatur korreliert waren, konnten für die Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate im 1 m-Meßhorizont nur geringe positive, in 10 m Wassertiefe negative Korrelationskoeffizienten ermittelt werden (Tab. 18). Diese Beziehungen können mit der jahreszeitlichen Phytoplanktonentwicklung begründet werden. Während der Frühjahrsblüte erfolgt bei noch relativ niedrigen Temperaturen ein intensiver Aufbau von partikulären Kohlenhydraten. Die höchsten Konzentrationen gelöster Kohlenhydrate wurden dagegen erst später im Jahr bei höheren Temperaturen als Ergebnis verstärkter Zellysis gemessen.

wurden dagegen erst später im Jahr bei höheren Temperaturen als Ergebnis verstärkter Zellysis gemessen.

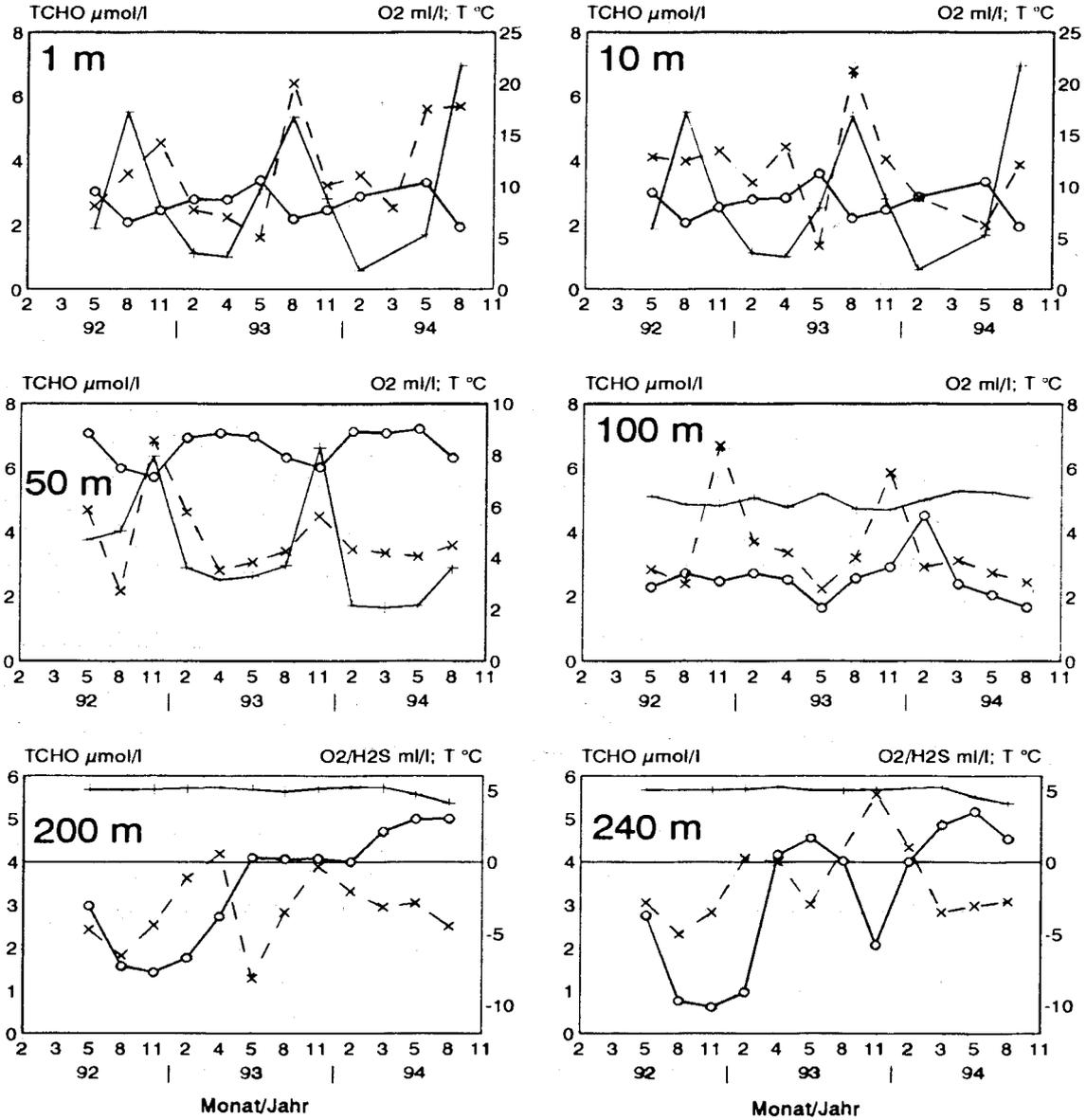


Abb. 36: Veränderungen der Konzentrationen gelöster Gesamtkohlenhydrate, des Sauerstoffgehaltes und der Temperatur in verschiedenen Wassertiefen der Station 271 (* TCHO, o O₂, H₂S als negative O₂-Äquivalente, - T)

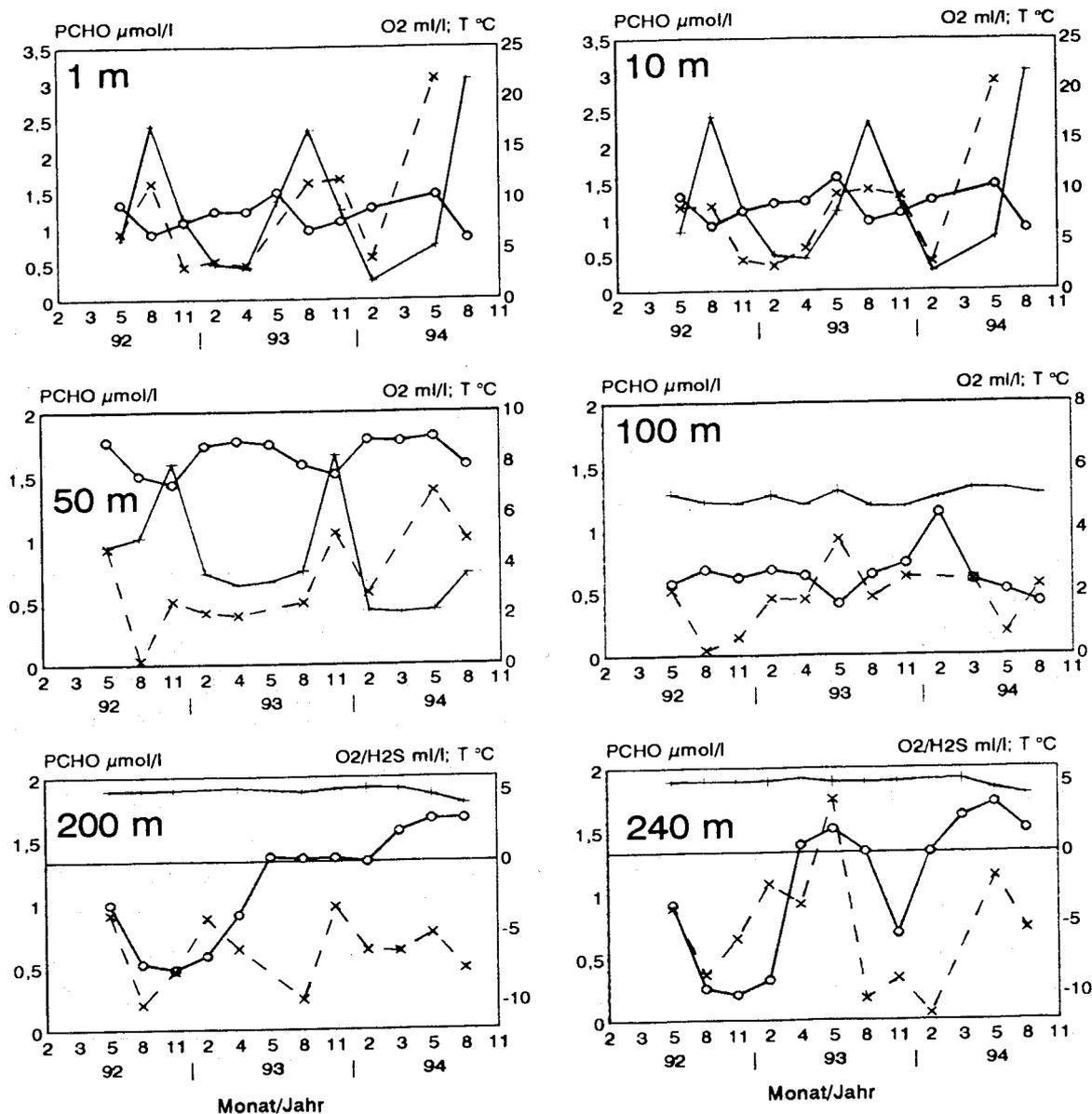


Abb. 37: Veränderungen der Konzentrationen partikulärer Gesamtkohlenhydrate, des Sauerstoffgehaltes und der Temperatur in verschiedenen Wassertiefen der Station 271
(+ PCHO, x O₂, H₂S als negative O₂-Äquivalente, + T)

In den Meßhorizonten zwischen 40 und 100 m waren die großen Veränderungen der Kohlenhydratkonzentrationen sowie der Temperatur vor allem im Auf- und Abbau der Temperatursprungschicht begründet (siehe Abschnitt 5.2.2).

In 200 und 240 m Wassertiefe traten nur geringe Temperaturschwankungen auf. Die Konzentrationen der gelösten und partikulären Kohlenhydrate variierten jedoch relativ stark. Sie wurden allerdings maßgeblich durch den Salzwassereinstrom in den Jahren 1993 und 1994 beeinflusst.

Wie aus den Abb. 36 und 37 hervorgeht, wurde die Sauerstoffkonzentration in der Oberflächenschicht stark von der Wassertemperatur beeinflusst. Um den Temperatureffekt auszuschließen, wurden die statistischen Berechnungen um die Sauerstoffsättigung ergänzt. Sie stellt das Resultat des im Ergebnis der Primärproduktion gebildeten sowie bei Zehrungsprozessen verbrauchten Sauerstoffs dar. Aber auch der Austausch mit der Atmosphäre führt zu Änderungen des Sauerstoffgehaltes.

Zwischen den Konzentrationen partikulärer Kohlenhydrate und der Sauerstoffsättigung wurden positive Korrelationen festgestellt, die mit Ausnahme der wasserextrahierbaren partikulären Kohlenhydrate in der Oberflächenschicht der Ostseestationen signifikant sind (Tab. 17 und 18). Das steht in Übereinstimmung mit dem Aufbau von Phytoplanktonbiomasse durch den sauerstoffproduzierenden Prozeß der Primärproduktion. Für die gelösten Kohlenhydratfraktionen ergaben sich bei der Berechnung aus allen Meßwerten der Wassersäule nur lose positive, in der Oberflächenschicht sogar negative Beziehungen. Damit wird die wesentliche Beeinflussung der Konzentration gelöster Kohlenhydrate durch sauerstoffzehrende Prozesse verdeutlicht. In Tab. 21 sind die Korrelationskoeffizienten zwischen den Konzentrationen gelöster bzw. partikulärer Kohlenhydratfraktionen und der Sauerstoff- bzw. Schwefelwasserstoffkonzentrationen sowie dem Salzgehalt für das Tiefenwasser der Station 271 von Beginn der Wassererneuerung im April 1993 an bis zum August 1994 zusammengestellt.

Negative Korrelationen der TCHO-Konzentrationen zum Salzgehalt weisen auf geringere Konzentrationen dieser Kohlenhydratfraktion im erneuerten Wasserkörper, im Fall der Sauerstoff- bzw. Schwefelwasserstoffkonzentrationen darüber hinaus auf deren verstärkten Abbau hin. In Übereinstimmung damit stehen die hohen Sauerstoffzehrungswerte, die am 1. Juli 1993 im Tiefenwasser dieser Station gemessen wurden (NEHRING et al. 1994). Dagegen ergaben sich im Fall der gelösten Monosaccharide teilweise positive Korrelationskoeffizienten zu beiden hydrographischen Parametern, was für eine Zunahme der MCHO-Konzentration im salz- und sauerstoffreicheren Wasser spricht. Die Ursache dafür könnte in verstärktem Ausmaß von Hydrolyseprozessen von Polysacchariden liegen.

Tab. 21: Korrelationskoeffizienten zwischen den Konzentrationen gelöster bzw. partikulärer Kohlenhydratfraktionen und Sauerstoff- bzw. Schwefelwasserstoffkonzentrationen sowie dem Salzgehalt im Tiefenwasser der Station 271 von April 1993 bis August 1994
(* signifikant mit < 5 % Irrtumswahrscheinlichkeit)

Station 271 04 / 93 -08/94			n = 8		
Fraktion Tiefe	O ₂ /H ₂ S ml/l	S PSU	Fraktion Tiefe	O ₂ /H ₂ S ml/l	S PSU
MCHO 200 m	0,54	0,37	P(H ₂ O) 200 m	0,35	-0,03
240 m	0,09	-0,12	240 m	0,45	0,65 *
TCHO 200 m	-0,46	-0,26	PCHO 200 m	0,03	-0,03
240 m	- 0,95 *	- 0,69 *	240 m	0,52	0,47

GOCKE (1989) bestimmte im Gotlandtief lediglich direkt in der Chemokline stark erhöhte Aufnahmegeschwindigkeiten von Glucose und Raten der CO₂-Dunkelfixierung. Dafür dürfte eine Intensivierung dieser Prozesse trotz kurzfristiger Wechsel oxischer und anoxischer Bedingungen die Konzentrationen gelöster Monosaccharide nicht entscheidend beeinflusst haben. Die hohen Konzentrationen der partikulären Kohlenhydratfraktionen bei ansteigenden Sauerstoffkonzentrationen und Salzgehalt im Tiefenwasser der Station 271 könnten in der Produktion bakterieller Biomasse begründet sein. Das im Verlauf der Stagnation akkumulierte gelöste organische Material kann bei Sauerstoffzufuhr verstärkt aufgearbeitet werden. Darauf weisen die hohen Sauerstoffzehrungswerte (NEHRING et. al 1994) sowie die hohe mikrobielle Aktivität hin (JOST, pers. Mitt.). Es kann auf Grund der hier vorliegenden Werte jedoch nicht entschieden werden, in welchem Maße die durch Sauerstoffzufuhr stimulierten mikrobiologischen Prozesse oder der Wasseraustausch selbst zu einer Verringerung der Kohlenhydratkonzentrationen führte.

6 Literaturverzeichnis

- ANONYMUS (1986): Organikum. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften, 394.
- ALBER, M. & I. VALIELA (1994): Biochemical composition of organic aggregates produced from marine macrophyte-derived dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 39, 717 - 722.
- ANGYAL, S. J. (1989): Complexes of metal cations with carbohydrates in solution. In: TIPSON, R. S. & D. HORTON (eds.), *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry*, Vol. 47. San Diego: Academic Press, 1 - 43.
- AZAM, F.; FENCHEL, T.; FIELD, J. G.; GRAY, J. G.; Meyer-Reil, L. A. & F. THINGSTAD (1983): The ecological role of water-column microbes in the sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 10, 257 - 263.
- BAKER O. & M. E. HIMMEL (1986): Separation of sugar anomers by aqueous chromatography on calcium- and lead-form ion-exchange columns. *J. Chromatogr.* 357, 161 - 181.
- BECKER, H. (1991): Bilanzierung und Identifizierung von Nährstoffen und gelösten organischen Stickstoffverbindungen in der Grönlandsee. Bremen, Universität, Dissertation.
- BEN-BASSAT, A. A. & E. GRUSHKA (1991): High performance liquid chromatography of mono- and oligosaccharides. *J. Liq. Chromatogr.* 14, 1054 - 1111.
- BENNER, B.; PAKULSKI, J. D.; McCARTHY, M.; HEDGES, J. I. & P. G. HATCHER (1992): Bulk chemical characteristics of dissolved organic matter in the ocean. *Science* 255, 1561 - 1564.
- BIO-RAD (1991): HPLC columns, methods, and applications. Richmond: 1673 91-0294 0591, Firmenschrift.
- BÖLTER, M. (1981): DOC-turnover and microbial biomass production. *Kieler Meeresforsch., Sonderh.* 5, 304 - 310.
- BRATBAK, G. (1987): Carbon flow in an experimental microbial ecosystem. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 26, 267 - 276.
- BRETTAR, I. & G. RHEINHEIMER (1992): Influence of carbon availability on denitrification in the central Baltic Sea. *Limnol. Oceanogr.* 37, 1146 - 1163.

- BREUEL, G.; JOST, G.; KAISER, W.; POWILLEIT, F.; WASMUND, N. & B. v. BODUNGEN (1993): Biologisches Monitoring und Zustandseinschätzung der Ostsee im Jahre 1992. Im Auftrag des Umweltministeriums. Institut für Ostseeforschung Warnemünde.
- BREUEL, G.; JOST, G.; KAISER, W.; POWILLEIT, F.; WASMUND, N. & B. v. BODUNGEN (1994): Biologisches Monitoring und Zustandseinschätzung der Ostsee im Jahre 1993. Im Auftrag des Umweltministeriums. Institut für Ostseeforschung Warnemünde.
- BROCKMANN, U. H.; LAANE, R. W. P. M. & H. POSTMA (1990): Cycling of nutrient elements in the North Sea. *Neth. J. Sea Res.* 26, 239 - 264.
- BURNEY, C. M. (1986): Diel dissolved carbohydrate accumulation in coastal water of South Florida, Bermuda and Oahu. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 23, 197 - 203.
- BURNEY, C. M.; JOHNSON, K. M.; LAVOIE, D. M. & J. McN. SIEBURTH (1979): Dissolved carbohydrate and microbial ATP in the North Atlantic: concentrations and interactions. *Deep-Sea Res.* 26 A, 1267 - 1290.
- BURNEY, C. M.; DAVIES, P. G.; JOHNSON, K. M. & J. McN. SIEBURTH (1981): Dependence of dissolved carbohydrate concentrations upon small scale nanoplankton and bacterioplankton distributions in the western Sargasso Sea. *Mar. Biol.* 65, 289 - 296.
- BURNEY, C. M.; DAVIS, P. G.; JOHNSON, K. M. & J. McN. SIEBURTH (1982): Diel relationships of microbial trophic groups and in situ dissolved carbohydrate dynamics in the Caribbean Sea. *Mar. Biol.* 67, 311 - 322.
- BURNEY, C. M. & J. McN. SIEBURTH (1977): Dissolved carbohydrates in seawater II, A spectrophotometric procedure for total carbohydrate analysis. *Mar. Chem.* 5, 15 - 28.
- CARLSON, D. J.; MAYER, L. M.; BRANN, M. L. & T. H. MAGUE (1985): Binding of monomeric organic compounds to macromolecular dissolved organic matter in seawater. *Mar. Chem.* 16, 141 - 153.
- CLAUS, W. (1986): Vergleichende Studien zum Einfluß von Temperatur, Licht und Nährstoffmangel auf das Wachstum und die Freisetzung extrazellulärer Kohlenhydrate von marinem Phytoplankton in Mono- und Mischkultur. Hamburg, Universität, Dissertation.

- CLAUS, W. (1988): Einfluß des Wachstums auf die Bildung extrazellulärer Kohlenhydrate und Proteine von zwei marinen Plankton-Algen. Mitt. Inst. Allg. Bot. Hamburg 22, 63 - 78.
- COMPIANO, A.-M.; ROMANO, J.-C.; GARABETIAN, F.; LABORDE, P. & I. de la GIRAUDIÈRE (1993): Monosaccharide composition of particulate hydrolysable sugar fraction in surface microlayers from brackish and marine waters. Mar. Chem. 42, 237 - 251.
- COWIE, G. L. & J. I. HEDGES (1984a): Determination of neutral sugars in plankton, sediments, and wood by Capillary Gas Chromatography of equilibrated isomeric mixtures. Anal. Chem. 56, 497 - 504.
- COWIE, G. L. & J. I. HEDGES (1984b): Carbohydrate sources in a coastal marine environment. Geochim. Cosmochim. Acta 48, 2075 - 2087.
- COWIE, G. L.; HEDGES, J. I. & S. E. CALVERT (1992): Sources and relative reactivities of amino acids, neutral sugars, and lignin in an intermittently anoxic marine environment. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 1963 - 1978.
- DAWSON, R. & K. GOCKE (1978): Heterotrophic activity in comparison to the free amino acid concentrations in Baltic sea water samples. Oceanol. Acta 1, 45 - 54.
- DAWSON, R. & G. LIEBEZEIT (1981): The analytical methods for the characterization of organics in seawater. In: DUURSMA, E. K. & R. DAWSON (eds.), Marine organic chemistry. Amsterdam: Elsevier, 445 - 496.
- DECHO, A. W. (1990): Microbial exopolymer secretions in ocean environments: their role(s) in food webs and marine processes. Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev. 28, 73 - 153.
- DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A. & F. SMITH (1956): Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Anal. Chem. 28, 350 - 356.
- EBERLEIN, K.; BROCKMANN, U. H.; HAMMER, K. D.; KATTNER G. & M. LAAKE (1983): Total dissolved carbohydrates in an enclosure experiment with unialgal *Skeletonema costatum* culture. Mar. Ecol. Prog. Ser. 14, 45 - 58.

- EKLUND, G.; JOSEFSSON, B. & C. ROOS (1977): Gas-Liquid Chromatography of monosaccharides at the picogram level using glass capillary columns, trifluoroacetyl derivatization and electron-capture detection. *J. Chromatogr.* 142, 575 - 585.
- ENGELHARDT, H. & U. D. NEUE (1982): Reaction detector with three dimensional coiled open tubes in HPLC. *Chromatographia* 15, 403 - 408.
- EPPLEY, R. W. (1972): Temperature and phytoplankton in the sea. *Fish. Bull.* 70, 1063 - 1085.
- ES, F. B. van & R. W. P. M. LAANE (1982): The utility of organic matter in the Ems-Dollart estuary. *Neth. J. Sea Res.* 16, 300 - 314.
- FEMIA, R. A. & R. WEINBERGER (1987): Determination of reducing and non-reducing carbohydrates in food products by liquid chromatography with post-column catalytic hydrolysis and derivatisation. *J. Chromatogr.* 402, 127 - 134.
- FONSELIUS, S. H. (1972): On biogenic elements and organic matter in the Baltic. *Ambio Special Reports* 1, 29 - 38.
- GOCKE, K. (1989): Bakterielle Stoffaufnahme im aeroben und anaeroben Milieu der Ostsee. *Ber. Inst. Meeresk. Kiel* 188, 40 - 47.
- GOCKE, K.; DAWSON, R. & G. LIEBEZEIT (1981): Availability of dissolved free glucose to heterotrophic microorganisms. *Mar. Biol.* 62, 209 - 216.
- GOERING, J. J.; WALLEN, D. D. & R. M. NAUMANN (1970): Nitrogen uptake by phytoplankton in the discontinuity layer of the eastern subtropical Pacific Ocean. *Limnol. Oceanogr.* 15, 789 - 796.
- GOULDING, R. W. (1975): Liquid chromatography of sugars and related polyhydric alcohols on cation exchangers. *J. Chromat.* 103, 229 - 239.
- HAAN, H. de & T. de BOER (1978): A study of the possible interactions between fulvic acids and carbohydrates from Tjeukemeer, based on gel filtration at pH 7.0. *Water Res.* 12, 1035 - 1040.
- HAMA, J. & N. HANDA (1992): Diel photosynthetic production of cellular organic matter in natural phytoplankton populations, measured with ^{13}C and gas chromatography / mass spectrometry. *Mar. Biol.* 112, 175 - 181.

- HANDA, N. & H. TOMINAGA (1969): A detailed analysis of carbohydrates in marine particulate matter. *Mar. Biol.* 2, 228 - 235.
- HARVEY, G. R. (1983): Dissolved carbohydrates in the New York Bight and the variability of marine organic matter. *Mar. Chem.* 12, 333 - 339.
- HARVEY, G. R.; BORAN, D. A.; CHESAL, L. A. & J. M. TOKAR (1983): The structure of marine fulvic and humic acid. *Mar. Chem.* 12, 119 - 132.
- HECKY, R. E.; MOPPER, K.; KILHAM, P. & E. T. DEGENS (1973): The amino acid and sugar composition of diatom cell-walls. *Mar. Biol.* 19, 323 - 331.
- HEDGES, J. I. (1991): Lignin, cutin, amino acid and carbohydrate analysis of marine particulate organic matter. *Geophysical Monograph* 63, 129 - 138.
- HEDGES, J. I.; WAYNE, A. C. & G. L. COWIE (1988): Fluxes and reactivities of organic matter in a coastal marine bay. *Limnol. Oceanogr.* 33, 1137 - 1152.
- HELCOM (1993): Second Baltic Sea pollution load compilation. *Baltic Sea Environmental Proceedings* 45, 1 - 157.
- HELLEBUST, J. A. (1965): Excretion of some organic compounds by marine phytoplankton. *Limnol. Oceanogr.* 10, 192 - 206.
- HELLEBUST, J. A. (1974): Extrazellular products. In: STEWART, W. D. P. (ed.), *Algal Physiology and biochemistry*. Oxford: Blackwell, 838 - 863.
- HENRICHS, S. M. (1991): Methods of sample handling and analysis for dissolved and particulate amino acids and carbohydrates in seawater. *Geophysical Monograph* 63, 139 - 149.
- HERBRETEAU, B. (1992): Review and stage of sugar analysis by high performance liquid chromatography. *Analysis* 20, 355 - 374.
- HICKS, K. B. (1988): High performance liquid chromatography of carbohydrates. In: TIPSON, R. S. & D. HORTON (eds.), *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry*, Vol. 46. San Diego: Academic Press, 17 - 72.
- HOLLIBAUGH, J. T.; BUDDEMEIER, R. W. & S. V. SMITH (1991): Contribution of colloidal and high molecular weight dissolved material to alkalinity and nutrient concentrations in shallow marine and estuarine systems. *Mar. Chem.* 34, 1 - 27.

- HOPPE, H.-G. (1989): Heterotrophe Stoffumsetzungen von Bakterien im Meer.
Ber. Inst. Meeresk. Kiel 188, 29 - 39.
- ICES (1989): Baltic Sea Patchiness Experiment - PEX '86. Part I: General report.
Kopenhagen: ICES, Cooperative Research Report, No. 163, Vol. I und II.
- IKAN, R.; IOSELIS, P.; RUBINSZTAIN, Y.; AIZENSHTAT, Z.; PUGMIRE, R.; ANDERSON,
L. L. & R. ISHIWATARI (1986): Carbohydrate origin of humic substances.
Naturwissenschaften 73, 150 - 151.
- IRMISCH, A. (1984): Untersuchungen über den gelösten organischen Kohlenstoff,
die gelösten Kohlenhydrate und den Harnstoff in der Ostsee.
Rostock, Universität, Dissertation.
- IRMISCH, A. (1987): Untersuchungen über die gelösten Kohlenhydrate in der Ostsee.
Beitr. Meereskd., Berlin 56, 19 - 26.
- ITTEKKOT, V. (1982): Variations of dissolved organic matter during a plankton bloom:
Qualitative aspects, based on sugar and amino acid analysis.
Mar. Chem. 11, 143 - 158.
- ITTEKKOT, V.; BROCKMANN, U.; MICHAELIS, W. & E. T. DEGENS (1981): Dissolved
free and combined carbohydrates during a phytoplankton bloom in the
northern North Sea. Mar. Ecol. Progr. Ser. 4, 299 - 305.
- ITTEKKOT, V.; DEGENS, E. T. & U. BROCKMANN (1982): Monosaccharide
composition of acid-hydrolysable carbohydrates in particulate organic matter
during a plankton bloom. Limnol. Oceanogr. 27, 770 - 776.
- JACKSON, G. A. (1988): Implications of high dissolved organic matter
concentrations for organic properties and processes. Oceanography 1, 28 - 33.
- JOHNSON, K. M.; BURNEY, C. M. & J. McN. SIEBURTH (1981): Doubling the
production and precision of the MBTH spectrophotometric assay for dissolved
carbohydrates in seawater. Mar. Chem. 10, 467 - 473.
- JOHNSON, K. M. & J. McN. SIEBURTH (1977): Dissolved carbohydrates in
seawater I, A precise spectrophotometric analysis for monosaccharides.
Mar. Chem. 5, 1 - 13.

- JOINT, I. R. & R. J. MORRIS (1982): The role of bacteria in the turnover of organic matter in the sea. In: BARNES, H. & M. BARNES (eds.), *Oceanography and Marine Biology*, Vol. 20. Aberdeen: Aberdeen University Press, 65 - 118.
- JORDAN, M. J. & G. E. LIKENS (1980): Measurement of planktonic bacterial production in an oligotrophic lake. *Limnol. Oceanogr.* 25, 719 - 732.
- JOSEFSSON, B. O. (1970): Determination of soluble carbohydrates in seawater by partition chromatography after desalting by ion-exchange membrane electro dialysis. *Anal. Chim. Acta* 52, 65 - 73.
- JOST, G. (1983): Zur Struktur und Funktion der Bakterien im Pelagial eines flachen eutrophen Ostsee-Ästuars. Rostock, Universität, Dissertation.
- KAISER, W. & S. SCHULZ (1978): On the causes for the differences in space and time of the commencement of the phytoplankton bloom in the Baltic. *Kieler Meeresforsch., Sonderh.* 4, 161 - 170.
- KERSTAN, E. (1994): Carbohydrates in the Baltic Sea. Proceedings of the 19th Conference of Baltic Oceanographers, Sopot, 604 - 618.
- KERSTAN, E. (1995): Untersuchung der Verteilung von Kohlenhydraten in der Ostsee unter Berücksichtigung produktionsbiologischer Meßgrößen. Rostock, Universität, Dissertation.
- KIEBER, D. J.; McDANIEL, J. & K. MOPPER (1989): Phytochemical source of biological substrates in sea water: implications for carbon cycling. *Nature* 341, 637 - 639.
- KLEBER, H.-P. & D. SCHLEE (1988): Biochemie. Teil II: Spezielle und angewandte Biochemie. Jena: Gustav Fischer Verlag, 58 - 64 und 229 - 269.
- KLOK, J.; COX, H. C.; BAAS, M.; SCHUYL, P. J. W.; LEEUW, J. W. de & P. A. SCHENCK (1984): Carbohydrates in recent marine sediments - I. Origin and significance of deoxy- and O-methyl-monosaccharides. *Org. Geochem.* 7, 73 - 84.
- LARSSON, U. & A. HAGSTRÖM (1979): Phytoplankton exudate release as an source for the growth of pelagic bacteria. *Mar. Biol.* 52, 199 - 206.
- LEE C. & S. M. HENRICHs (1993): How the nature of dissolved organic matter might affect the analysis of dissolved organic carbon. *Mar. Chem.* 41, 105 - 120.

- LEE, C. & S. G. WAKEHAM (1988): Organic matter in seawater: biogeochemical processes. In: RILEY, J. P. (ed.), *Chemical oceanography*, Vol. 9. San Diego: Academic Press, 1 - 49.
- LERMAN, A. (1979): *Geochemical processes: water and sediment environments*. New York: Wiley, 1 - 156.
- LEVER, M. (1972): A new reaction for colorimetric determination of carbohydrates. *Anal. Biochem.* 47, 273 - 279.
- LEWIS, G. J. & N. W. RAKESTRAW (1955): Carbohydrate in seawater. *J. Mar. Res.* 14, 253 - 258.
- LIBES, S. L. (1992): *An introduction to marine biogeochemistry*. New York: John Wiley & Sons, 394 - 422.
- LIEBEZEIT, G. (1980): Aminosäuren und Zucker im marinen Milieu - neuere analytische Methoden und ihre Anwendung. Reports Sonderforschungsbereich 95, C.-Albrechts-Universität Kiel, Nr. 53.
- LIEBEZEIT, G. (1984): Particulate carbohydrates in relation to phytoplankton in the euphotic zone of the Bransfield Strait. *Polar Biol.* 2, 225 - 228.
- LIEBEZEIT, G. (1986): Pelagic and benthic sources of sedimentary carbohydrates in a shallow-water environment, Kiel Bight, Baltic. *Mar. Geol.* 71, 201 - 213.
- LIEBEZEIT, G. (1987a): Particulate carbohydrate fluxes in the Bransfield Strait and the Drake Passage. *Mar. Chem.* 20, 255 - 264.
- LIEBEZEIT, G. (1987b): Early diagenesis of carbohydrates in the marine environment. I. Sediiment Trap Experiments. *Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg* 62, 279-299.
- LIEBEZEIT, G. & B. von Bodungen (1987): Biogenic fluxes in the Bransfield Strait: planktonic versus macroalgal sources. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 36, 23 - 32.
- LIEBEZEIT, G. & M. BÖLTER (1991): Water-extractable carbohydrates in particulate matter of the Bransfield Strait. *Mar. Chem.* 35, 389 - 398.
- LIEBEZEIT, G.; BÖLTER, M.; BROWN, I. F. & R. DAWSON (1980): Dissolved free amino acids and carbohydrates at pycnocline boundaries in the Sargasso Sea and related microbial activity. *Oceanol. Acta* 3, 357 - 362.

- LIN, J.-K. & S.-S. WU (1987): Syntheses of dabsylhydrazine and its use in the chromatographic determination of monosaccharides by thin-layer and high-performance liquid chromatography. *Anal. Chem.* 59, 1320 - 1326.
- Lindahl, O. (1988): Sedimentation and oxygen consumption below sill level in the Gullmar Fjord, Sweden. In: P. WASSMANN & A.-S. HEISKANEN (eds.), *Sediment trap studies in the Nordic countries* 1, 149 - 158. Helsinki: Yliopistopaino.
- MALLE, K.-G. (1992): Die Wasserqualität der Ostsee. *Spektrum der Wissenschaften* (Febr.), 95 - 118.
- MENZEL D. W. & R. F. VACCARO (1964): The measurement of dissolved organic carbon and particulate carbon in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 9, 138 - 142.
- MERCK (1991): Analysis of simple and complex carbohydrates using polymetric HPLC columns. Darmstadt: Firmenschrift.
- MEUNIER, A.; CAUDA, M. & R. ROSSET (1986): Séparation des sucres par chromatographie en phase liquide. *Analysis* 14, 363 - 377.
- MEYER-REIL, L.-A.; BÖLTER, M.; LIEBEZEIT, G. & W. SCHRAMM (1979): Short term variation in microbial and chemical parameters. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 1, 1 - 6.
- MEYER-REIL, L.-A.; DAWSON, R.; LIEBEZEIT, G. & H. TIEDGE (1978): Fluctuations and interactions of bacterial activity in sandy beach sediments and overlying waters. *Mar. Biol.* 48, 161 - 171.
- MILLERO, F. J. & M. L. SOHN (1993): *Chemical oceanography*. London: C.R.C. Press, 1 - 573.
- MOERS, M. E. C.; BAAS, M.; de LEEUW & P. A. SCHENCK (1990): Analysis of neutral monosaccharides in marine sediments from the equatorial eastern Atlantic. *Org. Geochem.* 15, 367 - 373.
- MOPPER, K. (1978a): Improved chromatographic separations on anion-exchange resins. I. Partition chromatography of sugars in ethanol. *Anal. Biochem.* 85, 528 - 532.
- MOPPER, K. (1978b): Improved chromatographic separations on anion exchange resins. III. Sugars in borate medium. *Anal. Biochem.* 87, 162 - 168.

- MOPPER, K. (1980): Carbohydrates in the marine environment, recent developments. In: Colloques Internationaux du CNRS, Biogéochimie de la Matière Organique à l'Interface Eau-Sédiment Marin. Paris: Editions du CNRS 293, 71 - 80.
- MOPPER, K.; DAWSON, R.; LIEBEZEIT G. & V. ITTEKKOT (1980): The monosaccharide spectra of natural waters. Mar. Chem. 10, 55 - 66.
- MOPPER, K. & L. JOHNSON (1983): Reversed-phase liquid chromatographic analysis of Dns-sugars. J. Chromatogr. 256, 27 - 38.
- MOPPER, K. & D. J. KIEBER (1991): Distribution and biological turnover of dissolved organic compounds in the water column of the Black Sea. Deep-Sea Res. 38, S1021 - S1047.
- MOPPER, K.; SCHULTZ, C. A.; CHEVOLOT, L.; GERMAIN, C.; REVUELTA, R. & R. DAWSON (1992): Determination of sugars in unconcentrated seawater and other natural waters by liquid chromatography and pulsed amperometric detection. Environ. Sci. Technol. 26, 133 - 138.
- MOPPER, K.; ZHOU, X.; KIEBER, R. J.; KIEBER, D. J. SIKORSKI, R. J. & R. D. JONES (1991): Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle. Nature 353, 60 - 62.
- Münster, U & R. J. Chróst (1990): Origin, composition, and microbial utilization of dissolved organic matter. In: OVERBECK, J. & R. J. CHRÓST (eds.), Aquatic microbial ecology biochemical and molecular approaches. New York: Brock/Springer Series in contemporary bioscience, 8 - 46.
- MYKLESTAD, S. & A. HAUG (1972): Production of carbohydrates by the marine diatom *Chaetoceros affinis* var. *Willei* (Gran) Hustedt. I. Effect of the concentration of nutrients in the culture medium. J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 9, 125 - 136.
- MYKLESTAD, S. (1974): Production of carbohydrates by marine planktonic diatoms. I. Comparison of nine different species in culture. J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 15, 261 - 274.
- MYKLESTAD, S. (1977): Production of carbohydrates by marine planktonic diatoms. II. Influence of the N/P ratio in the growth medium on the assimilation ratio, growth rate, and carbohydrates by *Chaetoceros affinis* var. *Willei* (Gran) Hustedt and *Skeletonema costatum* (Grev.) cleve. J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 29, 161 - 179.

- NEHRING, D. (1987): Temporal variations of phosphate and inorganic nutrient compounds in central Baltic deep waters. *Limnol. Oceanogr.* 32, 494 - 499.
- NEHRING, D. (1990): Die hydrographisch-chemischen Bedingungen in der westlichen und zentralen Ostsee von 1979 bis 1988 - ein Vergleich. *Meereswiss. Berichte des Instituts für Meereskunde, Warnemünde* 2, 2 - 45.
- NEHRING, D. & W. MATTHÄUS (1990): Aktuelle Trends hydrographischer und chemischer Parameter in der Ostsee, 1958 - 1989. *Meereswiss. Berichte des Instituts für Meereskunde, Warnemünde* 2, 46 - 79.
- NEHRING, D.; MATTHÄUS, W. & H.-U. LASS (1993): Die hydrographisch-chemischen Bedingungen in der westlichen und zentralen Ostsee im Jahre 1992. *Dt. Hydrogr. Z.* 45, 281 - 312.
- NEHRING, D.; MATTHÄUS, W.; LASS, H.-U. & G. NAUSCH (1994): Die hydrographisch-chemischen Bedingungen in der westlichen und zentralen Ostsee im Jahre 1993. *Dt. Hydrogr. Z.* 46, 151 - 162.
- NEILSON, A. H. & R. A. LEWIN (1974): The uptake and utilization of organic carbon by algae: an essay in comparative biochemistry. *Phycologia* 13, 227 - 264.
- NYQUIST, G. (1981): Lignin-sulfonates and humic substances. In: Assessment of the effects of pollution on the natural resources of the Baltic Sea. *Baltic Sea Environment Proceedings, No. 5B*, 238 - 244.
- OCHIAI, M.; OGINO, M.; SASAKI, K. & T. OKAZAWA (1988): Behavior of particulate carbohydrates and amino acids in the estuary of the Tama river. *Mar. Chem.* 25, 265 - 278.
- OSTERROTH, C.; WENCK, A.; KREMLING, K. & K. GOCKE (1985): Chemical, planktological and microbiological investigations at an anchor station in Kiel Bight during 1981/1982. *Ber. Inst. Meeresk. Kiel* 141, 1 - 14.
- PAKULSKI, J. D. & R. BENNER (1992): An improved method for the hydrolysis and MBTH analysis of dissolved and particulate carbohydrates in seawater. *Mar. Chem.* 40, 143 - 160.
- PAKULSKI, J. D. & R. BENNER (1994): Abundance and distribution of carbohydrates in the ocean. *Limnol. Oceanogr.* 39, 930 - 940.

- PASSOW, U. (1989): Vertikalverteilung und Sedimentation von Phytoplanktonarten der mittleren Ostsee während des Frühjahrs 1986. Ber. Inst. Meeresk. Kiel 192, 1 - 203.
- PASSOW, U. (1993): Vorkommen und Bedeutung von transparenten extrazellulären Polysaccharid-Partikeln für die Aggregation. Vortrag, gehalten im IOW am 26. 10. 1993.
- PEARSONS, T. R.; MAITA, Y. & C. M. LALLI (1985): A manual of chemical and biological methods for seawater analysis. Oxford: Pergamon Press, 47 - 55 und 71 - 73
- PEELEN, G. O. H.; JONG J. G. N. de & R. A. WEVERS (1991): High-performance liquid chromatography of monosaccharides and oligosaccharides in a complex biological matrix. Anal. Biochem. 198, 334 - 341.
- PEMPKOWIAK, J.; WIDROWSKI, H. & W. KULINSKI (1984): DOC and POC in the southern Baltic Sea in Sept. '83. Proceedings of the 14th Conference of Baltic Oceanographers, Gdynia, 699 - 712.
- PERTTLÄ, M. & V. TERVO (1979): Distribution of total organic carbon in the Baltic Sea water in 1977 - 1978. ICES C.M., C: 43, 1 - 8.
- PESCHEL, G. & T. WILDT (1988): Humic substances of natural and anthropogenous origin. Wat. Res. 22, 105 - 108.
- PETT, R. J. (1989): Kinetics of microbial mineralization of organic carbon from detrital *Skeletonema costatum* cells. Mar. Ecol. Progr. Ser. 52, 123 - 128.
- RASHID, M. A. (1985): Geochemistry of marine humic compounds. Heidelberg: Springer-Verlag, 55 - 64.
- RHEINHEIMER, G. (1981): Investigations on the role of bacteria in the food web of the Western Baltic. Kieler Meeresforsch., Sonderh. 5, 284 - 290.
- RIEL, J. A. M. van & C. Olieman (1986): High-performance liquid chromatography of sugars on a mixed cation-exchange resin column. J. Chromatogr. 362, 235 - 242.
- ROMANENKO, V. I. (1964): Geterotrofnaja assimilacija CO₂ bacterial'noj floroj vody. Mikrobiologija 33, 679 - 683.

- SAKUGAWA, H. & N. HANDA (1983): Chemical studies of dissolved carbohydrates in seawater. Part 1. The concentration and separation of dissolved carbohydrates. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.* 39, 279 - 288.
- SAKUGAWA, H. & N. HANDA (1985): Chemical studies on dissolved carbohydrates in the water samples collected from the North Pacific and Bering Sea. *Oceanol. Acta* 8, 185 - 196.
- SAKUGAWA, H.; HANDA, N. & K. YAGI (1990): Distribution of glycosylglycerols and oligosaccharides in the marine environment and their ecological significance in the deep sea. *Mar. Biol.* 106, 309 - 313.
- SAWICKI, E.; HAUSER, T. R.; STANLEY, T. W. & W. ELBERT (1961): The 3-Methyl-2-benzothiazolone Hydrazone Test. *Anal. Chem.* 33, 93 - 96.
- SCHLUNGBAUM, G. (1982): Sedimentchemische Untersuchungen in Küstengewässern der DDR. Teil 11: P-Sorptionsgleichgewichte zwischen Sediment und Wasser in flachen eutrophen Küstengewässern. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 10, 135 - 152.
- SCHNEIDER, B.; KAISER, W.; BREUEL, G.; KERSTAN, E.; SIEGEL, H.; WASMUND, N.; WITT, G. & B. SADKOWIAK (1995): Beiträge zu raum-zeitlichen Variationen, Trends und Bilanzen von Zustandsgrößen an der Küste Mecklenburg-Vorpommerns. Abschlußbericht an das Umweltbundesamt, Nr. 93 -102 04 396, Institut für Ostseeforschung Warnemünde.
- SCHUBERT, R. (ed.), (1984): Lehrbuch der Ökologie. Jena: Gustav Fischer Verlag, 437 - 441.
- SCHULZ, S. (1986): Ergebnisse ökologischer Untersuchungen im pelagischen Ökosystem der Ostsee. Berlin, Akademie der Wissenschaften der DDR, Dissertation B.
- SCHULZ, S.; KAISER, W. & G. BREUEL (1992): A comparison of biological data from 1976 - 1990 and 1991 - the influence of a warm winter. *ICES C. M., L:* 19, 1 - 9.
- SCHUMANN, M. (1983): Die Zusammensetzung partikulären organischen Materials aus der Kieler Bucht. Kiel, Universität, Dissertation.
- SCOBELL, H. D.; BROBST, K. M. & E. M. STEELE (1977): Automated liquid chromatographic system for analysis of carbohydrate mixtures. *Cereal Chem.* 54, 905 - 917.

- SENIOR, W. (1986): Etude de la matière organique dans l'estuaire de l' Elorn. Université de Bretagne Occidentale, Thèse de Doctorat.
- SENIOR, W. & L. CHEVOLOT (1991): Studies of dissolved carbohydrates (or carbohydrate-like substances) in an estuarine environment. *Mar. Chem.* 32, 19 - 35.
- SEPERS, A. B. J. (1977): The utilization of dissolved organic compounds in aquatic environments. *Hydrobiologia* 52, 39 - 54.
- SHARP, J. H.; BENNER, R.; BENNETT, L.; CARLSON, C. A.; FITZWATER, S. E.; PELTZER, E. T. & L. M. TAPAS (1995): Analysis of dissolved organic carbon in seawater: The JGOFS EqPac methods comparison. *Mar. Chem.* 48, 91 - 108.
- SHOLKOWITZ, E. R. (1976): Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during mixing of river water and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 831 - 845.
- SKOPINTSEV, B. A. (1960): Organic matter in seawater. *Trans. Mar. Hydrophys. Inst.* 19, 1 - 14.
- SMETACEK, V. & P. HENRIKSON (1979) Composition of particulate organic matter in Kiel Bight in relation to phytoplankton succession. *Oceanol. Acta* 2, 287 - 298.
- SONDERGAARD M. & N. H. BORCH (1992): Decomposition of dissolved organic carbon (DOC) in lakes. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* 37, 9 - 20.
- SOROKIN, Y. (1974): Dark assimilation of CO₂. In: A manual on methods for measuring primary production in aquatic environments. In: VOLLENWEIDER, R. A. (ed.), Oxford: Blackwell scientific publications, 153 - 155.
- SUZUKI, Y. & Y. SUGIMURA (1988): A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. *Mar. Chem.* 24, 105 - 131.
- SUZUKI, Y. & E. TANOUE (1991): Dissolved organic carbon enigma: Implications for Ocean Margins. In: MANTOURA, R.F.C.; MARTIN, J.-M. & R. WOLLAST (eds.), Ocean margin processes in global change. New York: John Wiley & Sons, 197-209.
- SWEET, M. S. & E. M. PERDUE (1982): Concentration and speciation of dissolved sugars in river water. *Environm. Sci. Technol.* 16, 692 - 698.
- THEENTE, K. (1983): HPLC analysis of component sugars in fibre polysaccharides from cereals. *Dev. Food Sci.* 5A, 477 - 482.

- TSYBAN, A. V.; KUDRYAVTSEV, V. M.; PANOV, G. V.; GLEBOV, B. V.;
VOLODCOVICH Y. L. & A. I. ZHUKOVA (1992): Contemporary state and possible
changes in the processes of biological degradation and elimination of organic
contaminants in the Baltic Sea Proper. Proceedings of the 18th Conference of Baltic
Oceanographers, St. Petersburg, 310 - 319.
- UGALDE, T. D.; FABER, J. P. M. & C. F. JENNER (1988): Optimizing copper-
bicinchoninate carbohydrate detection for use with water-elution high-
performance liquid chromatography: A technique to measure the major
mono- and oligosaccharides in small pieces of wheat endosperm.
J. Chromatogr. 449, 207 - 215.
- VALIELA, I. (1984): Marine Ecological Processes. New York: Springer-Verlag.
- VERHAAR, L. A. Th. & B. F. M. KUSTER (1981): Improved column efficiency in
chromatographic analysis of sugars on cation-exchange resins by use of
water-triethylamine eluents. J. Chromatogr. 210, 279 - 290.
- VRÁTNÝ, P.; BRINKMAN, U. A. Th. & R. W. FREI (1985): Comparative study of
postcolumn reactions for the detection of saccharides in liquid
chromatography. Anal. Chem. 33, 224 - 229.
- VRÁTNÝ, P.; FREI, R. W.; BRINKMAN, U. A. Th. & M. W. F. NIELEN (1984):
Evaluation of various packings for solid-state catalytic reactors used in the liquid
chromatographic detection of non-reducing carbohydrates.
J. Chromatogr. 295, 355 - 366.
- VRÁTNÝ, P.; OUHRABKOVÁ, J. & J. COPIKOVÁ (1980): Liquid chromatography of
non-reducing oligosaccharides: a new detection principle.
J. Chromatogr. 191, 313 - 317.
- WALSH, G. E. (1966): Studies on dissolved carbohydrate in Cape Cod waters. III.
Seasonal variation in Oyster Pond and Wequaquet Lake, Massachusetts.
Limnol. Oceanogr. 11, 249 - 256.
- WALTON, H. F. (1985): Counter-ion effects in partition chromatography.
J. Chromatogr. 332, 203 - 209.
- WEDBORG, M.; SKOOG, A. & E. FOGELQVIST (1994): Organic carbon and humic
substances in the Baltic Sea, the Kattegatt, and the Skagerrak. In: SENESI, N. & T.
M. MIANO (eds.), Humic substances in the global environment and implications in
human health. Amsterdam: Elsevier, 914 - 924.

- WELBORN, J. R. & D. T. MANAHAN (1990): Direct measurements of sugar uptake from seawater into molluscan larvae. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 65, 233 - 239.
- WIKFORS, G. H.; UKELES, R. & G. E. FERRIS (1989): Nutrient deficiency and storage products in cultured diatoms: Do centric and pennate diatoms respond alike? *J. Phycol.* 25, 18 pp.
- WILLIAMS, P. M. & E. R. M. DRUFFEL (1988): Dissolved organic matter in the ocean: Comments on a controversy. *Oceanography* 1, 14 - 17.
- WOLK, P. (1973): Physiology and cytological chemistry of blue-green algae. *Bacteriological Rev.* 37, 32 - 101.
- YAMAOKA, Y. (1983): Carbohydrates in humic and fulvic acids from Hiroshima-Bay Sediments. *Mar. Chem.* 13, 227
- ZHANG, S & B. HAAKE 1990): Dissolved and particulate carbohydrates during a tidal cycle in the Elbe estuary. *Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg* 69, 129 - 141.

Abkürzungsverzeichnis

a	- Jahr
ABH	- 4-Aminbenzoesäurehydrazid
a.D.	- Außendurchmesser
Ara	- Arabinose
a.u.	- Absorptionseinheit (engl.: absorpton unit)
C	- Kohlenstoff
°C	- Grad Celsius
Chl	- Chlorophyll-a
C/N	- Verhältnis des organischen Kohlenstoffs zum organischen Stickstoff
CTD-O	- (engl.: current temperature density-oxygen)
DOC	- gelöster organischer Kohlenstoff (engl.: dissolved organic carbon)
DOM	- gelöstes organisches Material (engl.: dissolved organic matter)
Fuc	- Fucose
Fru	- Fructose
Gal	- Galactose
GCHO	- Gesamtkohlenhydrate
Glu	- Glucose
h	- Stunde
HPLC	- Hochleistungsflüssigchromatografie (engl.: high performance liquid chromatography)
HTCO	- katalytische Hochtemperaturoxydation (engl.: high temperature catalytic oxydation)
H ₂ S	- Schwefelwasserstoff
i.D.	- Innendurchmesser
KH	- Kohlenhydrate
M	- molar (bei Angaben zur Konzentration einer Lösung)
Man	- Mannose
MBTH	- 3-Methyl-2-benzothiazolon-hydrazon
MCHO	- gelöste Monosaccharide
mg	- Milligramm
ml	- Milliliter
mmol	- Millimol
N	- normal (bei Angaben zur Konzentration einer Lösung)
NH ₄	- Ammonium
nmol	- Nanomol
NO ₂	- Nitrit
NO ₃	- Nitrat
N/P	- Verhältnis der Summe anorganischer Stickstoffverbindungen zum anorganischen Phosphat
O ₂	- Sauerstoff

O ₂ -Sätt.	- Sauerstoffsättigungsindex	
PAD	-	(engl.: pulsed amperometric detection)
PCHO	- partikuläre Kohlenhydrate	
PCHO(HCl)	- nach salzsaurer Hydrolyse gemessenen partikuläre Kohlenhydrate	
PCHO(H ₂ O)	- auch P(H ₂ O), wasserextrahierbare partikuläre Kohlenhydrate	
Ph	- Peakhöhe	
pmol	- Picomol	
PO ₄	- reaktives gelöstes Phosphat	
PP	- Primärproduktion	
PPd	- CO ₂ -Dunkelfixierung	(engl.: dark fixation of carbon)
PSU	-	(engl.: practical salinity unit)
PTFE	- Polytetrafluorethylen	
Rha	- Rhamnose	
Rt	- Retentionszeit	
S	- Salzgehalt	
Sac	- Saccharose	
SiO ₄	- Silikat	
T	- Temperatur	
TCHO	- gelöste Gesamtkohlenhydrate	
Thy	- Thymidininkorporation	
TOC	- organischer Kohlenstoff	(engl.: total organic carbon)
Xyl	- Xylose	
μg	- Mikrogramm	
μl	- Mikroliter	
μmol	- Mikromol	

Meereswissenschaftliche Berichte

MARINE SCIENCE REPORTS

- 1 (1990) Postel, Lutz:
Die Reaktion des Mesozooplanktons, speziell der Biomasse, auf küstennahen Auftrieb vor Westafrika (The mesozooplankton response to coastal upwelling off West Africa with particular regard to biomass)
- 2 (1990) Nehring, Dietwart:
Die hydrographisch-chemischen Bedingungen in der westlichen und zentralen Ostsee von 1979 bis 1988 – ein Vergleich (Hydrographic and chemical conditions in the western and central Baltic Sea from 1979 to 1988 – a comparison)
Nehring, Dietwart; Matthäus, Wolfgang:
Aktuelle Trends hydrographischer und chemischer Parameter in der Ostsee, 1958 – 1989 (Topical trends of hydrographic and chemical parameters in the Baltic Sea, 1958 – 1989)
- 3 (1990) Zahn, Wolfgang:
Zur numerischen Vorticityanalyse mesoskaliger Strom- und Massfelder im Ozean (On numerical vorticity analysis of mesoscale current and mass fields in the ocean)
- 4 (1992) Lemke, Wolfram; Lange, Dieter; Ender, Rudolf (Eds.):
Proceedings of the Second Marine Geological Conference – The Baltic, held in Rostock from October 21 to October 26, 1991
- 5 (1993) Ender, Rudolf; Lackschewitz, Klas (Eds.):
Cruise Report RV "Sonne" Cruise SO82, 1992
- 6 (1993) Kulik, Dmitri A.; Harff, Jan:
Physicochemical modeling of the Baltic Sea water-sediment column: I. Reference ion association models of normative seawater and of Baltic brackish waters at salinities 1–40 ‰, 1 bar total pressure and 0 to 30°C temperature
(system Na–Mg–Ca–K–Sr–Li–Rb–Cl–S–C–Br–F–B–N–Si–P–H–O)
- 7 (1994) Nehring, Dietwart; Matthäus, Wolfgang; Lass, Hans-Ulrich; Nausch, Günther:
Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1993
- 8 (1995) Hagen, Eberhard; John, Hans-Christian:
Hydrographische Schnitte im Ostrandstromsystem vor Portugal und Marokko 1991 - 1992
- 9 (1995) Nehring, Dietwart; Matthäus, Wolfgang; Lass, Hans Ulrich; Nausch, Günther; Nagel, Klaus:
Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1994
Seifert, Torsten; Kayser, Bernd:
A high resolution spherical grid topography of the Baltic Sea
- 10 (1995) Schmidt, Martin:
Analytical theory and numerical experiments to the forcing of flow at isolated topographic features
- 11 (1995) Kaiser, Wolfgang; Nehring, Dietwart; Breuel, Günter; Wasmund, Norbert; Siegel, Herbert; Witt, Gesine; Kerstan, Eberhard; Sadkowiak, Birgit:
Zeitreihen hydrographischer, chemischer und biologischer Variablen an der Küstenstation Warnemünde (westliche Ostsee)
Schneider, Bernd; Pohl, Christa:
Spurenmittelkonzentrationen vor der Küste Mecklenburg-Vorpommerns

- 12 (1996) Schinke, Holger:
Zu den Ursachen von Salzwassereinbrüchen in die Ostsee
- 13 (1996) Meyer-Harms, Bettina:
Ernährungsstrategie calanoider Copepoden in zwei unterschiedlich trophierten Seegebieten der Ostsee (Pommernbucht, Gotlandsee)
- 14 (1996) Reckermann, Marcus:
Ultraplankton and protozoan communities and their interactions in different marine pelagic ecosystems (Arabian Sea and Baltic Sea)
- 15 (1996) Kerstan, Eberhard:
Untersuchung der Verteilungsmuster von Kohlenhydraten in der Ostsee unter Berücksichtigung produktionsbiologischer Meßgrößen