

**Die Verteilung von DMS/DMSP/DMSO  
während des  
SOPRAN Mesokosmen-Experiments 2011  
in Bergen (Norwegen)**

**Diplomarbeit des Fachbereichs Chemie  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel**

vorgelegt von  
**Hannah Lutterbeck**

unter Betreuung von  
**PD Dr. Hermann W. Bange, GEOMAR**  
**Prof. Dr. Arne Körtzinger, GEOMAR**



**Februar 2012**









Meinen Eltern  
und Sarah



„Wissenschaft besteht aus Fakten  
wie ein Haus aus Backstein,  
aber eine Anhäufung von Fakten  
ist genauso wenig Wissenschaft  
wie ein Stapel Backsteine ein Haus ist.“

*Henri Poincaré*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Abstract</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Hintergrund</b>	<b>3</b>
2.1	Einleitung	3
2.2	DMSP/DMS/DMSO-Zyklus	3
2.3	Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP)	5
2.3.1	Reservoir im Ozean	5
2.3.2	Synthese im Phytoplankton	5
2.3.3	Einfluss umweltbedingter Faktoren	6
2.3.4	Mögliche Funktionen	7
2.3.5	Abbaupfade	9
2.4	Dimethylsulfid (DMS)	10
2.4.1	Beeinflussende Parameter	10
2.4.2	Verteilung im Ozean	12
2.4.3	Marine Senken	14
2.4.4	Eintrag in die Atmosphäre	15
2.4.5	Umsetzung in der Atmosphäre	17
2.4.6	CLAW-Hypothese	18
2.5	Dimethylsulfoxid (DMSO)	20
2.5.1	Quellen und Senken	20
2.5.2	Vermutete Funktionen	21
2.6	Ozeanversauerung	22

---

<b>2.7</b>	<b>Emiliana huxleyi</b>	<b>23</b>
<b>2.8</b>	<b>Stand der Forschung: CO<sub>2</sub>-Effekt auf DMS, DMSP und DMSO</b>	<b>25</b>
<b>2.9</b>	<b>Ziel der Arbeit</b>	<b>26</b>
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>29</b>
<b>3.1</b>	<b>Mesokosmen-Experiment</b>	<b>29</b>
<b>3.2</b>	<b>Probennahme</b>	<b>31</b>
<b>3.3</b>	<b>Probenbehandlung</b>	<b>32</b>
<b>3.4</b>	<b>Probenanalyse</b>	<b>33</b>
<b>3.5</b>	<b>Kalibration und Berechnungen</b>	<b>35</b>
<b>3.6</b>	<b>Fehlerbetrachtung</b>	<b>36</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>39</b>
<b>4.1</b>	<b>Umweltfaktoren</b>	<b>40</b>
4.1.1	Temperaturverlauf	40
4.1.2	Salzgehalt	40
4.1.3	pCO <sub>2</sub> -Veränderungen	41
4.1.4	Nährstoffkonzentrationen	42
<b>4.2</b>	<b>Phytoplankton-Verteilung</b>	<b>45</b>
<b>4.3</b>	<b>Schwefelverbindungen</b>	<b>49</b>
4.3.1	Dimethylsulfid (DMS)	49
4.3.2	Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP)	54
4.3.3	Dimethylsulfoxid (DMSO)	57

---

<b>4.4</b>	<b>Vergleich der Schwefelverbindungen</b>	<b>60</b>
<b>4.5</b>	<b>CO<sub>2</sub>-Effekt</b>	<b>61</b>
<b>4.6</b>	<b>Produktionsraten</b>	<b>66</b>
<b>4.7</b>	<b>Vergleich mit dem derzeitigen Forschungsstand</b>	<b>71</b>
4.7.1	Übersicht bisheriger Experimente	71
4.7.2	Planktonverteilung	71
4.7.3	DMS-Konzentrationen	73
4.7.4	DMSP-Konzentrationen	74
4.7.5	Beurteilung	75
<b>5</b>	<b>Fazit und Ausblick</b>	<b>79</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>81</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>91</b>
<b>8</b>	<b>Danksagung</b>	<b>121</b>
<b>9</b>	<b>Erklärung</b>	<b>123</b>





# 1 Abstract

Durch die Industrialisierung hervorgerufene Umweltveränderungen wie globale Erwärmung und Ozeanversauerung beeinflussen die marine Biogeochemie. Das Ziel dieser Arbeit war es den Effekt eines sinkenden pH-Werts auf die Verteilung der Schwefelverbindung Dimetylsulfid (DMS) und seinem Vorläufer Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP) sowie dem Abbauprodukt Dimethylsulfoxid (DMSO) zu untersuchen.

Dafür wurde im Mai/Juni 2011 in Bergen, Norwegen, ein CO<sub>2</sub>-Störungsexperiment mit in Küstennähe verankerten Mesokosmen, die eine natürlichem Planktongemeinschaft eingeschlossen haben, durchgeführt. Dabei zeigte sich eine Abnahme der molaren Konzentrationen aller drei Verbindungen mit steigendem CO<sub>2</sub>-Gehalt. Begleitet wurde dies durch eine Verschiebung in der Planktongemeinschaft. In den Mesokosmen mit hohen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen waren die Zellzahlen von *Emiliania huxelyi* sehr gering. An ihre Stelle traten andere Algenarten.

Zusätzlich wurde eine Zunahme der Produktionsraten um mehrere hundert Prozent beobachtet. Dies wurde vermutlich durch einen starken CO<sub>2</sub>-Effekt auf den intrazellulären Stoffwechsel hervorgerufen. Die größte Steigerung zeigte sich bei DMSO, was darauf schließen lässt, dass diese Verbindung von größerer Bedeutung ist, als bisher angenommen.



## 2 Hintergrund

### 2.1 Einleitung

Lange wurde Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) die Rolle des gasförmigen Schwefelträgers, der den Transport vom Ozean durch die Luft zum Land erklärt und somit den globalen Schwefelkreislauf ausgleicht, zugesprochen. Jedoch sind die Emissionen zu gering, um die Hauptquelle für Schwefelaerosole in der Atmosphäre zu sein [Ayers und Gillett, 2000].

Die Entdeckung, dass DMS durch eine Vielzahl von marinen Organismen produziert wird [Challenger, 1951], führte zu der Vermutung, dass es sich dabei um die fehlenden Komponente im Schwefelzyklus handelt [Lovelock und Maggs, 1972].

Aus dieser Erkenntnis und der Hypothese, dass DMS an der biogenen Regulierung des Klimas beteiligt ist [Charlson *et al.*, 1987], resultierte ein großes Forschungsinteresse auf diesem Gebiet. Doch immer noch sind viele Faktoren, die die einzelnen Wege der dimethylierten Schwefelverbindungen beeinflussen, größtenteils unbekannt oder nicht quantifiziert. Neue Fragen über die Rolle von DMS wurden durch neueste Erkenntnisse aufgeworfen, die dagegen sprechen dass DMS eine Hauptquelle für CCN über dem Ozean ist [Quinn und Bates, 2011] und somit auch keinen großen Einfluss auf das Klima hat.

### 2.2 DMSP/DMS/DMSO-Zyklus

DMSP ist eine wichtige Verbindung im Schwefelzyklus des mikrobiologischen Nahrungsnetzes. Einmal vom Phytoplankton gebildet, wird es sehr schnell umgesetzt.



## 2.3 Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP)

### 2.3.1 Reservoir im Ozean

DMSP ist ein sehr bedeutender Schwefelträger im mikrobiellen Nahrungsnetz und im organischen Schwefelzyklus des offenen Ozeans [Kiene *et al.*, 2000].

Dabei kann man zwei verschiedene Größen unterscheiden. Zum einen liegt DMSP in gelöster Form (DMSP<sub>d</sub>, d = dissolved) im Wasser und zum anderen in partikulärer Form (DMSP<sub>p</sub>, p = particulate), zum Beispiel in Zellen und Fäkalpartikeln, vor.

DMSP<sub>p</sub> kann Werte von bis zu 400 nmol L<sup>-1</sup> erreichen [Stefels, 2000], wobei der Durchschnitt bei 10 bis 25 nmol L<sup>-1</sup> liegt. Die durchschnittliche Konzentration von DMSP<sub>d</sub> liegt dagegen nur zwischen 3 und 15 nmol L<sup>-1</sup>, da es sehr schnell biologisch umgesetzt wird.

### 2.3.2 Synthese im Phytoplankton

Die Synthese von DMSP ist sehr energieaufwändig und startet mit der Aufnahme von Sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) in das Zytoplasma der Phytoplanktonzelle. Nach dem Weitertransport in das Chloroplast folgt die Reduktion zu Sulfid (S<sup>-2</sup>) [Brunold, 1990; Leustek und Saito, 1999], welches für die Bildung von Cystein und Methionin verwendet wird [Giovanelli, 1990].

Durch Abspaltung der Stickstoffeinheit wird dann aus dem Methionin DMSP gebildet [Simó, 2001].

### 2.3.3 Einfluss umweltbedingter Faktoren

Es gibt keinen direkten Zusammenhang zwischen der DMSP-Konzentration und der Primärproduktion oder den Chlorophyll *a* (Chl *a*) Mengen, da verschiedene Parameter die Synthese von DMSP durch Phytoplankton beeinflussen.

Der Hauptteil des DMSP wird nur von einer begrenzten Anzahl von Algenarten produziert. Die meisten zählen zu den Haptophyceae (Coccolitophoride und kleine Flagellaten) und Dinophyceae (Dinoflagellaten). Darüber hinaus sind einige Chrysophyceae und Bacillariophyceae (Diatomeen) in der Lage DMSP zu produzieren, wenn auch in geringeren Mengen [Keller *et al.*, 1989]. Innerhalb einer Spezies kann der Anteil an intrazellulärem DMSP aufgrund von Umweltbedingungen stark variieren [Stefels, 2000].

DMSP ist das Schwefel-Analogon von Glycinbetain (GBT), welches als gelöster Stoff in der Zelle vorliegt, ohne den Metabolismus zu beeinträchtigen, und dabei Membranen und Proteinstrukturen stabilisiert. Daher wurde vermutet, dass unter Stickstoffmangel DMSP als Ersatz für GBT synthetisiert wird [Andreae, 1989]. In zahlreichen Studien wurde eine Abhängigkeit zwischen GBT und Stickstoff gefunden, ebenso zwischen DMSP und Stickstoff. Eine Korrelation zwischen GBT und DMSP war jedoch nicht immer vorhanden [Stefels, 2000]. Deshalb ist es wahrscheinlicher, dass es sich um eine evolutionäre Anpassung handelt. So produzieren Diatomeen, die hauptsächlich in stickstoffreichen Regionen vorkommen, weniger DMSP als Haptophythen und Dinoflagellaten, die typisch für Regionen mit Stickstoffmangel sind.

Ob die DMSP-Produktion direkt von der Lichtintensität abhängt ist immer noch unklar [Simó, 2001]. Experimentelle Versuche mit verschiedenen Strahlungsbedingungen führten zu unterschiedlichen Ergebnissen [Stefels, 2000]. Die Aufnahme von Sulfat unter dunklen Bedingungen deutet darauf hin, dass die benötigte Energie für die Reduktion zu Sulfid nicht direkt von der Photosynthese abhängig ist. Jedoch führt erhöhte UV-Einstrahlung zu Stress in den Organismen und manche Algen können diesem mit gesteigerter DMSP-Produktion entgegenwirken (siehe Kapitel 2.3.4.3).

Auch Temperatur- und Salzgehaltveränderungen haben einen Einfluss auf die Menge des produzierten DMSP. Der Grund für diese Abhängigkeit ist im nächsten Kapitel beschrieben. Kurzzeitige Schwankungen (Minuten oder Stunden) haben jedoch keine Auswirkungen [Stefels, 2000].

### **2.3.4 Mögliche Funktionen**

#### **2.3.4.1 Osmoregulator**

Durch die Wände einzelliger Algen kann ein rascher Austausch mit dem umgebenden salzhaltigen Medium stattfinden, der zu einer Veränderung des osmotischen Potentials und somit zur Verdünnung oder Konzentrierung von Ionen innerhalb der Zelle führt.

Für ein optimales Wachstum müssen jedoch der pH-Wert und die Zusammensetzung der Ionen und Metaboliten sehr konstant gehalten werden [Stefels, 2000]. Dafür gleichen die Zellen die Konzentrationsdifferenz durch bestimmte Verbindungen, wie zum Beispiel GBT oder Zucker, aus. Da DMSP eine ähnliche chemische Struktur wie GBT hat, wird vermutet, dass es ebenfalls für die Regulierung des osmotischen Drucks eingesetzt wird. In zahlreichen Studien wurde bei Erhöhung des Salzgehaltes ein Anstieg von DMSP beobachtet [Vogt und Liss, 2009]. Bei einem hyperosmotischen Schock wurde jedoch keine rasante Steigerung des intrazellulären DMSP festgestellt [Vogt und Liss, 2009], was darin begründet liegt, dass die Synthese von DMSP nur langsam abläuft [Reed, 1983] und somit keine Reaktion auf schnelle Änderungen des Salzgehaltes möglich ist.

#### **2.3.4.2 Kryoprotektion**

Viele Osmolyte wirken ebenfalls als thermale Stabilisatoren von Proteinen und Enzymen. Dieser Effekt wurde auch bei DMSP beobachtet [Nishiguchi und Somero, 1992]. Des Weiteren konnte eine gesteigerte Enzymaktivität bei erhöhter DMSP-Konzentration gemessen werden [Karsten *et al.*, 1996]. Die in polaren

Macroalgen gefundenen Konzentrationen [Karsten *et al.*, 1996] sind hoch genug, um Enzyme und Proteine bei sehr niedrigen Temperaturen zu schützen [Stefels, 2000].

### **2.3.4.3 Antioxidant**

Unter hoher UV-Einstrahlung sind Algenzellen oxidativem Stress in Form von Radikalen (z. B. Hydroxylradikalen (OH•) und Singulett-Sauerstoff) ausgesetzt.

DMSP reagiert sehr schnell mit OH• und kann so als effizienter Radikalfänger fungieren. Zusätzlich entstehen durch die enzymatische Spaltung von DMSP zwei Verbindungen, DMS und Acrylat, die noch schneller mit OH• reagieren und DMS sogar mit Singulett-Sauerstoff.

Auch die Oxidationsprodukte von DMS (DMSO und Methylsulfinssäure) fangen OH• wirkungsvoll ab. Dadurch ergibt sich ein Reaktionssystem, das weitaus effektiver gegen oxidativen Stress wirkt als andere, wie zum Beispiel Ascorbat [Sunda *et al.*, 2002].

### **2.3.4.4 Nährstoffquelle**

DMSP kann vor allem von Bakterien als Quelle für Schwefel und Kohlenstoff genutzt werden [Simó, 2001]. So nehmen 40 - 50 % der heterotrophen Bakterien Schwefel über DMSP auf [Simó, 2004]. Ebenfalls wird es als Methyl-Donor in metabolischen Reaktionen verwendet [Kiene, 1996; Ishida, 1986].

### **2.3.4.5 Overflow-Mechanismus**

Bei Nährstoffmangel und viel Licht kann durch zu hohe Photosyntheseraten ein Energieüberschuss entstehen, der aufgrund des niedrigen Nährstoffgehalts nicht genutzt werden kann, um Biomasse aufzubauen. Um sich vor unausgeglichem Wachstum zu schützen, also die Photosyntheserate zu kompensieren, wird diese Energie für die Synthese von DMSP verwendet. Durch Abspaltung der Stickstoffeinheit von Methionin wird DMSP gebildet, wodurch Stickstoff in der Zelle freigesetzt wird und Kohlenstoff-Fixierung sowie Aminosäuresynthese trotz Nährstoff-



mangel fortgesetzt werden können [Stefels, 2000]. Gleichzeitig werden die Konzentrationen von Methionin und Cystein gering gehalten, wodurch ein enzymatischer Inhibitoreffekt, der bei zu hohen Konzentrationen die Synthese blockiert [Giovanelli, 1990], unterdrückt wird.

Die täglichen Absonderungsraten von DMSP (1 - 10 % [Laroche *et al.*, 1999]) reichen aus, um als Overflow-Mechanismus zu wirken. Extrazellulärer Abbau durch DMSP-lyase (siehe Kapitel 2.3.5) hält einen Membrangradienten aufrecht, der die Ausscheidung ermöglicht [Simó, 2001].

Dieser Mechanismus könnte neben der beschriebenen strukturellen Ähnlichkeit mit GBT eine Erklärung für den Anstieg von DMSP unter Stickstofflimitierung sein.

Eventuell ist dieser Mechanismus die Erklärung für den Anstieg von DMSP unter Stickstofflimitierung und nicht die beschriebene strukturelle Ähnlichkeit mit GBT.

#### **2.3.4.6 Chemisches Signal**

Es gibt mehrere Anzeichen dafür, dass die Produkte des DMSP-Abbaus als Signale zwischen verschiedenen Organismen wirken.

So orientieren sich Seevögel bei der Futtersuche an erhöhten DMS-Konzentrationen in der Atmosphäre als Indikator für Regionen mit hoher Produktivität [Nevitt *et al.*, 1995]. Ähnliche Anziehung wird durch DMS zwischen Algen und Bakterien hervorgerufen [Zimmer-Faust *et al.*, 1996]. Auch Zooplankton kann DMS wahrnehmen und sich danach ausrichten [Steinke *et al.*, 2006], wohingegen Acrylat als chemischer Verteidigungsmechanismus gegen Zooplankton wirkt [Wolfe *et al.*, 1997].

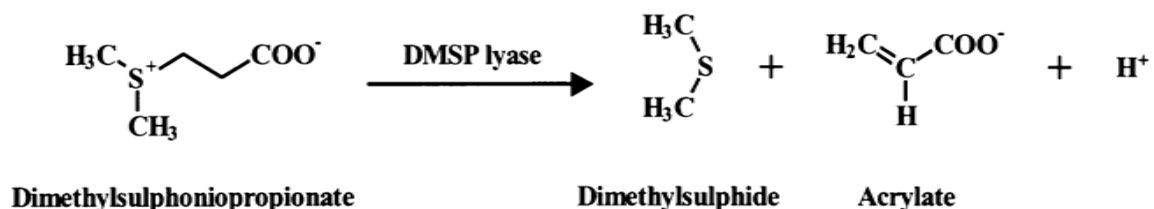
#### **2.3.5 Abbaupfade**

Das in Zellen gebildete DMSP kann durch Absonderung, Zellauflösung (programmierter Zelltod, virale Attacken) und Fraß durch Zooplankton in die Wassersäule gelangen.

Unter natürlichen Bedingungen (moderate Temperatur und pH-Wert) hat DMSP im Ozean in gelöster Form eine abiotische Halbwertszeit von etwa 8 Jahren [Darcy und Blough, 1987]. Durch biologische Einflüsse (Konsum durch Plankton) reduziert sich die Durchsatzzeit auf wenige Stunden bis zwei Tage [Kiene und Linn, 2000]. Ein kleiner Teil wird nicht konsumiert, sondern dem System durch Sedimentierung von beispielsweise Fäkalpartikeln des Zooplanktons entzogen.

DMSP kann enzymatisch von Algen und Bakterien durch DMSP-lyase in DMS und Acrylat gespalten werden (Abb. 2.2). Algen nutzen diesen Abbau, um die Konzentration von DMSP zu regulieren [Stefels *et al.*, 2007]. Die genaue Funktion und Position dieses Enzyms ist jedoch unklar, da es speziesabhängig verschiedene Varianten gibt und sowohl intra- als auch extrazellulär vorkommt [Vogt und Liss, 2009].

Heterotrophe Bakterien nutzen DMSP<sub>d</sub> hauptsächlich als Schwefelquelle über den Pfad der Demethylierung und Demethiolierung (Abb. 2.1). Dieser Weg ist gegenüber der Umsetzung zu DMS energetisch begünstigt, da Schwefel nicht zusätzlich aufgenommen werden muss [Vogt und Liss, 2009].



**Abb. 2.2:** Enzymatischer Abbau von DMSP durch DMSP-lyase [Steinke *et al.*, 2000].

## 2.4 Dimethylsulfid (DMS)

### 2.4.1 Beeinflussende Parameter

Ähnlich wie bei DMSP schlug eine direkte Korrelation von DMS-Konzentrationen mit Chl *a* oder der Primärproduktion bislang fehl, da zu viele Faktoren Auswir-

kungen auf die einzelnen Prozesse der DMS-Bildung haben [Simó, 2001; Kettle *et al.*, 1999].

Da Phytoplankton DMS nicht gezielt selbst synthetisieren kann [Simó, 2001] und DMSP sowie seine Verwertung ein wichtiger Bestandteil des Nahrungsnetzes sind, wird die Bildung von DMS durch äußere Einflüsse und die Wechselwirkungen im Nahrungsnetz bestimmt.

Die Menge des gebildeten DMS ist abhängig von der Flusssdichte, mit der der Vorläufer DMSP frei wird, und der Effizienz, mit der dieser dann zu DMS umgewandelt wird.

Am meisten DMSP wird bei der Abnahme einer Blüte frei, da dort die meisten Zellen, unter anderem durch den Alterungseffekt, geschädigt sind. Weiter beeinflussende Faktoren für den Rückgang einer Blüte sind: Konkurrenz um Ressourcen, Umwelteinflüsse (Nährstoffe, Strömungen/Verwirbelungen, Sonneneinstrahlung), Fraßdruck durch Zooplankton [Simó, 2001]. Wie viel des DMSP zu DMS umgesetzt wird, hängt vom Schwefelbedarf der Bakterien ab. Je mehr DMSP über den Demethylierung/Demethiolierungsweg umgesetzt wird, desto weniger steht der DMSP-lyase für die Umwandlung in DMS zur Verfügung [Kiene *et al.*, 2000].

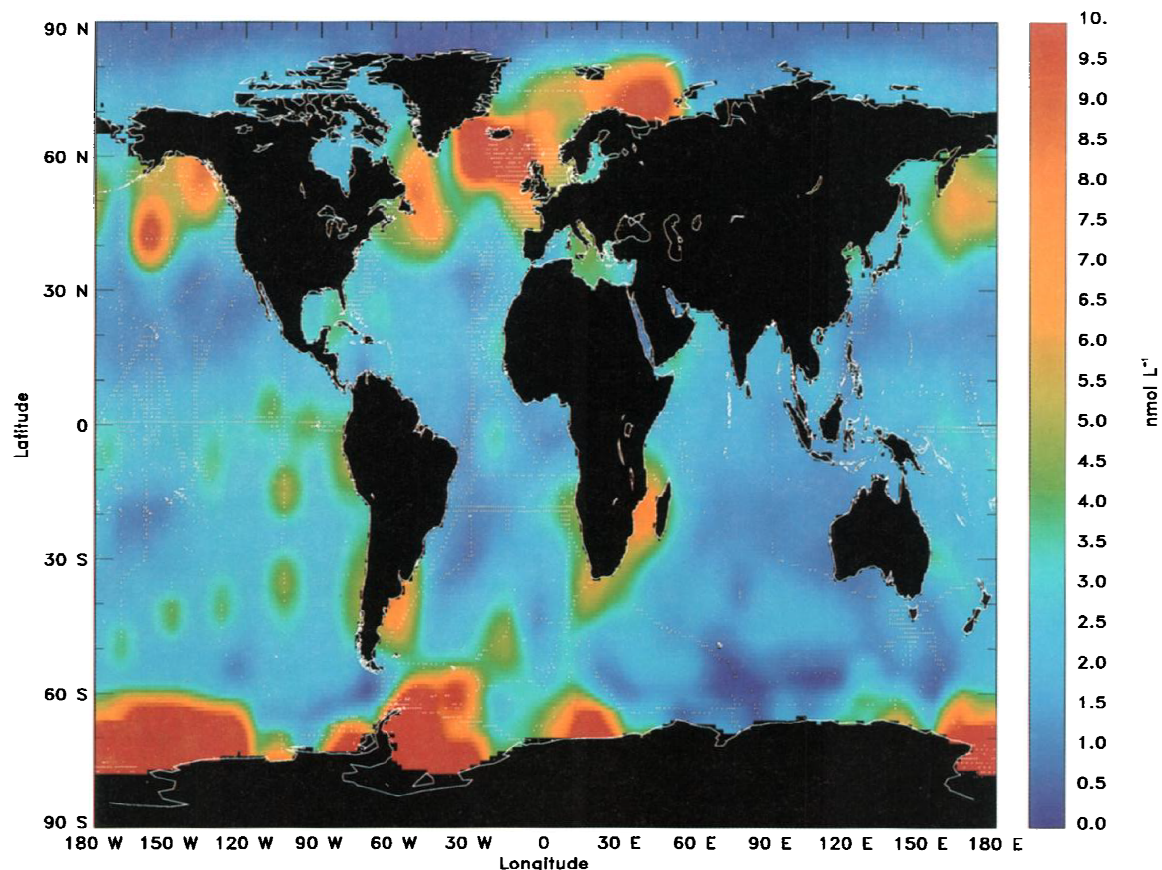
Auch die Tiefe der Mischschicht spielt aufgrund unterschiedlich starker Photoinhibition eine Rolle. [Simó und Pedrós-Alió, 1999a]. Bei flacherer Mischschicht sind die Mikroorganismen einer höheren UV-Strahlung ausgesetzt heterotrophe Bakterien werden stärker geschädigt, weil ihnen die schützenden Pigmente fehlen. Somit sinkt der bakterielle Schwefelbedarf, es wird mehr DMS gebildet und weniger wieder konsumiert. Gleichzeitig produziert das Phytoplankton aufgrund des oxidativen Stresses mehr DMSP, das als Antioxidant wirkt. Diese Faktoren führen zu einer höheren DMS-Konzentration im Ozean.

Man nennt dieses Phänomen auch Sommerparadoxon [Simó und Pedrós-Alió, 1999a], da in den oligotrophen Zonen des offenen Ozeans im Sommer aufgrund einer dünnen Mischschicht trotz geringer Primärproduktion viel DMS gebildet wird.

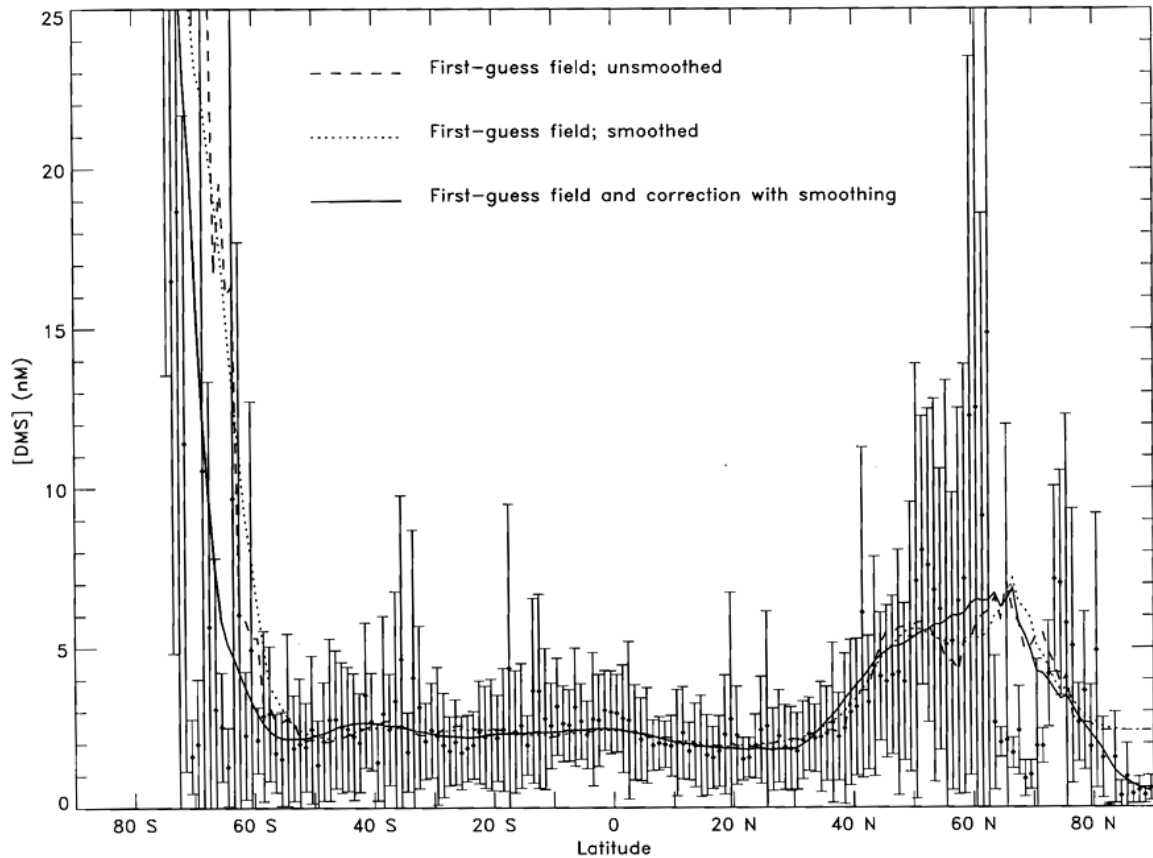
Andere Umweltfaktoren wie Temperatur, Nährstoffverfügbarkeit und Wind können ebenfalls die Größe der bakteriellen Population, Wachstumsraten und die Struktur der Gemeinschaft verändern und somit auch die DMS-Produktionsrate.

#### 2.4.2 Verteilung im Ozean

Global liegen die durchschnittlichen DMS-Konzentrationen zwischen 0,5 und 10 nmol L<sup>-1</sup> [Simó, 2001]. Kettel *et al.* [1999] hat aus einer DMS-Datenbank (<http://saga.pmel.noaa.gov/dms/>) mit über 15.000 Messungen eine globale Karte der Verteilung von DMS im Ozean erstellt (Abb. 2.3). Sie zeigt, dass die Konzentrationen über den Großteil des Ozeans sehr gering sind. Die höchsten Werte treten in Auftriebsgebieten (Nordafrika, Peru, Angola, äquatorialer Pazifik), in Küstennähe und in hohen Breitengraden (Nord- und Südhemisphäre) auf.

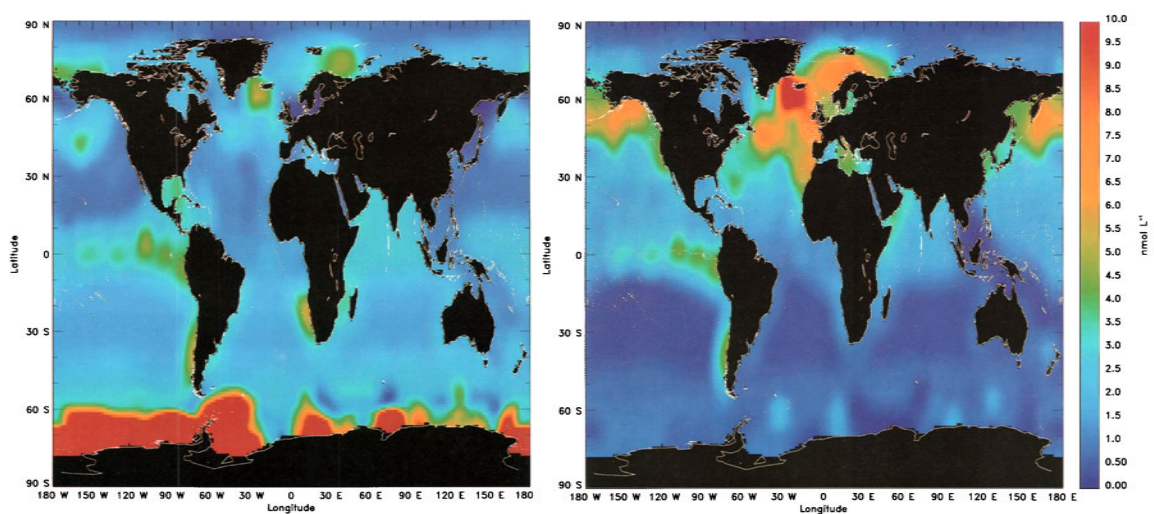


**Abb. 2.3:** Karte der über das Jahr gemittelten globalen DMS-Konzentration im Ozean (nmol L<sup>-1</sup>). Die Werte der Südhalbkugel sind durchschnittlich zu hoch berechnet, da dort die Proben hauptsächlich im Sommer genommen wurden [Kettle *et al.*, 1999].



**Abb. 2.4:** Über die Breitengrade gemittelte Verteilung der DMS-Konzentration [Kettle *et al.*, 1999].

Die Maxima vor Neufundland, südlich von Island, vor der Küste von Norwegen und im Falkland Schelf stimmen mit den Gebieten überein, die von Brown und Yoder [1994] als Regionen mit großen Coccolithophoridblüten identifiziert wurden.



**Abb. 2.5:** Karte der DMS-Konzentrationen im Januar (a) und Juli (b) [Kettle *et al.*, 1999].

Abb. 2.4 zeigt, dass die jährliche Durchschnittskonzentration von DMS zwischen  $50^{\circ}$  S und  $30^{\circ}$  N bei etwa  $2,5 \text{ nmol L}^{-1}$  liegt und es einen starken Anstieg in hohen Breitengraden gibt. Dies kommt durch die dort auftretenden großen Algenblüten im Sommer.

Des Weiteren gibt es eine starke saisonale Abhängigkeit (Abb. 2.5). Auf der Nordhalbkugel gibt es einen Anstieg im März oder April, gefolgt von einem Maximum im Juni. Der saisonale Zyklus auf der Südhalbkugel ist um 6 Monate verschoben. Dort tritt das Maximum im Januar auf.

### 2.4.3 Marine Senken

Der kleine Bereich der DMS Konzentrationen von  $0,5$  bis  $10 \text{ nmol L}^{-1}$  spricht dafür, dass Quellen und Senken stark gekoppelt sind. DMS wird innerhalb von ein bis zwei Tagen [Vogt und Liss, 2009] durch photochemische Reaktionen, Ventilation oder biologische Aufnahme durch Bakterien umgesetzt.

Es scheint, dass DMS, anders als DMSP, das von einer Vielzahl mariner Organismen konsumiert wird, nur von einigen speziellen Bakterienarten als Kohlenstoff- und Energiequelle genutzt wird [Vila-Costa *et al.*, 2006]. Selten wird es auch für den Gewinn von Schwefel verwendet [Zubkov *et al.*, 2002].

Der Hauptteil des mikrobiellen Abbaus erfolgt durch DMS-Monooxygenase, Methyltransferase und Oxidation durch DMS-Dehydrogenase [Stefels *et al.*, 2007]. Daneben kann DMS durch eine Vielzahl von Schwefel- und Ammoniumoxidationsmitteln methyloolith und photolith zu DMSO oxidiert werden [Bentley und Chasteen, 2004]. Wie genau die Enzyme und Funktionsweisen aussehen ist jedoch bisher nicht fast nicht erforscht.

Ein weiterer Verlustprozess ist die photochemische Oxidation zu DMSO [Brimblecombe und Shooter, 1986]. Dabei werden jedoch lediglich 14 % des DMS umgewandelt [Kieber *et al.*, 1996]. Photolytischer Zerfall wird durch Licht [Brugger *et al.*, 1998], farbiges gelöstes organisches Material [Brugger *et al.*, 1998], Tempe-

ratur [Toole *et al.*, 2003], Nitrat [Toole *et al.*, 2004; Bouillon und Miller, 2004] und Bromidionen [Bouillon und Miller, 2005] ausgelöst.

Vertikaler Export durch Vermischung oder Sedimentierung von Partikeln, an die DMS angelagert ist, ist nur unzureichend quantifiziert [Stefels *et al.*, 2007].

Insgesamt ist die bakterielle Zersetzung dominierend. Nur ein sehr geringer Teil wird als flüchtiges DMS in die Atmosphäre abgegeben [Kiene und Bates, 1990]. Eine Untersuchung zeigt, dass nur etwa 1,3 % des partikulären DMSP, über die Umwandlung in DMS, und 10 % des produzierten DMS schließlich in der Atmosphäre enden [Archer *et al.*, 2001].

Die oben genannten Faktoren, die die bakterielle Aktivität beeinflussen (UV-Strahlung, Temperatur, Nährstoffe, gelöstes organisches Material), spielen nicht nur für die Bildung von DMS eine Rolle, sondern wirken sich auch auf die Abbauprozesse aus. Deshalb ist es sehr schwierig, die einzelnen Prozesse getrennt zu quantifizieren [Simó und Pedrós-Alió, 1999b].

Durch eine Studie [Simó und Pedrós-Alió, 1999b], in der die Raten von Photolyse, mikrobieller Konsumierung und Ventilation bei verschiedenen Bedingungen verglichen wurden, ergab sich, dass die Photooxidation bei hoher Strahlung (klarer Himmel) und flacher Mischschicht dominiert. Bei dickerer Mischschicht und/oder bewölktem Himmel überwiegt dagegen der bakterielle Verbrauch. Ventilation ist nur eine geringe Senke, die lediglich in einem Sturm von Bedeutung ist.

#### **2.4.4 Eintrag in die Atmosphäre**

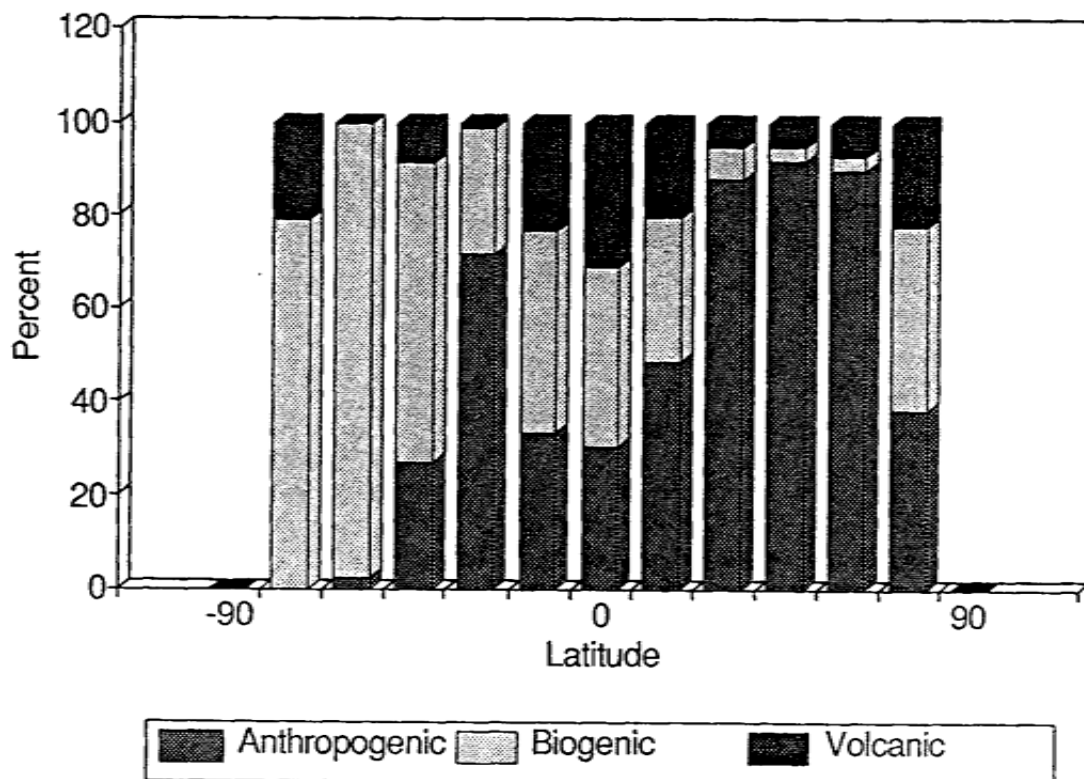
Wie oben bereits beschrieben, entweicht nur ein kleiner Teil des produzierten DMS in die Atmosphäre. Dieser gleicht jedoch die Rechnung des Schwefeltransports zwischen den einzelnen Reservoirs Ozean, Atmosphäre und Festland aus [Brimblecombe und Shooter, 1986].

Eine genaue Flussberechnung ist jedoch sehr schwierig, da es sehr viele Parameter mit nicht genau bekannter Abhängigkeit gibt. Die Ergebnisse bisheriger Kalkulationen liegen in einem Bereich von 15 - 50 TgS j<sup>-1</sup> mit einem Mittelwert bei

22 TgS j<sup>-1</sup> [Kettle und Andreae, 2000], was 95 % des gesamten Eintrags von DMS in die Atmosphäre entspricht [Stefels *et al.*, 2007].

Der natürliche Schwefelkreislauf wurde durch anthropogene Einflüsse stark verändert. Der Anteil biogener Emissionen an den gesamten Schwefelemissionen beträgt 23 % [Simó, 2001], wobei 97 % davon auf DMS entfallen [Gondwe *et al.*, 2003]. Anthropogene und vulkanische Emissionen leisten einen Beitrag von 70 % beziehungsweise 7 % [Simó, 2001]. Aufgrund der sehr kurzen Lebenszeit von anthropogenem Schwefel trägt dieser jedoch nur 37 % zum klimaaktiven Sulfat in der Atmosphäre bei. Der Wert der biogenen Quellen liegt bei 42 % und vulkanischer Schwefel macht 18 % aus.

Bei dieser Verteilung gibt es allerdings große Unterschiede zwischen der Nord- und der Südhalbkugel (Abb. 2.6). Während in der Nordhemisphäre 90 % des Schwefels aus anthropogenen Quellen stammen und nur 8 % natürliche Emissionen sind, wird in der Südhemisphäre nahezu alles Sulfat in der Atmosphäre, das nicht durch Meersalz entstanden ist, durch DMS erzeugt.



**Abb. 2.6:** Globale Emission von anthropogenem (inklusive Verbrennung von Biomasse, z. B. Waldbrände), biogenem (marin und terrestrisch) und vulkanischem Schwefel [Bates *et al.*, 1992].



### 2.4.5 Umsetzung in der Atmosphäre

In der Atmosphäre wird DMS innerhalb einiger Stunden bis Tage [Shon *et al.*, 2001] durch freie Radikale wie  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{BrO}\cdot$ ,  $\text{Cl}\cdot$  und  $\text{NO}_3\cdot$  [Barnes *et al.*, 2006] zu einer Vielzahl von Schwefelverbindungen oxidiert [von Glasow und Crutzen, 2004].

Diese Verbindungen können als Wolkenkondensationskeime (CCN = cloud-condensation nuclei) agieren, woran Wasser kondensieren kann, was zur Bildung von Wolken führt und somit das Rückstrahlvermögens (Albedo) der Erde erhöht. Aber auch CCN an sich können Sonneneinstrahlung reflektieren. Beides beeinflusst die globale Strahlungsbilanz und somit die Temperatur der Erdoberfläche.

Die wichtigsten Radikalspezies sind  $\text{OH}\cdot$  und  $\text{NO}_3\cdot$ , wobei die Oxidation durch Hydroxylradikale tagsüber dominiert. Das Nitratradikal ist nur während der Nacht, über Land und in küstennahen Regionen von Bedeutung [Vogt und Liss, 2009].

Es konnten zwei wesentliche Mechanismen zur Oxidation von DMS in der Atmosphäre identifiziert werden, die in Abb. 2.7 dargestellt sind. Der Additionsweg führt zur Bildung von DMSO, welches weiter zu Methylsulfinsäure und Methansulfonsäure oxidiert wird. Bei der Abstraktion wird DMS durch eine Reaktionskaskade in  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Methansulfonsäure umgewandelt [von Glasow und Crutzen, 2004]

Fast alle dieser Oxidationsprodukte werden von bereits existierenden Partikeln adsorbiert. Jedoch führt nur die Bildung von neuen CCN bei gleichbleibender Wassermenge zu einem Anstieg der Albedo, da hierdurch die Anzahl der Wolken vergrößert und ihre Lebenszeit verlängert wird.

Lediglich aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (=  $\text{SO}_4^{2-}$ ) können neue Partikel entstehen. Daher ist die Verteilung dieses Sulfats, das nicht durch Meersalz in die Luft gelangt ist (NSS- $\text{SO}_4^{2-}$  = non-seasalt- $\text{SO}_4^{2-}$ ), besonders wichtig.

Betrachtet man den Beitrag, den DMS zum NSS- $\text{SO}_4^{2-}$  liefert, lassen sich große regionale und saisonale Unterschiede feststellen [Gondwe *et al.*, 2003]. Global beträgt dieser Anteil 18 %. In der Nordhemisphäre sind es, bedingt durch die

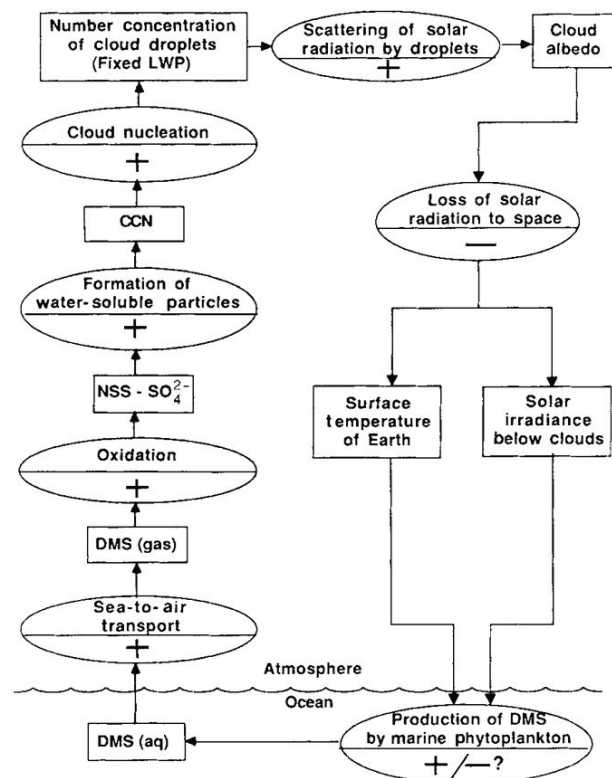


selbstregulierenden Rückkopplungseffekt, wobei das Plankton durch Steuerung der DMS-Produktion den Strahlungshaushalt der Erde beeinflussen kann und für sich selbst den Photostress auf ihre Zellen mindert.

Bei einer Temperatursteigerung wird mehr DMS produziert, welches dann in die Atmosphäre gelangt und dort oxidiert wird. Durch Bildung von mehr CCN und neuen Wolken wird das Rückstrahlvermögen der Erde erhöht und die Temperatur gesenkt. Dadurch wiederum wird die Produktion von DMS gesenkt. In Abb. 2.8 sind die einzelnen Schritte schematisch dargestellt.

Auf Grund des angenommenen Altruismus der Algen, durch die Regulierung des Klimas begünstigen sie auch andere Spezies, wird die CLAW-Hypothese sehr kontrovers diskutiert [Simó, 2001]. Wegen des vermuteten Kompensationseffekts gegenüber Treibhausgasen führte sie dennoch zu großem Interesse und intensiver Forschung am DMS-Zyklus.

Die durch Quinn und Bates [2011] in Frage gestellte Verbindung von Phytoplankton über DMS mit dem Klima unterstützt allerdings die Kritiker und wirft erneut die Fragen auf, welche Rolle DMS im Schwefelkreislauf tatsächlich spielt.



**Abb. 2.8:** Schema der CLAW-Hypothese [Charlson *et al.*, 1987].

## 2.5 Dimethylsulfoxid (DMSO)

### 2.5.1 Quellen und Senken

Über den Pfad von DMSO ist wenig bekannt. Es nimmt ca. 20 % des dimethylieren Schwefels ein [Simó, 2004] und kommt ebenfalls in gelöster und partikulärer Form vor. Dabei ist es so allgegenwärtig wie DMSP, wobei die Konzentrationen von DMSP durchschnittlich etwa fünfmal höher sind als die von DMSO [Simó und Vila-Costa, 2006]. Aber im Gegensatz zu DMSP kann DMSO auch in größeren Tiefen vorkommen. So kann es bis zu einer Tiefe von 1500 m Konzentrationen von  $1,5 \text{ nmol L}^{-1}$  übersteigen [Hatton *et al.*, 1996]

DMSO kann durch die photochemischen [Brimblecombe und Shooter, 1986] oder mikrobiologischen [Taylor und Kiene, 1989] Oxidation von DMS entstehen. Dies ist detaillierter in Kapitel 2.4.3 beschrieben. Eine weitere Quelle ist die Oxidation von DMSP durch die Abstraktion eines  $\text{OH}\cdot$  [Sunda *et al.*, 2002].

Vermutlich wird DMSO ebenfalls von den DMSP-Produzenten gebildet [Simó und Vila-Costa, 2006]. Dies zeigt sich in einer Abhängigkeit zwischen DMSP und DMSO [Simó und Vila-Costa, 2006; Simó, 2004]. Dieser Zusammenhang muss auch im DMS-Zyklus berücksichtigt werden. Es wird angenommen, dass DMSO das Endprodukt in einer Reihe von Umwandlungen ist und somit als Senke von DMS fungiert. Faktoren, die die DMSO-Bildung beeinflussen, wirken sich also auch auf die DMS-Konzentrationen aus [Lee und Mora, 1999].

Allerdings ist nicht klar, ob DMSO nur aus DMSP oder DMS, welches aus DMSP gebildet wurde, entsteht oder ob es noch andere direkte Quellen gibt [Lee und Mora, 1999]. Es ist kein spezifischer Syntheseweg bekannt. Möglich ist die Produktion von intrazellulärem DMSO, ähnlich wie bei DMSP, unter Beteiligung von Stickstoff haltigen Osmoregulatoren wie GBT [Lee und Mora, 1999].

DMSO kann auch durch anaerobische Oxidation von DMSP oder DMS in Partikeln entstehen, welche dann durch Sedimentierung aus dem System entfernt werden [Hatton *et al.*, 2005].

Der biologische Verbrauch von DMSO ist bisher nur sehr wenig untersucht [Lee und Mora, 1999]. Einige Bakterien können DMSO als Schwefelquelle benutzen [Taylor und Kiene, 1989, Rammler und Zaffaroni, 1967]. Die bakterielle Reduktion von DMSO zu DMS durch DMSO-Reduktase wurde bisher allerdings nur im Labor beobachtet jedoch nicht in der Natur [Stefels, 2007].

### 2.5.2 Vermutete Funktionen

Die genaue Funktion von DMSO ist noch nicht bekannt. Jedoch gibt es einige Spekulationen über seine Rolle. Es wurde herausgefunden, dass DMSO ein effektiver Fänger für freie Radikale ist [Reid und Moody, 1994]. Sunda *et al.* [2002] stellte daher die Hypothese auf, dass es zu einem Reaktionssystem mit DMSP, DMS und MSA gegen oxidativen Stress gehört.

Anders als das Zwitterion DMSP, hat DMSO die Fähigkeit intakte biologische Membranen zu durchdringen [Stefels, 2007]. Daher wird vermutet, dass es vom Phytoplankton genutzt wird um einen Überschuss von Schwefel und Kohlenstoff auszuscheiden [Simó, 1998]. Allerdings verlieren die Zellen viel DMSO durch den Gradienten mit dem Meerwasser [Andreae, 1980b]. Dabei ist zu beachten, dass die Permeabilität von Zellen für DMSO bei niedrigen Temperaturen geringer ist [Liu *et al.*, 1997]. Das ist wichtig, sollte DMSO als Kryoprotektor fungieren.

Dies wurde von Lee und Mora [1999] postuliert, da DMSO die Fähigkeit besitzt Proteine gegen temperaturbedingte Denaturierung zu schützen [Brown *et al.*, 1977] und deshalb von vielen Forschern beim Einfrieren von Zellen als Frostschutz genutzt wird. Allerdings wurde diese Hypothese später widerlegt [Lee *et al.*, 2001].

DMSO passt trotz großer Unterschiede in der molekularen Geometrie durch minimale Änderungen der Koordination von Wasser in dessen Struktur. Die Wasserstoffbrückenbindungsstärke in DMSO-Wasser-Elektrolyt-Systemen ist sehr viel größer als in reinem Wasser [Soper, 1996]. Dadurch wird die Bindungsdynamik verlangsamt [Luzar, 1996] und als Folge daraus, der Transport von Molekülen innerhalb der Lösung der Zelle. Das führt nicht nur dazu, dass ein Substrat

langsamer zu einem Enzym gelangt, sondern zur Verringerung der Möglichkeit, dass sich das Substrat wieder von Enzym entfernt, bevor es umgesetzt wurde. Daher wird eine enzymatische Reaktion gegen über einer Reaktion mit dem Lösemittel begünstigt [Shan und Herschlag, 1996].

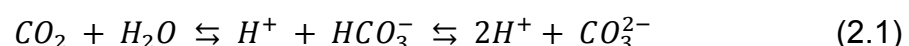
Durch die erhöhte Wasserstoffbrückenbindungsstärke in einer Lösung mit DMSO wird ebenso die Energiebarriere des enzymatischen Übergangszustandes erniedrigt und so die Reaktionsrate angehoben. Reaktionsraten werden bei niedrigen Temperaturen herabgesetzt [Johnston, 1990]. Dem kann durch die Produktion von DMSO entgegen gewirkt werden.

Des Weiteren verlieren Verbindungen ihre hohe Photostabilität, wenn DMSO als Lösemittel verwendet wird [McGarry *et al.*, 1997]. Dies wird damit erklärt, dass durch die starke Wasserstoffbrückenbindungsakzeptanz von DMSO die intramolekularen Wasserstoffbrücken gebrochen werden, die wichtig für die Photostabilität sind, und sich neue zwischen DMSO und der Verbindung bilden.

## 2.6 Ozeanversauerung

Aufgrund der Industrialisierung wurde durch fossile Brennstoffe, Zementindustrie und Veränderung in der Landnutzung verstärkt  $\text{CO}_2$  in die Atmosphäre freigesetzt.

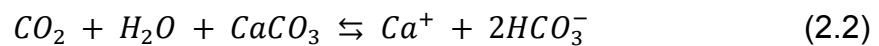
Infolgedessen stiegen die  $\text{pCO}_2$ -Werte von  $180 \mu\text{atm}$  in eiszeitlichen und  $280 \mu\text{atm}$  in vorindustriellen Zeiten [Petit *et al.*, 1999] auf momentan  $370 \mu\text{atm}$  [Riebesell, 2004]. Dabei hat der Ozean etwa die Hälfte des emittierten  $\text{CO}_2$  aufgenommen [Sabine *et al.*, 2004], wodurch es zu Verschiebungen im chemischen Gleichgewicht des Carbonatsystems gekommen ist.



Nur etwa 1 % des  $\text{CO}_2$  bleibt in gelöster Form erhalten. Der Rest reagiert mit dem Wasser zu Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ , 90 %) und Carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ , 9 %), wodurch Protonen freigesetzt werden und das Wasser versauert [Riebesell, 2004].

Durchschnittlich lag der pH-Wert im Oberflächenozean bei etwa 8,2 [Riebesell, 2004]. Dieser Wert ist bereits um ca. 0,1 Punkte gefallen und für das Ende dieses Jahrhunderts wird erwartet, dass der  $p\text{CO}_2$  auf mindestens 700  $\mu\text{atm}$  steigen wird, wenn die Emissionen mit den heutigen Trends fortschreiten, was einen weiteren Abfall von 0,3 - 0,5 Punkten zur Folge haben wird [Caldeira und Wickett, 2005].

Das aufgenommene  $\text{CO}_2$  führt nicht nur durch Reaktion mit Wasser zur Versauerung des Ozeans, sondern es beeinflusst auch die Kalkbildung der Meeresorganismen [Kleypas *et al.*, 2006].



Marine Organismen produzieren zum Schutz Schilde und Gehäuse aus Calciumcarbonat. Dieses löst sich jedoch unter den veränderten Bedingungen leichter wieder auf und die Organismen werden dadurch in ihrem Wachstum und Stoffwechsel gestört.

Insgesamt wird die Ozeanversauerung sehr wahrscheinlich große Störungen im Ökosystem und Nahrungsnetz verursachen. Welche genauen Veränderungen es dadurch geben wird, ist jedoch noch nicht ausreichend erforscht. Da sich gezeigt hat, dass DMS ein Produkt von komplexen Wechselwirkungen im Nahrungsnetz ist, ist es zu erwarten, dass sich Konzentrationen und Flusssichten durch Beeinflussung der Umsetzungswege und involvierten Spezies ändern werden.

## 2.7 *Emiliana huxleyi*

Coccolithophoride sind eine Ordnung der Haptophyten, der sogenannten Kalkalgen. Sie produzieren etwa ein Drittel des im Meer vorhandenen Calciumcarbonats [Iglesias-Rodriguez *et al.*, 2008] und verwenden es für ihre Schalen.

Ihr wohl wichtigster Vertreter ist *Emiliana huxleyi* (*E. huxleyi*), die vor allem in temperierten Gegenden vorkommt [Vogt und Liss, 2009] und im offenen Ozean sehr große Blüten formen kann (Abb. 2.9). Da sie einer der größten DMSP-

Produzent ist, trägt sie durch ihre ausgedehnte Verbreitung einen Großteil zur Konzentration der Schwefelverbindungen bei.

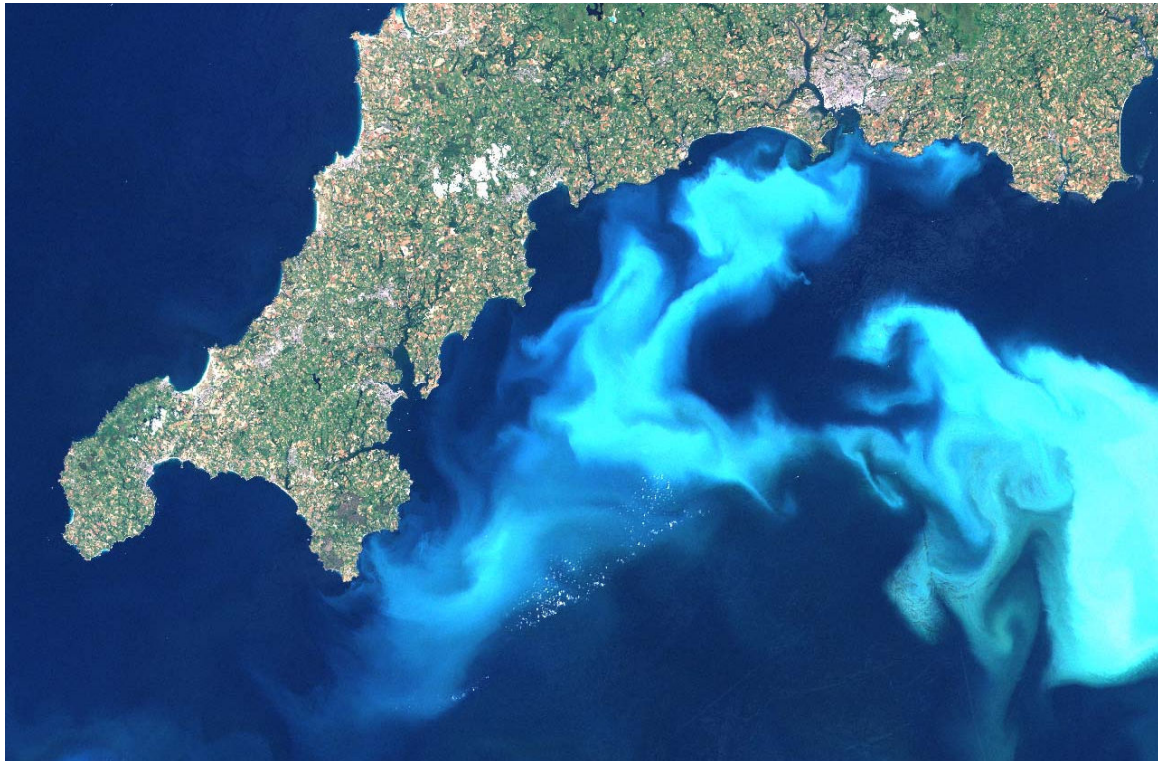


Abb. 2.9: Satellitenbild einer Blüte von *Emiliana huxleyi* vor Cornwall (England) [NASA].

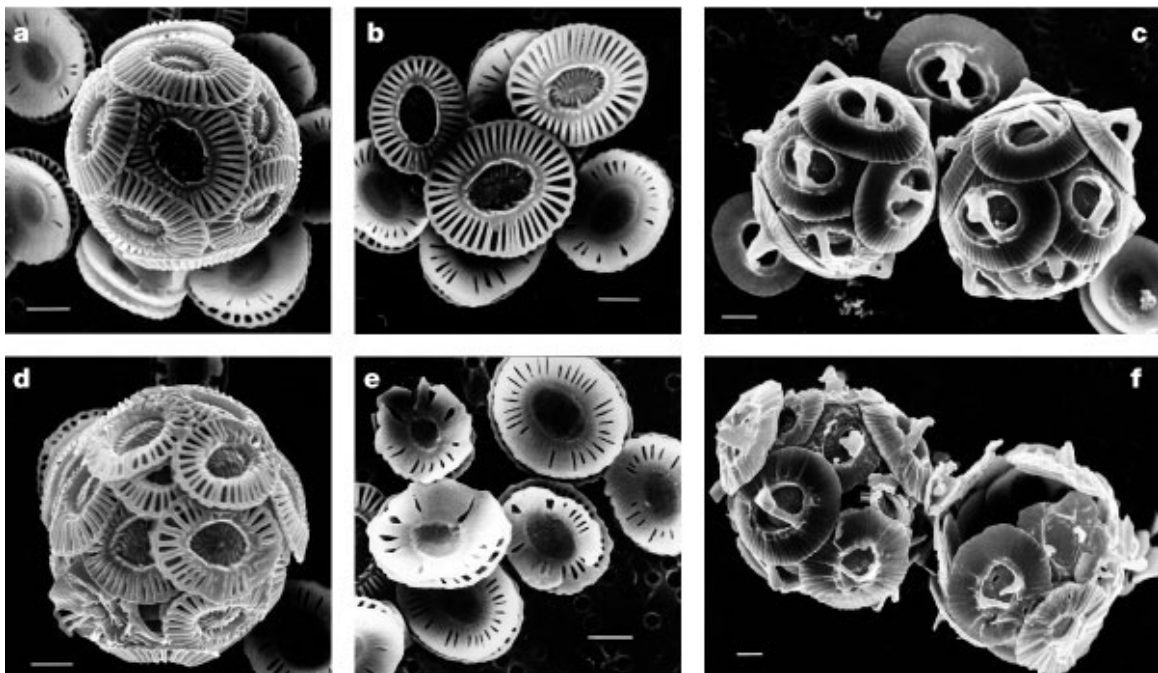


Abb. 2.10: SEM-Bilder (scanning electron microscopy) von *Emiliana huxleyi* (A, B, D, E) und *Gephyrocapsa oceanica* (C, F) aus Kulturinkubationsexperimenten mit verschiedenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen (obere Reihe: ca. 300  $\mu\text{atm}$ , untere Reihe: 780 - 850  $\mu\text{atm}$ ), Maßstabsleiste: 1  $\mu\text{m}$  [Riebesell *et al.*, 2000].



Grundsätzlich können Kalkalgen von der höheren CO<sub>2</sub>-Konzentration durch gesteigerte Photosynthese-Raten profitieren [Riebesell, 2004]. Doch wie oben schon beschrieben, werden die Kalkschalen und somit auch das Wachstum der Zellen geschädigt (Abb. 2.10).

## 2.8 Stand der Forschung: CO<sub>2</sub>-Effekt auf DMS, DMSP und DMSO

Aufgrund der postulierten Beeinflussung des Klimas durch DMS besteht besonders Forschungsinteresse an der Frage, wie sich die Konzentrationen der Schwefelverbindungen und somit auch die Emissionen von DMS, durch die Ozeanversauerung in Zukunft verändern werden.

Um das zu beantworten, wurden in der Vergangenheit schon einige Experimente, ähnlich zu dem hier beschriebenen, sowie verschiedene Laborstudien durchgeführt. Dabei zeigten sich jedoch unterschiedliche Ergebnisse. Es wurden positive und negative sowie gar keine Veränderungen der Konzentrationen festgestellt.

Zum Beispiel zeigten Mesokosmen-Experimente in den Jahren 2003 [Avgoustidi, 2007] und 2006 [Hopkins *et al.*, 2010] in Bergen eine Verringerung der DMS-Werte um 59 % und 46 % bei einem pCO<sub>2</sub> von 750 µatm. Bei einer weiteren Studie 2005 fanden verschiedene Forschungsgruppen, durch Beurteilung der Messwerte mit unterschiedlichen statistischen Methoden, widersprüchliche Ergebnisse. Während Wingenter *et al.* [2007] einen DMS-Anstieg von 26 % (± 10 %, 750 µatm) beziehungsweise 18 % (± 10 %, 1150 µatm) ermittelte, konnte Vogt *et al.* [2008] keine signifikante Änderung der Konzentrationen, sondern lediglich eine zeitliche Verschiebung der Maxima, feststellen.

Avgoustidi [2007] führte zusätzlich Laborexperimente durch, die ebenfalls eine Abnahme von DMS zeigten.

Alle Untersuchungen zeigen eine Beeinflussung der DMS-Verteilung durch CO<sub>2</sub>. Wodurch diese Veränderungen hervorgerufen wurden, konnte jedoch nicht ausreichend begründet werden.

Für DMSP zeigte sich bei der Studie 2006 eine Abnahme von 24 % [Hopkins *et al.*, 2010]. In 2005 wurde keine Veränderung festgestellt [Vogt *et al.*, 2008].

Bei Laborexperimenten mit *E. huxelyi* Kulturen [Spielmeyer und Pohnert, 2012] sowie Plankton-Gemeinschaften aus dem Nordatlantik [Lee *et al.*, 2009] konnte ebenfalls kein Effekt durch CO<sub>2</sub> auf die molaren oder intrazellulären Konzentrationen von DMSP ermittelt werden. Allerdings zeigte sich bei beiden Studien unter Treibhaus-Bedingungen (erhöhter pCO<sub>2</sub> und gestiegene Temperatur) ein Anstieg der molaren DMSP-Werte. Diese wurden jedoch nicht durch gesteigerte Produktionsraten, sondern durch eine Veränderung in der Plankton-Verteilung hervorgerufen.

Die Einflüsse verschiedener CO<sub>2</sub>-Konzentrationen auf DMSO wurden bislang noch nicht untersucht. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden die ersten auf dem Gebiet sein.

## 2.9 Ziel der Arbeit

Trotz der in Frage gestellten Klimarelevanz, ist die Veränderung des DMS-Zyklus durch Versauerung des Ozeans von Interesse. Die Auswirkungen eines sinkenden pH-Werts auf die Produktion von DMS, DMSP und DMSO sind jedoch nicht ausreichend bekannt.

Mit den sehr widersprüchlichen Ergebnissen der bisherigen Experimente kann noch keine zuverlässige Vorhersage über die Veränderung der Konzentrationen von DMS und DMSP in der Zukunft getroffen werden. Untersuchungen von DMSO unter verschiedenen CO<sub>2</sub>-Bedingungen wurden bisher noch nicht durchgeführt.

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss verschiedener CO<sub>2</sub>-Konzentrationen auf die Verteilung der Schwefelverbindungen zu untersuchen. Außerdem sollten Erkenntnisse darüber gewonnen werden, welche Faktoren die eventuell hervorgerufenen Veränderungen beeinflussen können.

Wegen der bekannten Beeinflussbarkeit durch die Ozeanversauerung und der großen Bedeutung als DMSP-Produzent wurde dafür *E. huxelyi* ausgewählt. Es sollten neue Daten gesammelt werden, die eine genauere Prognose der durch CO<sub>2</sub> hervorgerufenen Veränderungen im Schwefelkreislauf ermöglichen.



## 3 Experimentelle Methoden

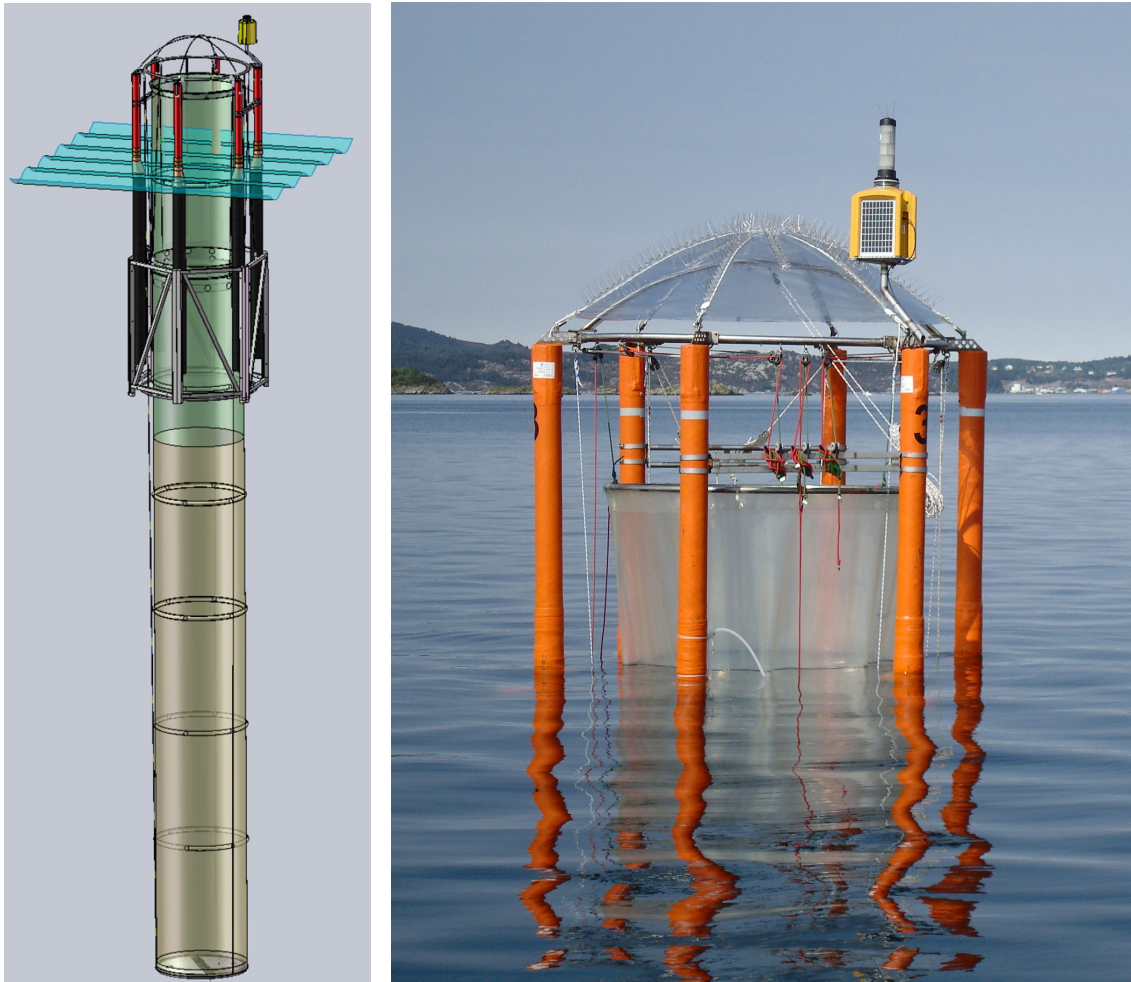
### 3.1 Mesokosmen-Experiment

Zwischen dem 30.04.2011 und 12.06.2011 wurde in der Marinen Biologischen Station Espejord, Raunefjorden, Norwegen (60,31°N, 5,16°E) ein Experiment zur Ozeanversauerung durchgeführt. Es war Teil des "Surface Ocean Processes in the Anthropocene" (SOPRAN) Projekts, bei dem die Rolle des Ozeans für das Klima und die Auswirkungen des globalen Wandels durch anthropogene Einflüsse auf den Oberflächenozean untersucht werden. Das Gebiet wurde ausgewählt, da dort im Frühling bis zu Beginn des Sommers, sehr große und intensive Blüten von *E. huxelyi* auftreten.

Für diese Studie wurden Mesokosmen eingesetzt. Sie stellen die Verbindung zwischen Laborexperiment und Feldstudie da und ermöglichen die Untersuchung eines abgeschlossenen Systems unter natürlichen Umgebungsbedingungen.

Insgesamt neun Mesokosmen, jeweils drei in einer Reihe mit Ankern an den Enden, wurden im offenen Fjord installiert. Ihr Volumen betrug etwa 75 m<sup>3</sup> und sie bestanden aus einem 25 m langen Polyethylenschlauch mit einem Durchmesser von 2 m und waren am unteren Ende mit einer Sedimentfalle verschlossen. Sie ragten ca. zwei Meter aus dem Wasser und wurden überdacht, um den Einfall von Regen und Partikeln aus der Luft zu verhindern. In Abb. 3.1 sind der schematische Aufbau sowie der Einsatz im Fjord dargestellt.

Nach der Montage und Schließung waren die Mesokosmen mit Fjordwasser gefüllt, ihr Volumen aufgrund der sehr beweglichen Wände aber nur unzureichend bekannt. Daher wurden sie mit Druckluft begast, bis die Wassermassen vollständig homogenisiert waren, und mit Salz versetzt. Durch die daraus resultierende Konzentrationsänderung konnte die Wassermenge genau bestimmt werden. Dies ermöglichte zu einem späteren Zeitpunkt eine exakte Zugabe von Nährstoffen um eine Planktonblüte zu induzieren.



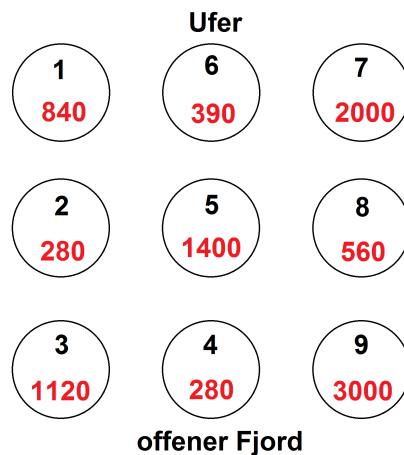
**Abb. 3.1:** Rechts: schematische Darstellung eines Mesokosmos [U. Riebesell, GEOMAR] Links: Foto eines Mesokosmos [N. Hildebrandt, AWI].

Der Start der Beprobung wurde auf den 08.05.2011 ( $t_0$ ) festgesetzt. Am selben Tag wurde nach der Probennahme mit der Ansäuerung der Mesokosmen begonnen. Mittels der Zugabe von  $\text{CO}_2$ -gesättigtem Wasser durch eine Spinne wurden die folgenden Zielwerte erreicht: der heutige Wert von  $390 \mu\text{atm}$  sowie der einfache ( $280 \mu\text{atm}$ ), zweifache ( $560 \mu\text{atm}$ ), dreifache ( $840 \mu\text{atm}$ ), vierfache ( $1120 \mu\text{atm}$ ) und fünffache ( $1400 \mu\text{atm}$ ) Wert des vorindustriellen. Zusätzlich wurden zur besseren Erkennung von Trends zwei weitere sehr hohe Werte ( $2000 \mu\text{atm}$  und  $3000 \mu\text{atm}$ ) hinzugefügt. Die Verteilung der einzelnen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen und ihre Lage sind in Abb. 3.2 gezeigt. An  $t_4$  wurde die Ansäuerung abgeschlossen.

Nach einer Ruhephase von 10 Tagen, wurden an  $t_{14}$  nach der Probennahme die Nährstoffe im doppelten Redfield-Verhältnis, dem für Plankton charakteristische

N:P-Verhältnis von 16:1 [Redfield, 1963], zugegeben. Der Grund dafür war, dass vorherige Experimente gezeigt haben, dass *E. huxelyi* am besten bei Licht, Temperaturen über 9 °C und hohem Redfield-Verhältnis blüht. In diesem Fall waren es 5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  Nitrat und 0,16  $\mu\text{mol L}^{-1}$  Phosphat. Auf die Addition von Silicat wurde verzichtet, um keine Diatomeenblüte zu begünstigen, da es deren dominierender Nährstoff ist.

Die Probennahme wurde bis  $t_{29}$  fortgeführt. Danach wurden nur noch die Nährstoff-Konzentrationen, Chl *a* Werte und Phytoplankton-Zahlen gemessen. Der genaue zeitliche Verlauf ist im Versuchsprotokoll (siehe Anhang) beschrieben.



**Abb. 3.2:** Positionen der Mesokosmen im Fjord mit zugehöriger CO<sub>2</sub>-Konzentration (rot, in  $\mu\text{atm}$ ).

### 3.2 Probennahme

Die Beprobung aller Mesokosmen erfolgte täglich mit drei Booten zwischen 09:00h und 11:00h. Dabei wurde ein 5 L fassender Probennehmer zunächst mit Fjordwasser gespült, dann vorsichtig in die Mesokosmen eingetaucht und langsam bis auf eine Tiefe von 23 m herabgelassen. Währenddessen sorgte ein eingebauter Druckmesser dafür, dass aus jeder Tiefe die gleiche Wassermenge aufgenommen wurde und man so über die Wassersäule von 0 m bis 23 m integrierte Messwerte erhielt.

Die Proben für DMS, DMSP und DMSO wurden gleich auf dem Boot blasenfrei in braune 500 mL Flaschen mit PTEF-Dichtung und Schraubverschluss abgefüllt und bis zur Rückkehr an Land in einer Kühlbox gelagert. Dort wurden sie bis zur Messung in einen Kühlschrank gestellt. Die Aufbewahrungszeit betrug in der Regel weniger als vier Stunden.

### 3.3 Probenbehandlung

Die genommenen Proben wurden schnellst möglich gemessen, um den Konsum von DMS durch Bakterien und somit Veränderungen der Konzentrationen durch biologische Aktivität zu verhindern.

Zunächst wurden die Proben mit einer Spritze langsam durch einen Filter (GF/F, Whatman, 0,7  $\mu\text{m}$ ) gedrückt. In der gefilterten Probe konnte DMS mit Hilfe eines Gaschromatographen (GC) gemessen werden (siehe Kapitel 3.4).

Nach der Messung wurden diese Proben für die Bestimmung von  $\text{DMSP}_d$  verwendet. Zu diesem Zweck wurden sie mit Natriumhydroxidpellets (NaOH zur Analyse, Merck, Darmstadt, Deutschland) versetzt, da dadurch DMSP 1:1 zu DMS abgebaut wird [Dacey und Blough, 1987]. Um eine vollständige Umwandlung zu gewährleisten, wurden die Proben mindestens 24 Stunden stehen gelassen. DMSP-Proben können auch über einige Wochen problemlos gelagert werden, ohne dass die Messergebnisse verfälscht werden [Zindler, 2008]. Das gebildete DMS wurde ebenfalls mit dem GC gemessen.

Nach der Messung von  $\text{DMSP}_d$  konnten die Proben für die Messung von  $\text{DMSO}_d$  verwendet werden. Dafür wurden sie mit einer kleinen Menge Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ , Kobalt-dotiert (7,5 %), Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland) versetzt um DMSO zu DMS zu reduzieren [Andreae, 1980a], was wiederum gemessen werden kann. Da die Umwandlung unverzüglich geschieht, mussten die Proben nach der Zugabe von  $\text{NaBH}_4$  sofort gemessen werden.

$\text{DMSP}_p$  und  $\text{DMSO}_p$  können direkt durch den Rückstand auf einem Filter, der in



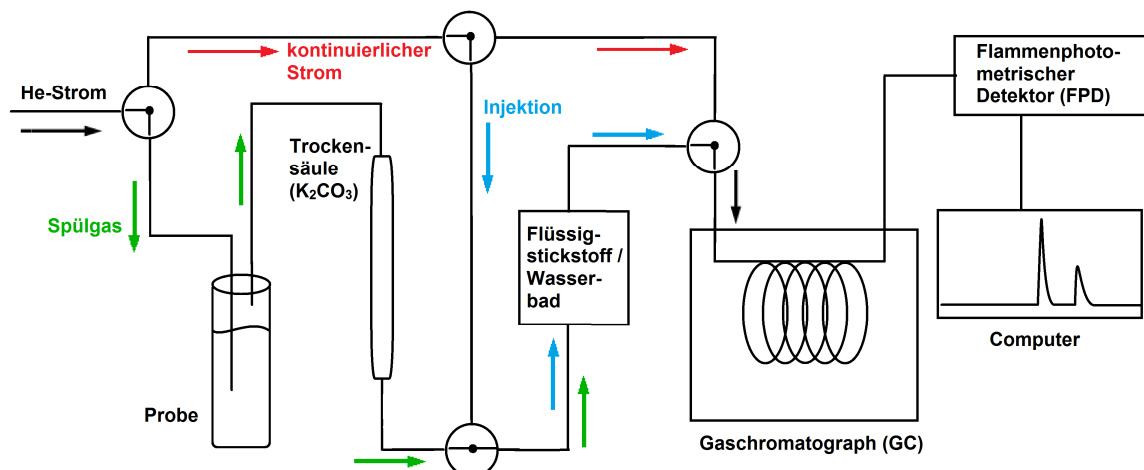
Milli Q Wasser gelöst und anschließend mit NaOH versetzt wurde, erhalten werden. Hier wurden sie aber indirekt über die total-Werte mit den gelösten Anteilen ( $\text{DMSP}_d$ ,  $\text{DMSO}_d$ ) zusammen bestimmt.

Dafür wurde ein Teil der ungefilterten Probe mit NaOH versetzt und drei Tage stehen gelassen, um alle Zellen aufzubrechen und das DMSP in DMS umzuwandeln. Nach der Messung von  $\text{DMSP}_t$  wurden die Proben wieder dafür verwendet um mit Hilfe von  $\text{NaBH}_4$  auch  $\text{DMSO}_t$  zu bestimmen.

Um aus den gemessenen total-Werten die Konzentrationen des partikulären Bestandteils zu erhalten, wurde bei DMSP vom total-Wert sowohl  $\text{DMSP}_d$  als auch DMS abgezogen. Bei  $\text{DMSO}_t$  musste nur  $\text{DMSO}_d$  subtrahiert werden um den Wert von  $\text{DMSO}_p$  zu erhalten.

### 3.4 Probenanalyse

Die verwendete Analysemethode kann sowohl im Labor als auch in Feldexperimenten standardmäßig eingesetzt werden. Sie besteht aus einer purge-and-trap-Einheit, die das DMS aus der Wasserprobe austreibt und aufkonzentriert, einem Gaschromatographen (GC) und einem Flammen-Photometer-Detektor (FPD). Der Aufbau ist schematisch in Abb. 3.3 gezeigt.



**Abb. 3.3:** Schema des Messaufbaus, inklusive einer purge-and-trap-Einheit, eines Gaschromatographen (GC) und eines Flammen-Photometer-Detektors (FPD).

Für das Experiment wurde ein Messsystem verwendet, das Wilhelm Gaul während seiner Doktorarbeit an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel aufbaute [Gaul, 2004] und welches von Cathleen Zindler in ihrer Master-Arbeit [Zindler, 2008] verbessert wurde.

Als Trägergas diente Helium (He 5.0, Air Liquide GmbH Düsseldorf), welches während der Probenbegasung aufgeteilt wurde. Ein Teil floss als kontinuierlicher Strom in das GC (Abb. 3.3, rot). Der zweite wurde zum Begasen der Probe verwendet (Abb. 3.3, grün).

Dabei wurde das Gas mit einer Flussrate von etwa  $35 \text{ mL min}^{-1}$  durch ein Glasfläschchen geleitet, das ein definiertes Probenvolumen enthielt. Durch Übersättigung der Probe mit Helium, gelangte das DMS in die Gasphase und wurde mit dem Trägergas durch eine Trockensäule (Glas, Länge: ca. 25 cm, Durchmesser 1 cm), gefüllt mit Kaliumcarbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , zur Analyse, VWR International GmbH, Hannover, Deutschland), geleitet und in einer mit Flüssigstickstoff ( $\text{N}_2$  (l)) gefüllten Kältefalle gesammelt.

Nachdem das gesamte DMS aus der Probe getrieben worden war, wurde für die Injektion das Trägergas umgeleitet (Abb. 3.3, blau) und die Kältefalle durch ein Wasserbad ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ersetzt, um das aufkonzentrierte DMS wieder in die Gasphase zu bringen und so in das GC (ICU 600 Carlo Erba Instruments, GC 6000 vega series 2) einzuleiten. Für die Trennung wurde eine auf  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizte Kapillarsäule (Varian Kapillarsäule, WCOT geschmolzenes Silicat, Länge: 30 m, Durchmesser 0,32 mm), speziell für Schwefelverbindungen, genutzt. An ihrem Ende befand sich der FPD (FPD 800 CE instruments), der mittels einer Flamme, gespeist durch Wasserstoff und synthetischer Luft ( $\text{H}_2$  5.0, Air Liquide GmbH Düsseldorf, Druck: 150 kPa; synthetische Luft, kohlenwasserstofffrei, Druck: 60 kPa), die aus der Säule austretenden Verbindungen verbrannte. Die dabei von DMS emittierte charakteristische Wellenlänge wurden vom Detektor gemessen. Das Signal wurde an einen Computer mit dem Programm "ChromStar" (Version 6.03.23, SCPA GmbH, Stuhr-Brinkum, Deutschland) weitergeleitet und in Form eines Spektrums aufgezeichnet. Durch Bestimmung der Peakflächen konnte man die DMS-Konzentrationen berechnen.

### 3.5 Kalibration und Berechnungen

Um das Messsystem zu kalibrieren, wurden zwei Standards hergestellt. Dafür wurden 10  $\mu\text{L}$  flüssiges DMS (Merck, Darmstadt, Deutschland) mit ca. 20 mL Ethylenglykol (Merck, Darmstadt, Deutschland) in einem 25 mL Glasfläschchen, das mit einem Teflonseptum verschlossen war, gemischt. Mit einer Waage wurden die genauen Mengen bestimmt. Durch Zugabe von 10  $\mu\text{L}$  des ersten Standards zu weiteren 20 mL Ethylenglykol in einem zweiten Glasfläschchen, wurde der zweite Standard mit einer DMS Konzentration von etwa  $2 - 3 \text{ nmol L}^{-1}$  hergestellt. Mit Hilfe einer Waage wurde auch hier wieder das Gewicht der einzelnen Mengen bestimmt.

Zur Berechnung der DMS-Konzentrationen in den Standards wurden die gewogenen Mengen von Ethylenglykol  $m(\text{Eth.})$  mit der Dichte  $\rho(\text{Eth.}) = 1,11 \text{ g mL}^{-1}$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) in das exakte Volumen  $V(\text{Eth.})$  umgerechnet:

$$\frac{m(\text{Eth.})}{\rho(\text{Eth.})} = V(\text{Eth.}) \quad (3.1)$$

Mit der Stoffmenge  $n(\text{DMS})$ , berechnet aus dem Gewicht  $m(\text{DMS})$  und der molaren Masse  $M(\text{DMS}) = 62,13 \text{ g mol}^{-1}$

$$\frac{m(\text{DMS})}{M(\text{DMS})} = n(\text{DMS}) \quad (3.2)$$

wurde die Konzentration  $c$  des ersten Standards (Std. 1) bestimmt:

$$\frac{n(\text{DMS})}{V(\text{Eth.})} = c(\text{Std. 1}) \quad (3.3)$$

Für den zweiten Standard wurde ebenfalls das Volumen  $V(\text{Std. 1})$  des zugefügten ersten Standards aus dem Gewicht  $m(\text{Std. 1})$  und der Dichte  $\rho(\text{Eth.})$  von Ethylenglykol berechnet (Formel 3.1). Die enthaltene Menge DMS kann hier vernachlässigt werden. Die Stoffmenge  $n(\text{DMS Std. 2})$  im zweiten Standard wurde mit Hilfe der Konzentration und dem berechneten Volumen des ersten Standards bestimmt.

$$c(\text{Std. 1}) * V(\text{Std. 1}) = n(\text{DMS Std. 2}) \quad (3.4)$$

Daraus konnte mittels des Volumens von Ethylenglykol  $V(\text{Eth. Std. 2})$  die Konzentration  $c(\text{Std. 2})$  des zweiten Standards ermittelt werden (Formel 3.3).

Für die Bestimmung der Kalibrationsgeraden, mit der die erhaltenen Peakflächen in DMS-Konzentrationen umgerechnet werden konnten, wurde eine bestimmte Menge des Standards in Milli Q Wasser (MQ) gegeben und wie eine normale DMS-Probe gemessen. Die Konzentration  $c(\text{DMS})$  wurde durch Multiplikation des Volumens  $V(\text{MQ})$  mit der Standardkonzentration  $c(\text{Std. 2})$  errechnet.

Insgesamt wurden pro Kalibration drei bis fünf Datenpunkte bestimmt und pro Punkt drei Replikate gemessen. Es wurde der Mittelwert der erhaltenen Peakflächen (PF) berechnet. Sowohl die gemittelten Peakflächen als auch die Konzentrationen wurden logarithmiert und gegeneinander aufgetragen. Durch lineare Regression (Microsoft Office Excel 2007) ergab sich eine Geradengleichung der Form:

$$\lg(\text{PF}) = m * \lg(c(\text{DMS})) + b \quad (3.5)$$

Auch von den Proben wurden drei Replikate gemessen und die Peakflächen gemittelt und integriert. Mit Hilfe der Kalibrationsgeraden wurden die Konzentrationen berechnet.

### 3.6 Fehlerbetrachtung

Es gibt einige Ursachen von Fehlern während der Probennahme, Probenbehandlung und Messung. Allerdings ist ihre exakte Bewertung schwierig, da sie nicht immer gemessen werden könne.

DMS ist leicht flüchtig und kann daher schnell aus der Probe entweichen, zum Beispiel wenn während der Probennahme nicht vorsichtig abgefüllt wird oder sich Blasen bilden. Auch wenn die Probe zu lange der Luft ausgesetzt ist, kann sie über 20 % des DMS verlieren [Zindler, 2008]. Diese Fehler sind jedoch als gering einzuschätzen, da das Abfüllen der Proben sehr vorsichtig gemacht wurde und direkt nach Beprobung der Mesokosmen erfolgte.

Die Lagerung bis zur Messung ist ebenfalls problematisch, da sich die Konzentrationen durch biologische Aktivität innerhalb weniger Stunden stark verändern können [Leck und Bagander, 1988]. Das Aufbewahren bei Dunkelheit im Kühlschrank kann die Umsetzung durch Mikroorganismen zwar verringern, jedoch nicht vollständig unterbinden. Es konnte in den Ergebnissen allerdings kein Unterschied festgestellt werden zwischen den Proben, die sofort gemessen wurden und denen, die länger gelagert werden mussten, auf Grund von Komplikationen im Messablauf, wie Verzögerung der Probennahme oder Ausfall des GCs, daher ist auch diese Fehlerquelle nicht sehr groß.

Während des Filtriervorgangs mit Hilfe der Spritze kann es durch zu großen Druck zu beschädigten Zellen kommen. Bakterien können das daraus frei gewordene DMSP sehr schnell zu DMS umwandeln und so die Konzentration erhöhen. Da das Filtrieren von Hand durchgeführt wurde, ist dieser Fehler bedeutender. Es ist sehr schwierig immer einen konstanten Druck zu erzeugen, der niedrig genug ist um keine Zellen zu beschädigen.

Im Messaufbau sind ebenfalls einige Fehlerquellen zu finden. In einer nicht vollständig dichten Apparatur kann DMS sehr schnell entweichen. Auch ein nicht konstanter Helium-Strom oder verstopfte Schläuche führen zu Schwankungen in den Messungen. Da DMS sehr reaktiv ist, kann es innerhalb des Systems von Verunreinigungen oxidiert werden oder an den verschiedenen Oberflächen von Glas, Metall, Kaliumcarbonat oder der Kapillarsäule reagieren. Um dies zu verringern wird zur Sättigung der Oberflächen vor Messung der Proben stets ein Standard gemessen.

Die mathematische Abschätzung der Summe dieser Fehler wird durch Berechnung der Variation der Messwiederholungen ermittelt. Dafür wird eine Methode von David [1951] verwendet, bei der durch Subtraktion des niedrigsten vom höchsten Wert und anschließender Division mit einem Faktor die Standardabweichung berechnet wird. Der Faktor ist abhängig von der Anzahl der Replikate. Bei drei Messwerten beträgt er 1,91 und bei zwei 1,41. Während dieses Experiments betrug die über alle Messungen gemittelte Standardabweichung 7,21 %, was ein sehr niedriger Wert ist und auf eine glaubwürdige Messanalyse hinweist.

Ein Ausfall des Heizsystems für die Kapillarsäule wurde durch einen Stromausfall an  $t_4$  verursacht, wodurch die Steuerelektronik des GC-Ofens beschädigt wurde. Dies führte in dieser Studie zu einer weiteren Fehlerquelle, die jedoch nicht mathematisch quantifiziert werden kann. Durch den Defekt war es nicht mehr möglich, die Trennsäule zu beheizen, sodass sie bei Raumtemperatur ( $T = 27 - 34 \text{ }^\circ\text{C}$ ) betrieben werden musste. Ab  $t_{19}$  konnte wieder mit geheizter Kapillarsäule gemessen werden, da ein externes Thermostat eingebaut wurde. Die Temperatur konnte allerdings nicht so konstant gehalten werden wie vor der Beschädigung ( $T = 118 - 122 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Durch die niedrige Betriebstemperatur wurde das Detektionslimit stark heraufgesetzt. Gleichzeitig war die DMS-Konzentration in den Proben sehr gering, was dazu führte, dass Messergebnisse und Detektionsgrenze sehr dicht beieinander lagen. Auf Grund dessen stieg die Messungenauigkeit zwischen  $t_5$  und  $t_{18}$  stark an. Daher sind die DMS-Werte an diesen Tagen mit einem größeren Fehler behaftet als die vorherigen und folgenden. Die Größe des Fehlers hängt stark mit der Konzentration zusammen. Je kleiner sie ist, desto größer ist die Messungenauigkeit.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Bei der Interpretation der Daten muss berücksichtigt werden, dass das Plankton, zusätzlich zu den äußeren Einflüssen wie Licht und Temperatur, durch die Zugabe von Salz und Nährstoffen sowie durch die Wände der Mesokosmen beeinflusst und wahrscheinlich gestresst wurde.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse verschiedener Parameter, die die Bildung von DMS, DMSP und DMSO beeinflussen, sowie der Schwefelverbindungen dargestellt und diskutiert. Zunächst werden die Umgebungsparameter Temperatur, Salzgehalt, Nährstoffe und CO<sub>2</sub>-Konzentration und ihre Unterschiede zwischen den Mesokosmen betrachtet. Ebenfalls wird der Verlauf des Phytoplanktons untersucht. Danach folgen eine Erläuterung der Messergebnisse der Schwefelverbindungen sowie eine Analyse ihrer CO<sub>2</sub>-Anhängigkeit. Zum Schluss werden die Produktionsraten von DMS, DMSP und DMSO betrachtet und ein Vergleich mit den bisher durchgeführten Mesokosmen-Experimenten gezogen.

Für die Auftragungen wurden die Mesokosmen farblich nach ihrer CO<sub>2</sub>-Konzentration gruppiert (Tab. 4.1). Für DMSP und DMSO wurden die Mittelwerte dieser Gruppen berechnet und ebenfalls aufgetragen.

**Tab. 4.1:** Unterteilung der Mesokosmen nach pCO<sub>2</sub> Gehalt, farblich gruppiert.

Mesokosmos	M2	M4	M6	M8	M1	M3	M5	M7	M9	Fjord
pCO <sub>2</sub> / μatm	280	280	390	560	840	1120	1400	2000	3000	
Farbe	blau			grün			rot		gelb	
Mittelwert	317 (niedrig)			840 (mittel)			2133 (hoch)			

## 4.1 Umweltfaktoren

### 4.1.1 Temperaturverlauf

Die Wassertemperatur lag zu Beginn des Experiments bei etwa 7 °C. Der darauf folgende Anstieg der Oberflächentemperatur wurde durch steigende Lufttemperatur und hohe Sonneneinstrahlung verursacht (Abb. 4.1). Im weiteren Verlauf des Experiments lag die Wassertemperatur mit 9 bis 10 °C im Bereich der Lufttemperatur. Die Mesokosmen folgen in der Temperatur dem Fjord und zeigen keine Variation mit steigendem pCO<sub>2</sub>-Gehalt. Eine temperaturbedingte Stratifizierung trat zu keinem Zeitpunkt während des Experiments im Fjord und in den Mesokosmen auf.

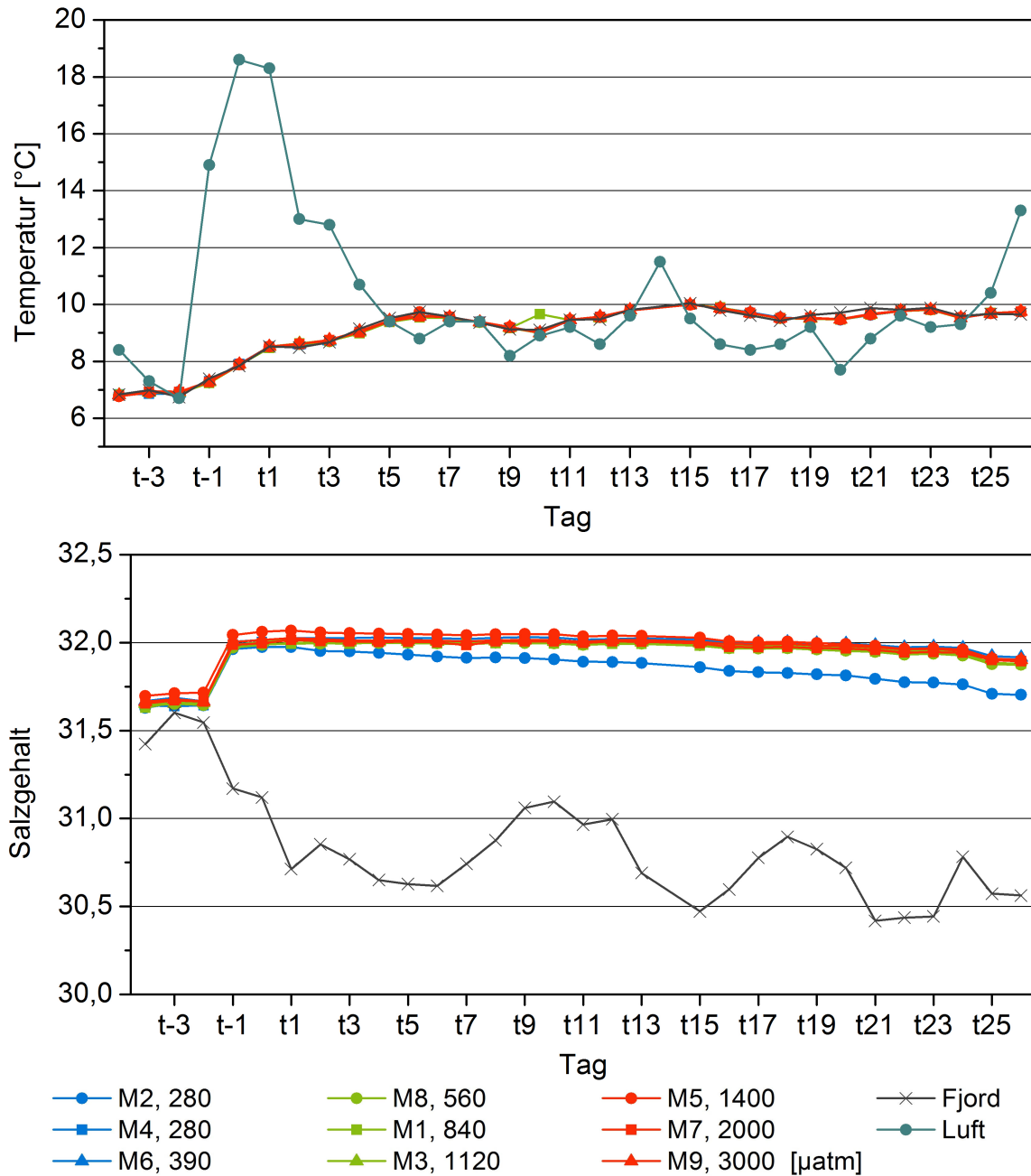
### 4.1.2 Salzgehalt

Nach Aufbau der Mesokosmen betrug der Salzgehalt ca. 31,6. Durch die Homogenisierung und anschließende Salzzugabe an t<sub>2</sub> stieg der Wert um ca. 0,3 Punkte (Abb. 4.1).

Während des Experiments entwickelte sich eine salzbedingte Schichtung in den Mesokosmen. Die Tiefe der Deckschicht betrug dabei ca. fünf Meter. Dort nahm der Salzgehalt bis zum Ende der Studie durch Frischwassereintrag um ca. 0,5 Punkte ab, wobei M2 eine stärkere Abnahme aufwies. Insgesamt sind jedoch keine Schwankungen und auch kein CO<sub>2</sub>-Effekt auf den Salzgehalt zu sehen.

Im Fjord schwankte der Salzgehalt durch den Einfluss von Strömungen und Wind zwischen 30,5 und 31,5 (Abb. 4.1). Dort variierte die Tiefe der Mischschicht sehr stark.





**Abb. 4.1:** Zeitlicher Verlauf der Temperatur (oben) und des Salzgehalts (unten) der Mesokosmen und des Fjords. Bei der Temperatur ist zusätzlich noch die Lufttemperatur eingezeichnet.

#### 4.1.3 pCO<sub>2</sub>-Veränderungen

Vor Beginn der Ansäuerung lagen die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in den Mesokosmen zwischen 300 und 500 µatm. Nach dem Erreichen der Höchstwerte durch die Ansäuerung an t<sub>4</sub> fiel der pCO<sub>2</sub> kontinuierlich ab (Abb. 4.2). Das kann sowohl durch Gasaustausch als auch durch biologische Produktivität begründet sein.

Welcher Anteil auf Gasaustausch zurückzuführen ist, wurde durch die Zugabe von Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) zu einzelnen Mesokosmen überprüft.  $\text{N}_2\text{O}$  verhält sich im Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre ähnlich zu  $\text{CO}_2$ , ist jedoch biologisch inaktiv. Die Messungen werden noch analysiert.

#### 4.1.4 Nährstoffkonzentrationen

Nach der Homogenisierung waren die Nährstoffkonzentrationen in allen Mesokosmen sehr ähnlich. Nitrat lag zwischen  $1,5$  und  $1,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ , Phosphat bei  $0,15 \mu\text{mol L}^{-1}$  und Silicat zwischen  $1,2$  und  $1,3 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Abb. 4.2). Es folgte eine Aufnahme der Nährstoffe. Das Redfield-Verhältnis betrug während dieser Phase im Durchschnitt  $9:1$  (Abb. 4.3). Nachdem Nitrat vollständig verbraucht und die Phosphatkonzentrationen auf einen Wert von ca.  $0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$  gesunken war, wurde auch die Aufnahme von Silicat und somit die Phytoplanktonblüte gestoppt.

Daher erfolgte eine Nährstoffzugabe an  $t_{14}$ . Es wurde ein Nitrat-Wert von etwa  $5,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  in allen Mesokosmen erreicht. Die Phosphat-Konzentrationen zeigten eine Streuung von  $0,14$  bis  $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Nach der Addition lag das Redfield-Verhältnis während der zweiten Phase des Experiments durchschnittlich bei  $28:1$ . Dies weist auf eine hohe Eutrophierung hin.

Durch biologische Aktivität nahmen die Konzentrationen nach der Zugabe wieder ab. Phosphat erreichte dabei an  $t_{21}$  wieder einen Wert von etwa  $0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$  und stagnierte danach. Für Nitrat sanken die Werte bis  $t_{22}$  rasch auf ca.  $2 \mu\text{mol L}^{-1}$  und nahmen danach bis zum Ende des Experiments nur noch langsam bis ca.  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  ab. Silicat wurde bis  $t_{19}$  nahezu vollständig verbraucht.

Eine Beprobung unterschiedlicher Tiefen zeigte eine Stratifizierung, sodass Nährstoffe fast nur noch unterhalb der Deckschicht ab einer Tiefe von ca.  $5$  m zu finden waren. Die Konzentrationen wurden aus integrierten Proben bestimmt und spiegeln daher hauptsächlich die Nährstoffverhältnisse in größeren Tiefen wider, wobei die Blüte in der Deckschicht nährstofflimitiert war. Die starke Abnahme von Silicat, vor allem zwischen  $t_{15}$  und  $t_{19}$ , ist wahrscheinlich auf den Konsum durch Diatomeen zurück zu führen.

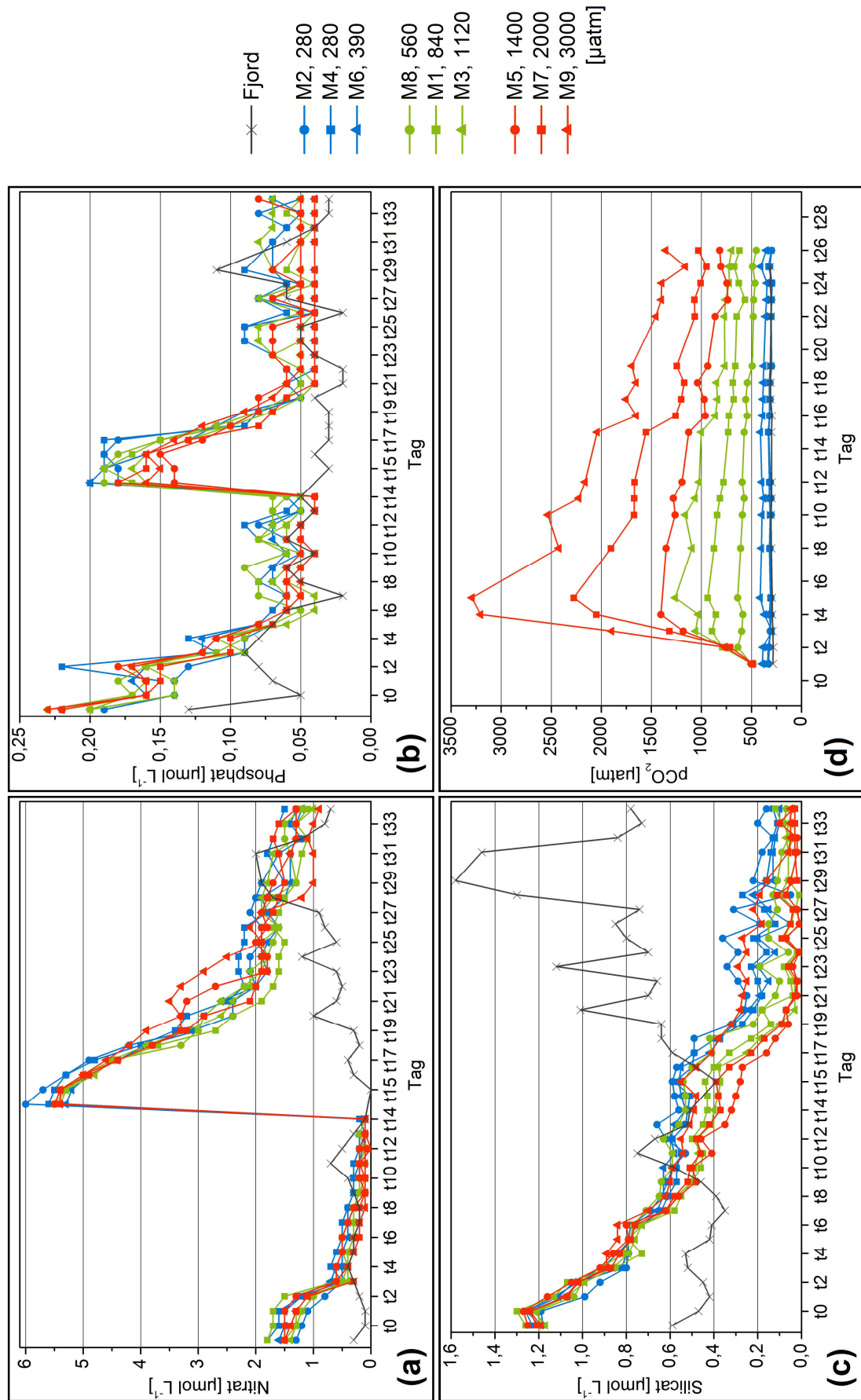
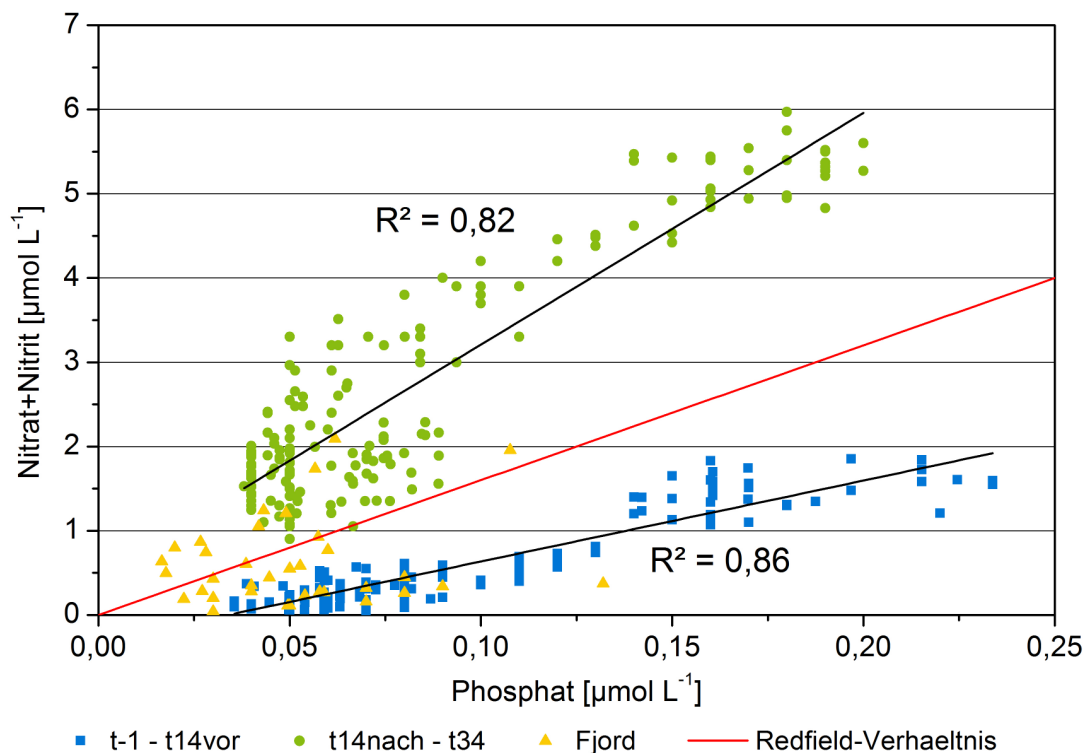


Abb. 4.2: Zeitlicher Verlauf der Konzentration von Nitrat (a), Phosphat (b), Silicat (c) und CO<sub>2</sub> (d) im Fjord und in den Mesokosmen. An t<sub>1,4</sub> wurde für Nitrat, Phosphat und Silicat zweimal, vor und nach der Nährstoffzugabe, gemessen.

Im Fjord waren die Konzentrationen von Silicat und Nitrat zu Beginn konstant bei  $0,4$  bis  $0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$  und  $0,3$  bis  $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  und stiegen ab  $t_{15}$  auf  $1,6 \mu\text{mol L}^{-1}$  und  $2 \mu\text{mol L}^{-1}$  an. Der Phosphat-Wert lag über die gesamte Zeit relativ konstant bei  $0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Betrachtet man den Verlauf des Experiments, kann man trotz vereinzelter Schwankungen zwischen den Mesokosmen erkennen, dass die Nährstoffverteilung nicht von den verschiedenen  $\text{CO}_2$ -Gehalten beeinflusst wurde. Aus dieser Beobachtung kann geschlussfolgert werden, dass der Konsum durch die Organismen nicht beeinträchtigt war. Dies steht im Widerspruch zu einigen Laborexperimenten mit Monokulturen von Coccolithophoriden. Hier zeigte sich unter erhöhtem  $\text{pCO}_2$  auch eine Erhöhung des Konsums (Zindler, persönliche Kommunikation). Diese Veränderung konnte in den Mesokosmen nicht beobachtet werden. Das ist darauf zurückzuführen, dass die Arten, die unter erhöhtem  $\text{pCO}_2$  Nachteile haben, durch andere ersetzt wurden, sodass der  $\text{CO}_2$ -Effekt auf die Nährstoffaufnahme einzelner Arten, in der Planktongemeinschaft nicht mehr zu erkennen ist.



**Abb. 4.3:** Auftragung der Summe von Nitrat und Nitrit gegen Phosphat, vor der Nährstoffzugabe (blau) und danach (grün). Der Fjord ist separat eingezeichnet (gelb). In rot ist das Redfield-Verhältnis von 16:1 eingetragen.

## 4.2 Phytoplankton-Verteilung

Bei Chlorophyll *a* (Chl *a*) handelt es sich um ein nicht artenspezifisches sondern gemischtes Signal für Photosynthese betreibendes Plankton. Im Laufe des Experiments gab es zwei Maxima, an  $t_3$  und  $t_{19}$  mit einer Höhe von 3 bis 4  $\mu\text{g L}^{-1}$  und 3 bis 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Abb. 4.4). Man kann daher von zwei Blüten sprechen, die jeweils eine Tiefe von 15 m hatten, was durch Messung der Trübung bestimmt wurde.

Zu Beginn der ersten Blüte stiegen die Chl *a* -Konzentrationen in allen Mesokosmen gleichzeitig an. Danach fielen die Mesokosmen mit niedrigem  $\text{CO}_2$ -Gehalt eher wieder ab, als die mit hohem. Alle erreichten jedoch ähnliche Werte von ca. 2  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Nach einer kurzen Stabilisierungsphase gab es durch die Zugabe der Nährstoffe einen erneuten Anstieg. Dabei erreichten die Mesokosmen mit hohem  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen geringere Chl *a* Werte (3  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) im Vergleich zu den Mesokosmen mit niedrigem  $\text{CO}_2$ -Gehalt (4  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), zeigten aber auch einen langsameren Abfall. Im Fjord schwankten die Chl *a* Werte zwischen 1 und 2  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Trotz dieser unterschiedlichen Entwicklung zeigen die zeitlich integrierten Werte der einzelnen Mesokosmen keinen  $\text{CO}_2$ -Effekt.

Einen Beitrag zum Chl *a* lieferte *E. huxelyi*, deren Zellzahlen jedoch während des gesamten Experiments sehr klein waren (Abb. 4.4). Auch hier zeigten Proben aus unterschiedlichen Tiefen, dass sich die Blüte nur auf die Deckschicht beschränkte.

Zunächst stiegen die Werte sowohl im Fjord als auch in den Mesokosmen um den geringen Wert von 100 Zellen  $\text{mL}^{-1}$  an. Nach Absinken der Zellzahlen stabilisierten sie sich bei unterschiedlichen Werten: je höher der  $\text{pCO}_2$ , desto niedriger die Zellzahlen.

Nach der Nährstoffzugabe in den Mesokosmen stiegen die Zellzahlen in allen Mesokosmen an. Im Fjord wurde ebenfalls eine Zunahme beobachtet. Dort wurden durch Tiefendurchmischung Nährstoffe eingetragen. In den drei Mesokosmen mit den höchsten  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen (M5, M7, M9) und in M8 und M3 nahmen die Zellzahlen nur langsam zu und überschritten 300 Zellen  $\text{mL}^{-1}$  bis zum Ende des Experiments selten. Wohingegen der Fjord, die drei Mesokosmen

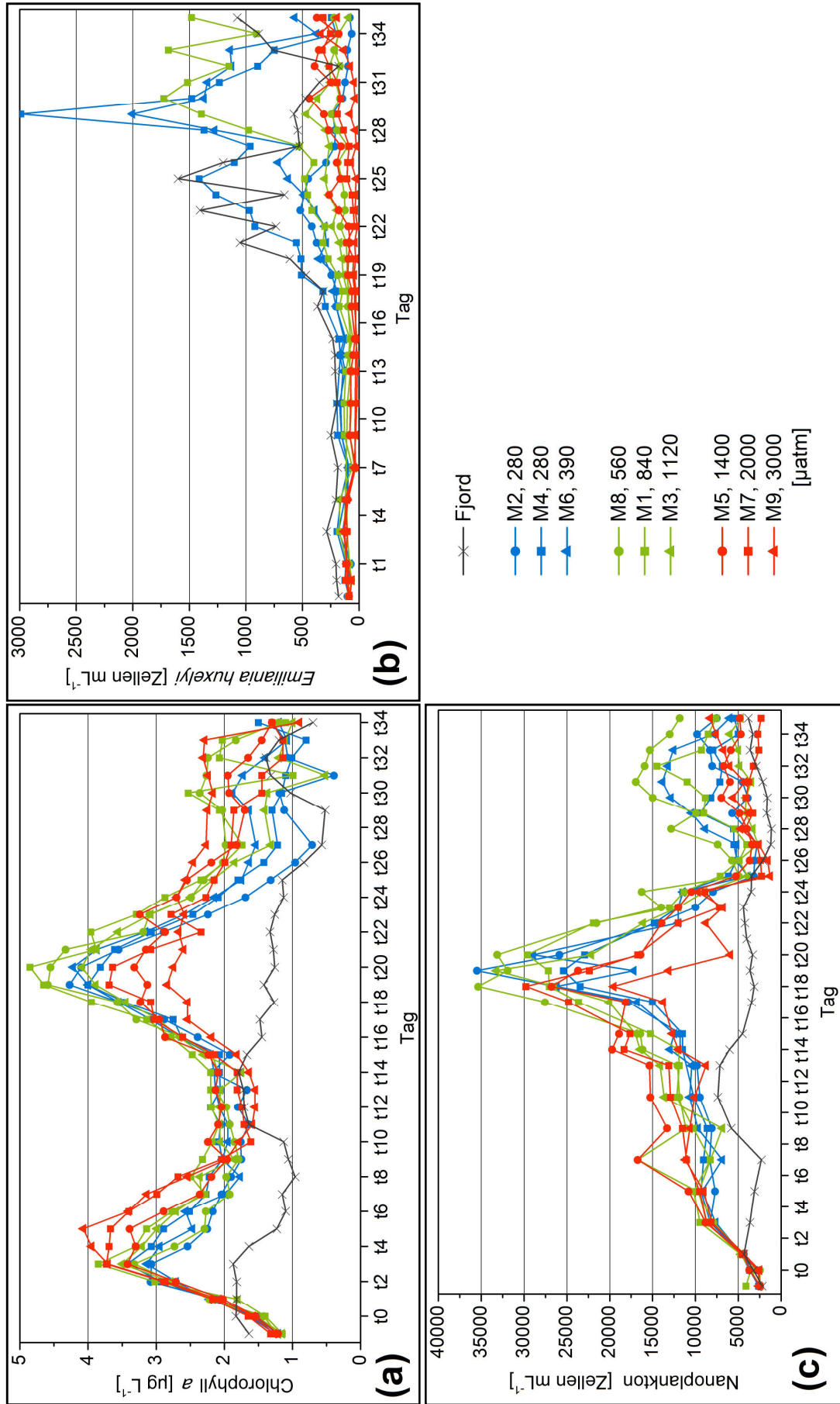
mit den niedrigsten pCO<sub>2</sub>-Werten (M2, M4, M6) und M1 einen stärkeren Anstieg zeigten. Dabei lagen zu Beginn der Blüte die Zellzahlen im Fjord und in M4 am höchsten Abb. 4.4.

Die zwei Mesokosmen mit 280 µatm CO<sub>2</sub> zeigten ein sehr unterschiedliches Verhalten. Während in M2 die Werte 500 Zellen mL<sup>-1</sup> lediglich knapp überstiegen und ab t<sub>23</sub> wieder abfielen, erreichte M4 sein Maximum von ca. 3000 Zellen mL<sup>-1</sup> an t<sub>29</sub>. M6 zeigte sein Maximum von 2000 Zellen mL<sup>-1</sup> ebenfalls an t<sub>29</sub>. Der Fjord erlangte seinen Höchstwert mit ca. 1500 Zellen mL<sup>-1</sup> an t<sub>26</sub>. Die Zellzahl in M1 fiel während des Experiments nicht mehr ab.

Insgesamt zeigt sich in den Zellzahlen von *E. huxelyi* trotz einiger Abweichungen (z. B. M2 und M4) eine starke CO<sub>2</sub>-Abhängigkeit. Dabei ist der größte Effekt zwischen den Mesokosmen mit niedrigen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen (280 – 840 µatm) zu sehen (Abb. 4.4). Die Mesokosmen mit hohen pCO<sub>2</sub>-Werten verhielten sich mit sehr niedrigen *E. huxelyi* Zellzahlen sehr ähnlich zueinander, obwohl sie sehr unterschiedliche CO<sub>2</sub>-Gehalte hatten. Das lässt vermuten, dass ein Anstieg des pCO<sub>2</sub> vom vorindustriellen Wert bis ca. 560-840 µatm den größten Effekt auf *E. huxelyi* hat, während höhere Werte auf die Organismen annähernd tödlich wirken.

Nach der Nährstoffzugabe waren Diatomeen dominierend (Aud Larsen, persönliche Kommunikation). Dies ist wichtig für die Interpretation der Daten der Schwefelverbindungen, da Diatomeen als schwache DMSP-Produzenten gelten [Keller *et al.*, 1989]. Zellzahlen für Diatomeen sind jedoch schwer zu ermitteln, da ihre Größe stark variiert. Ihre Ketten sind zu groß für die Durchflusszytometrie daher fließen lediglich Bruchstücke oder einzelne Zellen in die Nanoplanktonmessungen (Abb. 4.4) mit ein. Diese Zahlen spiegeln also teilweise die Anwesenheit von Diatomeen wider, stellen jedoch keine guten Werte für sie da, weil sie nur unzureichend mitgezählt werden (Aud Larsen, persönliche Kommunikation).

Im Verlauf des Nanoplanktons gab es einen zunächst langsamen, nach der Nährstoffzugabe schnelleren Anstieg mit einem Maximum an t<sub>19</sub>, gefolgt von einem raschen Abfall auf sehr niedrige Werte. Hierbei ist keine CO<sub>2</sub>-Abhängigkeit zu erkennen. Im Fjord zeigten sich nur geringe Schwankungen ohne Maximum.



**Abb. 4.4:** Zeitlicher Verlauf der Chlorophyll *a* Konzentration (a), der *Emiliana huxelyi* Zellzahlen (b) und der Zellzahlen des Nanoplanktons (c) im Fjord und in den Mesokosmen.

Die Chl *a* Werte zeigten zwei Blüten, die beide nährstoffinduziert waren. Der erste Anstieg wurde durch die während der Homogenisierung in die Deckschicht eingetragenen Nährstoffe ausgelöst. Bei der zweiten Blüte war die externe Nährstoffzugabe die Ursache. Beide Blüten waren in ihrer Struktur sehr unterschiedlich (Abb. 4.4).

Die erste Zunahme von Chl *a* wurde durch eine Vielzahl von Planktonarten hervorgerufen, bei der *E. huxelyi* nur einen kleinen Teil ausmachte. Nach Verbrauch der Nährstoffe brach die Blüte wieder zusammen.

Die Blüte während der zweiten Phase zeigte einen anderen Verlauf. Direkt nach Zugabe der Nährstoffe setzte ein Anstieg des Chl *a* ein. Er deckte sich jedoch nicht mit dem Verlauf der Zellzahlen von *E. huxelyi*, sondern mit der Zunahme von Nanoeukaryoten. Der Abfall von Silicat zwischen  $t_{15}$  und  $t_{19}$  lässt vermuten, dass Diatomeen vorhanden waren. Nachdem die Nährstoffe in der Deckschicht größtenteils aufgebraucht waren, sanken sowohl die Chl *a* Konzentrationen als auch die Nanozellzahlen. Die Silicatabnahme stagnierte ebenfalls auf geringer Konzentrationsstufe. Die Zahlen von *E. huxelyi* dagegen stiegen weiter an.

Durch die Nährstoffzugabe an  $t_{14}$  wurde wahrscheinlich eine Diatomeenblüte ausgelöst. Bei ausreichenden Nährstoffkonzentrationen dominieren Diatomeen gegenüber anderen Algenarten. Da noch Silicatkonzentrationen von  $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  in den Mesokosmen vorhanden waren, wurden sie vermutlich durch die Zugabe von Nitrat und Phosphat in ihrem Wachstum gestärkt. Erst als das Silicat nahezu aufgebraucht war und nur noch wenig Nitrat und Phosphat in der Deckschicht vorhanden war, verschwanden die Diatomeen und die Zellzahlen von *E. huxelyi* stiegen an, da diese Algen auch bei geringen Nährstoffkonzentrationen wachsen könne.

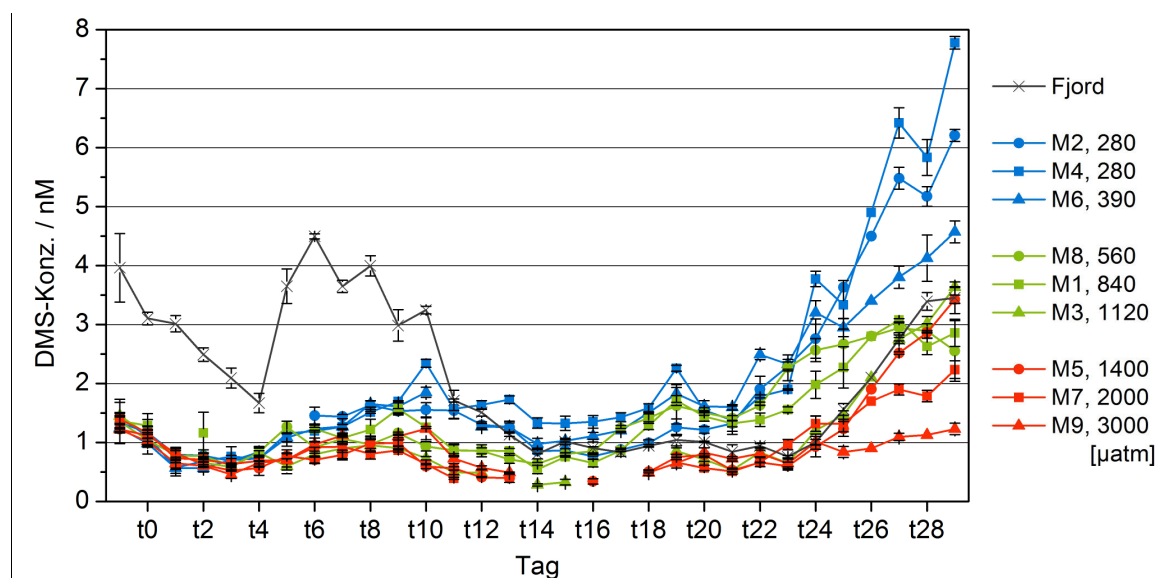


## 4.3 Schwefelverbindungen

### 4.3.1 Dimethylsulfid (DMS)

Der Verlauf der DMS-Konzentrationen war in allen Mesokosmen über die Experimentdauer sehr ähnlich (Abb. 4.5). Lediglich in ihrer Größenordnung unterschieden sie sich. Nach einer für alle Mesokosmen gleichen Abnahme der Konzentrationen bis  $t_3$  gab es ein Maximum an  $t_9$  mit den höchsten Werten von ca.  $2 \text{ nmol L}^{-1}$  in M4 und M6. Es folgten eine leichte Abnahme und eine Stabilisierungsphase und ein weiteres Maximum an  $t_{19}$  mit der gleichen Intensität. Danach stiegen die Konzentrationen in allen Mesokosmen kontinuierlich an und erreichten zum Ende einen Höchstwert von  $8 \text{ nmol L}^{-1}$  in M4. Obwohl die *E. huxelyi* Zellahlen in M2 sehr niedrig waren, erreichten die DMS-Konzentrationen ähnliche Werte wie in M4.

Der erste Abfall der Werte sowie das erste Maximum sind auch im Fjord zu sehen. Das zweite Maximum tritt dort jedoch nicht auf. Die Zunahme zum Ende des Experiments setzte im Fjord etwas später ein als in den Mesokosmen und ist im Vergleich zu den geringen  $\text{CO}_2$ -Gehalten niedriger.



**Abb. 4.5:** Zeitlicher Verlauf der DMS-Konzentration im Fjord und in den Mesokosmen mit Standardabweichung.

Über den ganzen Verlauf des Experiments ist eine sehr starke CO<sub>2</sub>-Abhängigkeit der DMS-Konzentrationen zu sehen. Lediglich in der ersten Abnahme verliefen alle Mesokosmen gleich. Danach zeigten die Mesokosmen mit hohen CO<sub>2</sub>-Gehalten geringere DMS-Konzentrationen als die mit niedrigen CO<sub>2</sub>-Werten. Der durch den CO<sub>2</sub>-Effekt ausgelöste Unterschied war auch hier zwischen den Mesokosmen mit niedrigen CO<sub>2</sub>-Gehalten stärker als beiden Mesokosmen mit hohen CO<sub>2</sub>-Werten, obwohl dort die Differenzen in den CO<sub>2</sub>-Konzentrationen größer waren.

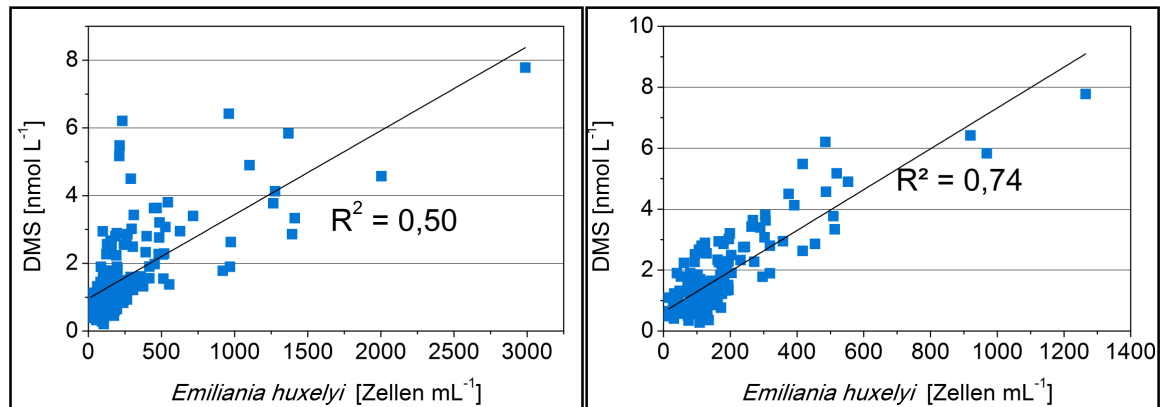
Die Fehler für die DMS-Konzentrationen sind insgesamt sehr gering und liegen durchschnittlich bei 8,1 % (Abb. 4.5). Zwischen t<sub>11</sub> und t<sub>18</sub> fehlen einige Werte, da sie unter der Detektionsgrenze von etwa 0,4 nmol L<sup>-1</sup> lagen. Die Differenz zwischen Fjord und Mesokosmen in den Ausgangswerten wurde wahrscheinlich durch die Homogenisierung hervorgerufen, da durch die Druckluft ein großer Teil des DMS aus den Mesokosmen entfernt wurde.

Eine Abhängigkeit zwischen DMS und Chl *a* oder Nährstoffen wurde nicht gefunden. Doch es zeigte sich eine signifikante Korrelation zwischen DMS und *E. huxelyi* (Abb. 4.6 links).

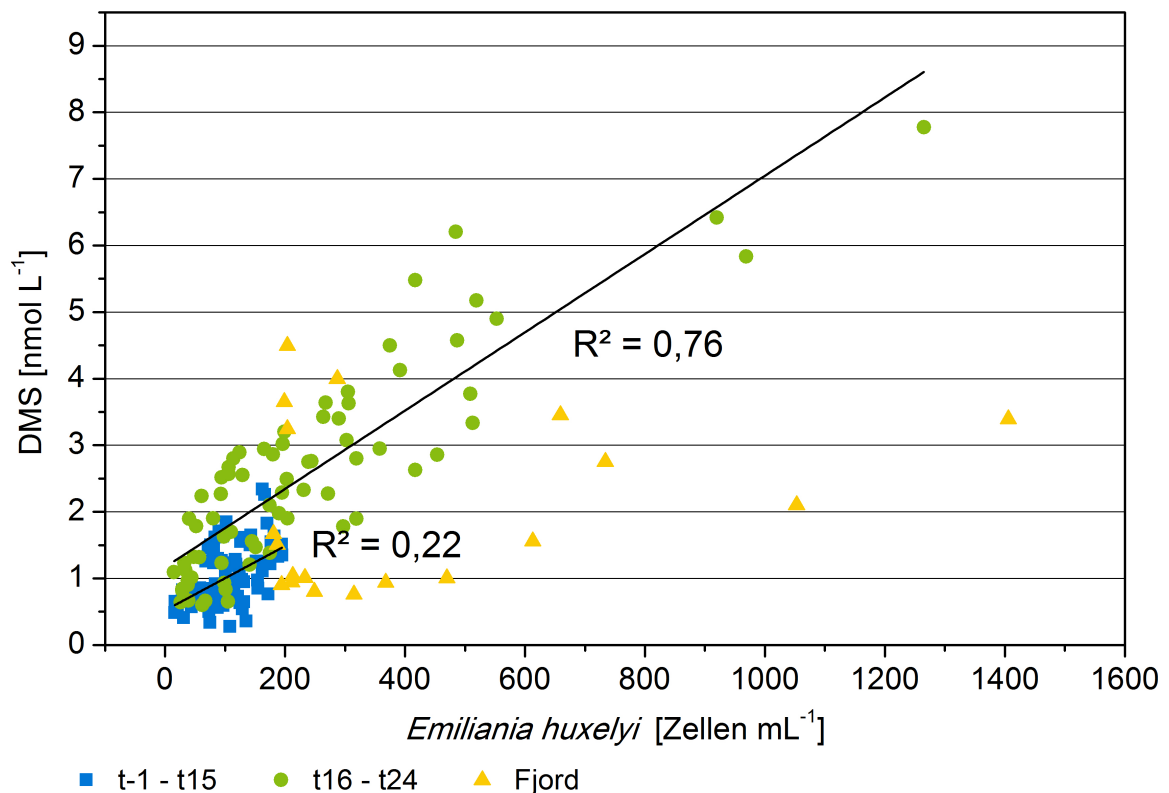
Studien haben gezeigt, dass das Maximum von DMS erst Tage nach dem Höhepunkt der Blüte auftritt [Matrai und Keller, 1993; Murray *et al.*, 1992; Nguyen *et al.*, 1988]. Der Grund dafür ist, dass die Zellen alt werden, von Zooplankton gefressen oder durch Viren befallen werden. Dies alles lässt die Zellen brechen und DMSP austreten, welches dann für die DMS-Produktion zur Verfügung steht.

Diese Zeitverschiebung wurde auch in diesem Experiment beobachtet. Bei DMS trat das Maximum an t<sub>9</sub> auf und somit fünf Tage nach dem Maximum von *E. huxelyi*. Daher wurden die Maxima von DMS mit denen von *E. huxelyi* durch eine Verschiebung auf der Zeitskala übereinander gelegt und die Werte dann gegen einander aufgetragen (Abb. 4.6 rechts). Aufgrund der Verschiebung von fünf Tagen sind nur Werte für die Zellzahlen bis t<sub>24</sub> aufgetragen und erst DMS-Konzentrationen ab t<sub>4</sub> in die Berechnung eingegangen. Es erfolgte eine deutliche Verbesserung des R<sup>2</sup>-Werts von 0,50 auf 0,74 (Abb. 4.6). Dadurch konnte eine strake signifikante Abhängigkeit von DMS zu *E. huxelyi* festgestellt werden.

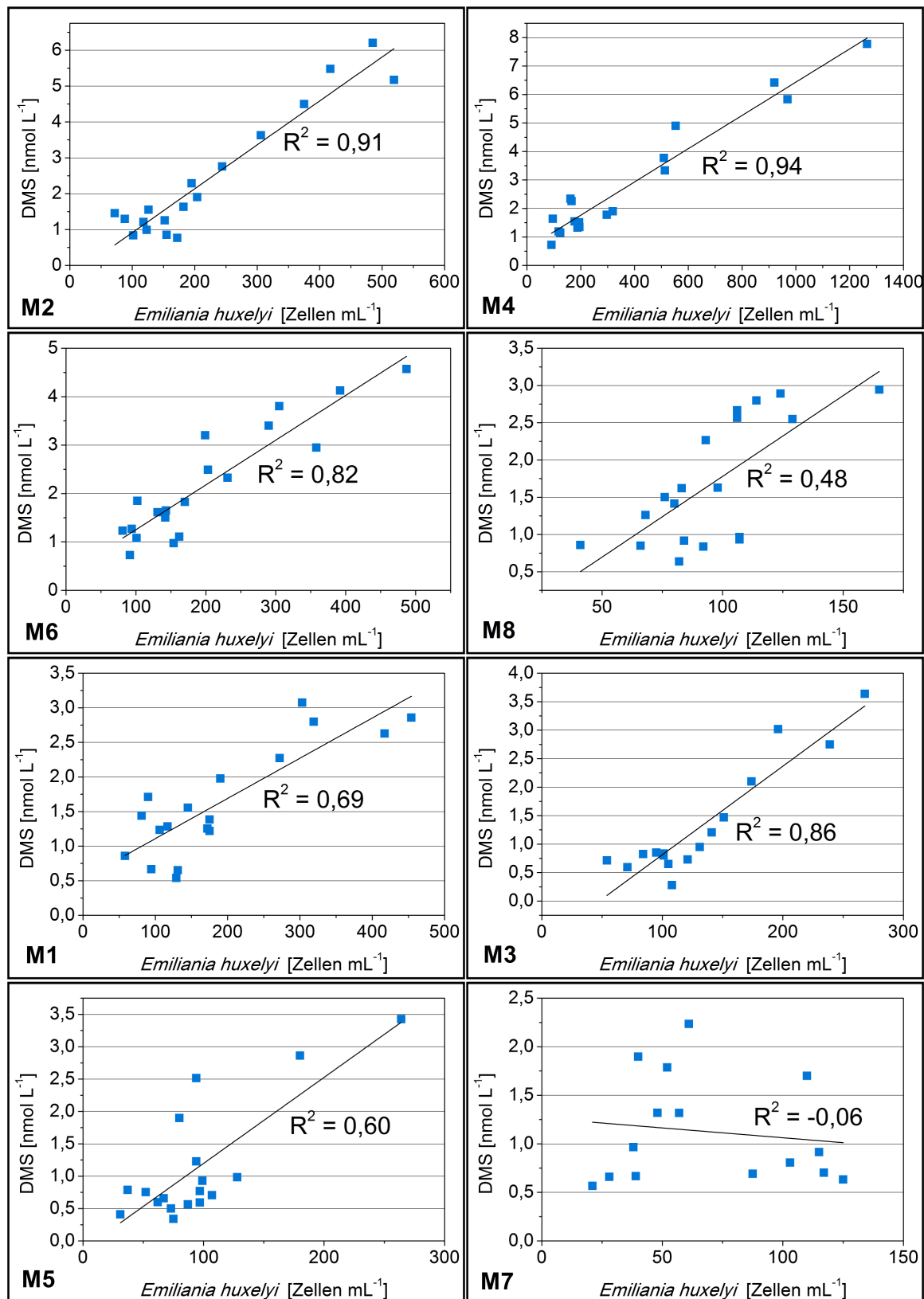
Die Zeitverschiebung ist auch eine Erklärung für die ähnlichen DMS-Konzentrationen in M2 und M4, trotz großer Unterschiede in den *E. huxelyi* Zellzahlen. Der letzte Wert der DMS-Messungen an  $t_{29}$  entspricht etwa  $t_{24}$  bei den Zellzahlen. Zu diesem Zeitpunkt ist der Unterschied zwischen M2 und M4 bei den Zellzahlen noch nicht sehr groß. Erst danach ist ein Einbruch der Zellkonzentrationen in M2 zu sehen.



**Abb. 4.6:** Korrelation von DMS mit *Emiliana huxelyi*, links: nicht zeitlich verschoben, rechts: zeitversetzt um fünf Tage.



**Abb. 4.7:** Zeitversetzte Korrelation von DMS mit *Emiliana huxelyi*, aufgeteilt in die erste ( $t_1 - t_{15}$ ) und zweite ( $t_{16} - t_{24}$ ) Blüte.



**Abb. 4.8:** Zeitversetzte Korrelation von DMS mit *Emiliana huxelyi* über den gesamten Zeitraum, für die einzelnen Mesokosmen, sortiert nach CO<sub>2</sub>-Gehalt (Fortsetzung siehe nächste Seite).

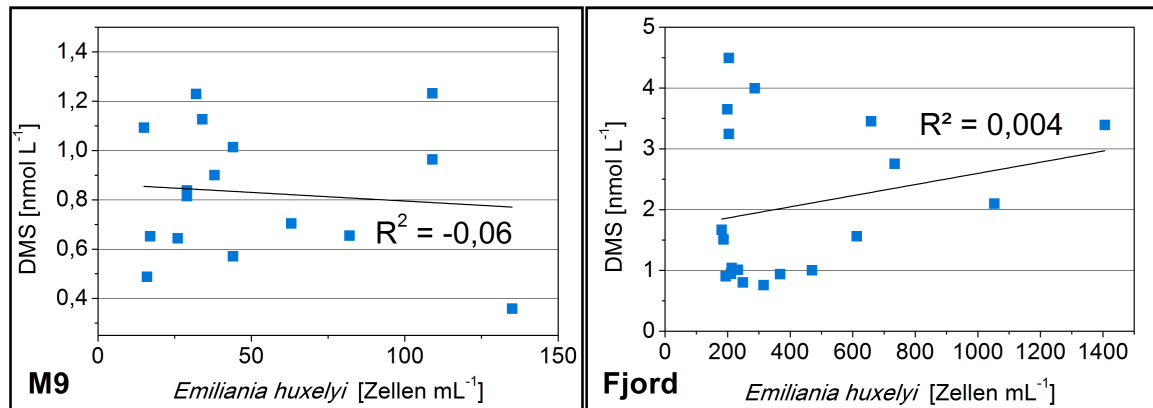
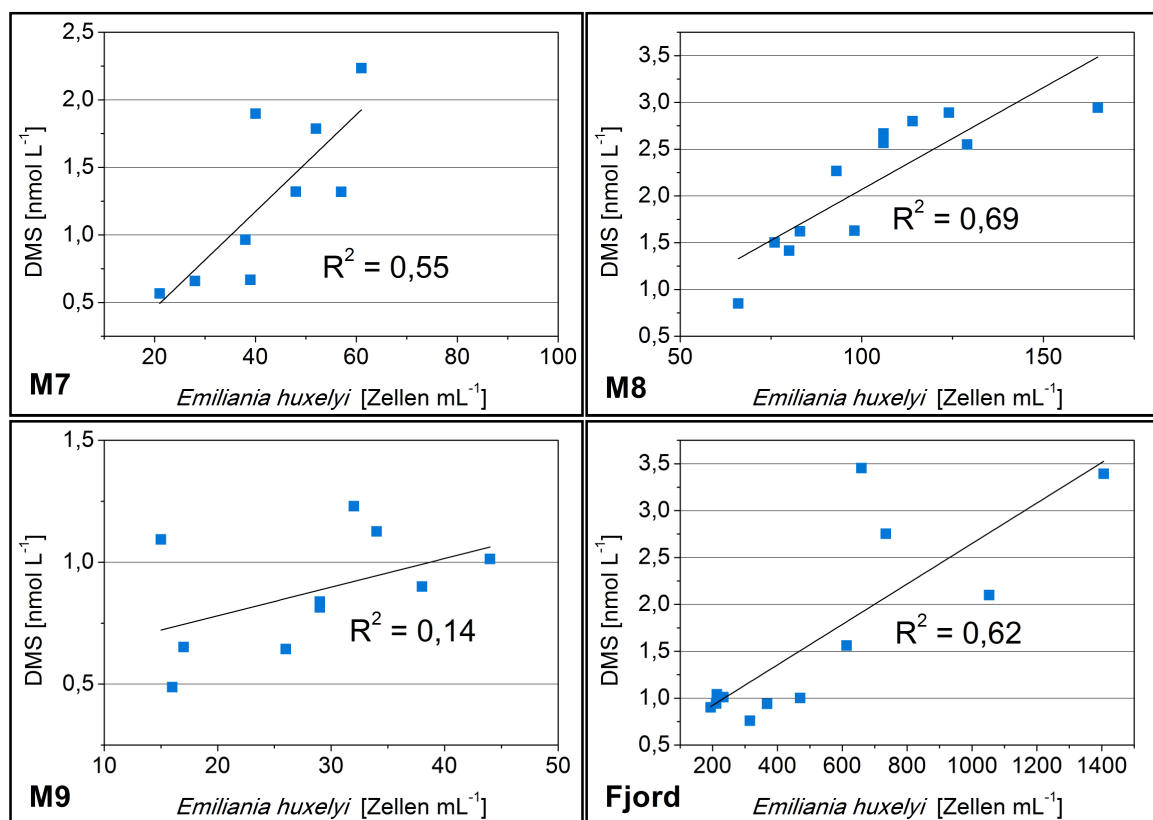


Abb. 4.8: Fortsetzung

Abb. 4.9: Zeitversetzte Korrelation von DMS mit *Emiliana huxelyi* während der zweiten Blüte, aufgetragen für M7, M8, M9 und den Fjord.

Eine getrennte Betrachtung der Blüten zeigt, dass die Abhängigkeit hauptsächlich während der zweiten Blüte (Abb. 4.7), also nach der künstlichen Zufuhr von Nährstoffen, zu sehen ist. Während der ersten Blüte waren die Werte sehr klein und wiesen eine große Streuung auf. Anscheinend verursachte die Manipulation der Nährstoffzugabe eine starke Blüte, die auch die DMSP produzierenden Algen förderte, die womöglich unter natürlichen Bedingungen nicht aufgetreten wäre.

Trägt man die zeitversetzten Werte für die Mesokosmen und den Fjord einzeln gegeneinander auf, sieht man in einigen Mesokosmen die Abhängigkeit zwischen DMS und *E. huxelyi* noch deutlicher ( $R^2(M2) = 0,91$ ;  $R^2(M4) = 0,94$ ) (Abb. 4.8). In M8 ist die Korrelation jedoch geringer und in den Mesokosmen mit hohen  $\text{CO}_2$ -Gehalten (M7 und M9) sowie im Fjord sieht man keine signifikante Abhängigkeit (Abb. 4.8). Bei einer alleinigen Auftragung der Werte aus der zweiten Blüte verbessert sich die Signifikanz für M7, M8 und den Fjord. Für M9 ist der  $R^2$ -Wert allerdings immer noch unzureichend, da die Streuung der Werte bei den geringen Konzentrationen sehr stark ins Gewicht fällt.

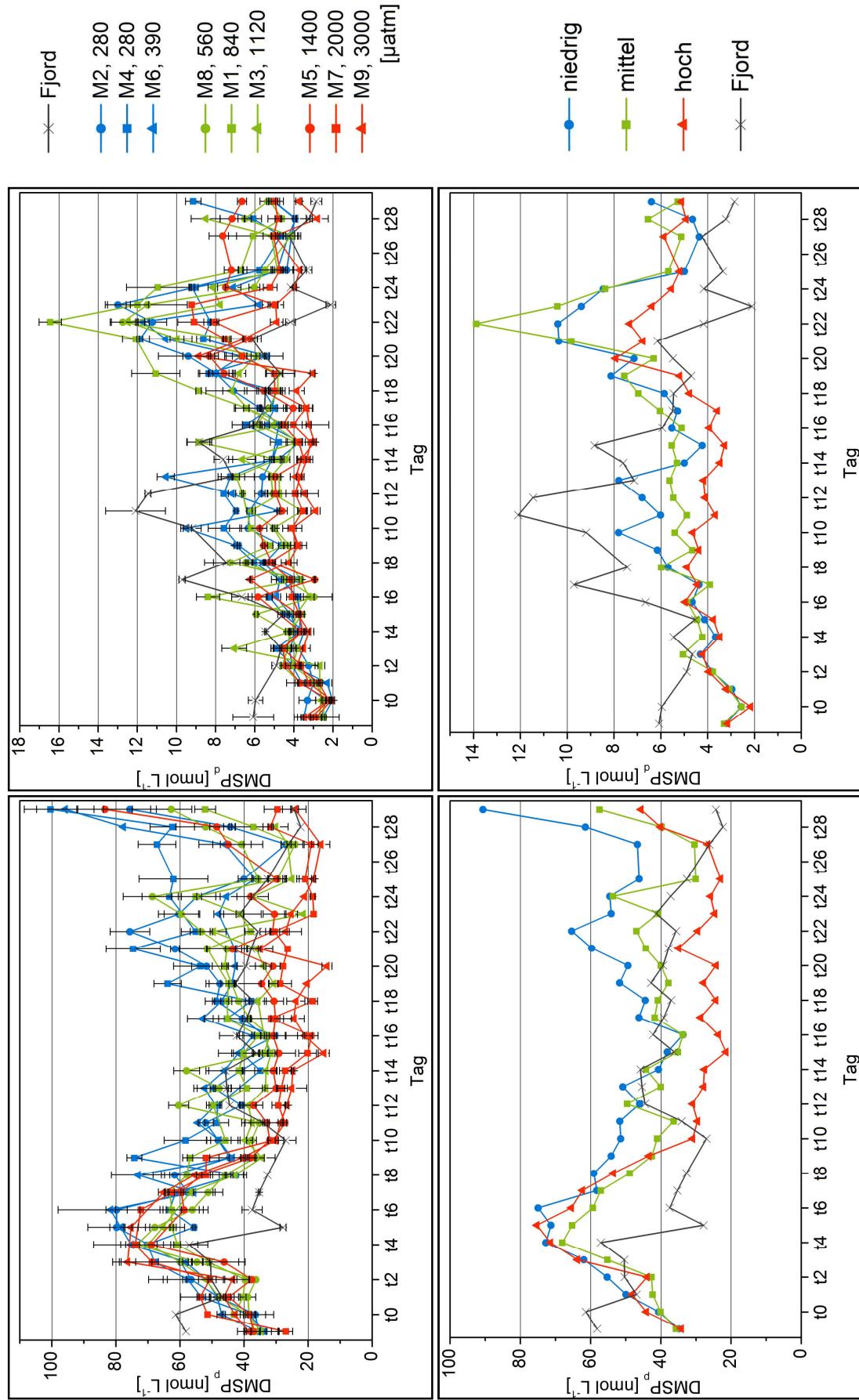
Insgesamt kann man aber von einer sehr eindeutigen Korrelation zwischen DMS und *E. huxelyi* sprechen, die anscheinende auch durch die Anwesenheit von anderen DMSP-Produzenten nicht stark beeinflusst wurde. Der Einfluss des  $\text{CO}_2$ -Gehalts auf diese Abhängigkeit ist in Kapitel 4.6 beschrieben.

### 4.3.2 Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP)

Auf Grund der starken Schwankungen im Verlauf der DMSP-Konzentrationen wurden die Mesokosmen in die Gruppen niedrig, mittel und hoch eingeteilt und deren Mittelwerte gebildet und aufgetragen (Abb. 4.10).

Während  $\text{DMSP}_p$  Konzentrationen von 15 bis  $100 \text{ nmol L}^{-1}$  erreichte, hatte  $\text{DMSP}_d$  Werte zwischen 2 und  $15 \text{ nmol L}^{-1}$  (Abb. 4.10).

Die Verläufe des gelösten und des partikulären Anteils sind sehr unterschiedlich. Zu Beginn stiegen die Konzentrationen des partikulären DMSP bis  $t_5$  um ca.  $40 \text{ nmol L}^{-1}$  auf einen Höchstwert von ca.  $70 \text{ nmol L}^{-1}$  in allen Mesokosmen an. Die folgende Abnahme des  $\text{DMSP}_p$  war bei den hohen  $\text{CO}_2$ -Werten am stärksten. Ein zweites Maximum an  $t_{21}$  mit etwas geringeren Werten von  $60 \text{ nmol L}^{-1}$  folgte nur in den Mesokosmen mit niedrigen  $\text{CO}_2$ -Gehalten. Ab  $t_{26}$  nahmen die Konzentrationen in allen Mesokosmen wieder zu und erreichten zum Ende des Experiments einen Höchstwert von ca.  $100 \text{ nmol L}^{-1}$  in M2. Der Fjord schwankte während der gesamten Zeit im Bereich von 20 bis  $60 \text{ nmol L}^{-1}$ .



**Abb. 4.10:** Obere Reihe: zeitlicher Verlauf der DMSP-Konzentrationen im Fjord und in den Mesokosmen mit Standardabweichung, links: partikulär, rechts: gelöst. Untere Reihe: zeitlicher Verlauf des Fjords und der Mittelwerte, gebildet aus den DMSP-Werten der Mesokosmen mit den drei niedrigsten, drei mittleren und drei höchsten CO<sub>2</sub>-Konzentrationen, links: partikulär, rechts: gelöst

Eine CO<sub>2</sub>-Abhängigkeit war während des ersten Anstiegs nicht zu sehen. Erst bei der Abnahme und im weiteren Verlauf ließen sich mit steigendem pCO<sub>2</sub> niedrigere DMSP<sub>p</sub>-Konzentrationen beobachten.

Für DMSP<sub>d</sub> lagen die Werte zu Beginn bei ca. 4 nmol L<sup>-1</sup>. Ein erstes Maximum mit einem Höchstwert von etwa 8 nmol L<sup>-1</sup> an t<sub>12</sub> trat in den niedrig-CO<sub>2</sub>-Mesokosmen und im Fjord auf. Das zweite Maximum von bis zu 13 nmol L<sup>-1</sup> an t<sub>22</sub> zeigte sich in allen Mesokosmen, jedoch nicht im Fjord. Am Ende des Experiments lagen die Werte etwa bei 5 nmol L<sup>-1</sup> in den Mesokosmen und bei 3 nmol L<sup>-1</sup> im Fjord (Abb. 4.10).

Nur während des ersten und zweiten Maximums ist ein CO<sub>2</sub>-Effekt auf das gelöste DMSP zu sehen.

Die Fehler sind relativ gering und betragen für DMSP<sub>d</sub> durchschnittlich 7,3 % und für DMSP<sub>p</sub> 9,5 % (Abb. 4.10).

Das erste Maximum von DMSP<sub>p</sub> (t<sub>5</sub>) trat zeitgleich mit der ersten Blüte auf. Der verhältnismäßig starke Anstieg des partikulären DMSP trotz geringer *E. huxelyi* Zellzahlen könnte womöglich durch den erhöhten Strahlungseinfall (oxidativer Stress [Sunda *et al.*, 2002] und erhöhte Photosyntheserate) und die gestiegene Temperatur [Spielmeyer und Pohnert, 2012] ausgelöst und vermutlich zusätzlich durch die Salzaddition (osmotischer Effekt [Vogt und Liss, 2009]) verstärkt worden sein.

Das erste Maximum von DMSP<sub>d</sub> trat acht Tage nach der ersten Blüte an t<sub>12</sub> auf. Eine zeitliche Verschiebung wurde auch schon in anderen Studien beobachtet [Levasseur *et al.*, 1996]. Beim Abklingen der Blüte wurde durch Zelltod sehr schnell viel DMSP<sub>p</sub> freigesetzt. Diese wurde dann von Bakterien zu DMS umgewandelt und es zeigte sich ein DMS-Maximum (t<sub>9</sub>). Nach einiger Zeit waren die Bakterien gesättigt und konnten nicht mehr alles DMSP<sub>d</sub> sofort in DMS umwandeln. Daher reicherte es sich an und es kam zu einem Maximum, das zeitlich nach dem von DMS lag. Nachdem keine Zellen mehr starben, wurde auch das akkumulierte DMSP<sub>d</sub> verbraucht und das Maximum fiel wieder ab.

Auch während der zweiten Blüte zeigten sich für das partikuläre und gelöste DMSP wieder Maxima. Sie traten im Zeitraum der Höchstwerte der Nanoeukaryoten (t<sub>19</sub>) auf. DMSP<sub>d</sub> hatte sein Maximum wieder einige Tage nach der Blüte



an  $t_{22}$ . Auch hier wurde es vermutlich durch sterbende Zellen verursacht. Das Maximum von  $\text{DMSP}_p$  trat an  $t_{21}$  auf. Es stimmte zeitlich nicht ganz mit dem Maximum der Blüte überein. Das lag daran, dass sich die Blüte des Nanoplanktons und der Diatomeen mit der folgenden Blüte von *E. huxelyi* überlagerte. Beide Blüten beinhalteten vermutlich DMSP-Produzenten und beeinflussten so die Lage des  $\text{DMSP}_p$ -Maximums [Levasseur *et al.*, 1996].

Für DMSP zeigte sich keine Korrelation mit Chl *a* oder Nährstoffen. Auch eine Abhängigkeit zwischen DMSP und *E. huxelyi* wurde nicht gefunden, was darauf schließen lässt, dass noch andere DMSP produzierende Algen anwesend waren.

### 4.3.3 Dimethylsulfoxid (DMSO)

Um den Verlauf der DMSO-Konzentrationen besser erkennen zu können, wurden wieder jeweils die Mittelwerte aus den drei niedrigsten, mittleren und höchsten  $\text{CO}_2$ -Mesokosmen gebildet und aufgetragen (Abb. 4.11).

Auch hier verhielten sich der partikuläre und gelöste Anteil sehr unterschiedlich. Beide erreichten Konzentrationen von bis zu  $40 \text{ nmol L}^{-1}$ , wobei  $\text{DMSO}_p$  im Gegensatz zu  $\text{DMSO}_d$  auch Werte unter  $15 \text{ nmol L}^{-1}$  annahm (Abb. 4.11). Dabei ist auffällig, dass die gelösten Werte im Durchschnitt größer sind, als die partikulären. Normalerweise ist es genau umgekehrt.

Für den partikulären Anteil ist eine Beurteilung jedoch immer noch sehr schwierig. Ähnlich wie bei  $\text{DMSP}_p$  stiegen hier die Werte zunächst bis  $t_5$  an, von ca.  $10 \text{ nmol L}^{-1}$  auf etwa  $30 \text{ nmol L}^{-1}$ , und fielen danach wieder ab. Dabei verhielten sich alle Mesokosmen sowie der Fjord ähnlich. Es folgten zwei weitere Maxima an  $t_{13}$  und  $t_{23}$  mit einer Intensität von etwa  $20 \text{ nmol L}^{-1}$ . Beide zeigten eine Auftrennung der Mesokosmen nach ihrem  $\text{CO}_2$ -Gehalt, aber nur das erste von ihnen trat ebenfalls im Fjord auf.

Bei  $\text{DMSO}_d$  fielen die Konzentrationen zu Beginn des Experiments bis  $t_5$  ab. Es folgte eine kontinuierliche Zunahme mit zwei Höchstwerten von 25 und  $35 \text{ nmol L}^{-1}$  an  $t_{12}$  und  $t_{20}$ . Auch hier wurde ein  $\text{CO}_2$ -Effekt nur während der Maxima sichtbar. Anders als bei den anderen Schwefelverbindungen waren hier die

Konzentrationen im Fjord deutlich geringer. Im Verlauf stimmte der Fjord nur während des Abfalls und des ersten Maximums mit den Mesokosmen überein. Danach lag er konstant bei 8 bis 9 nmol L<sup>-1</sup>.

Die Fehler des gelösten Anteils sind sehr gering und es traten kaum Schwankungen auf. Für den partikulären Teil jedoch sind die Fehler durch die Berechnung aus den total- und gelöst-Werten sehr groß, ebenso wie die tägliche Variation (Abb. 4.11). Deshalb wurden die DMSO<sub>d</sub>-Werte mittels des gleitenden Mittelwerts geglättet. Dafür wurde jeweils der Mittelwert aus drei benachbarten Messwerten genommen und als neuer Datenpunkt verwendet (Abb. 4.12):

$$(t_x + t_{x+1} + t_{x+2}) / 3 = t_{x+1}(\text{neu}) \quad (4.1)$$

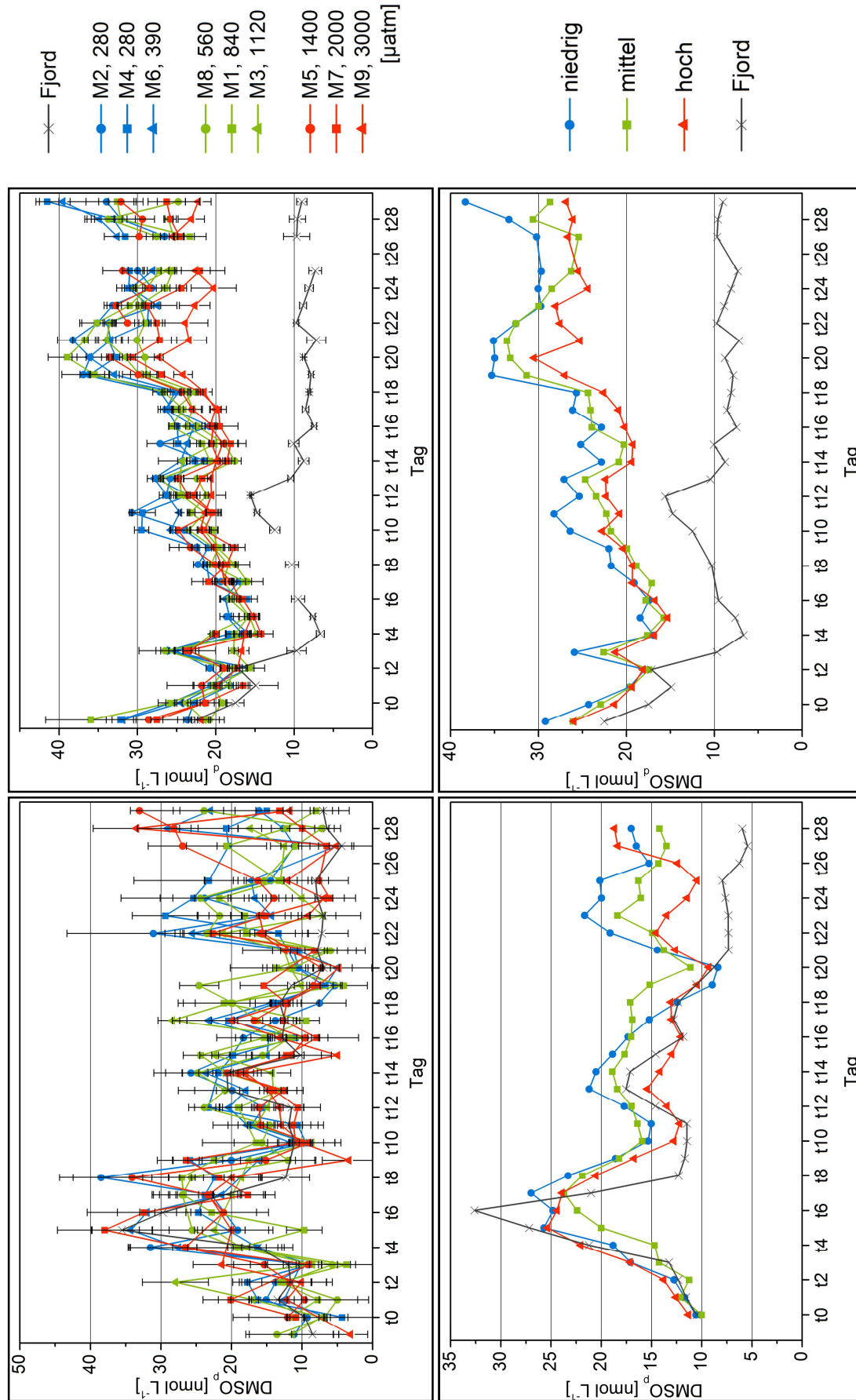
DMSO verhielt sich sehr ähnlich zu DMSP. Auch hier trat das erste Maximum des partikulären Anteils ( $t_5$ ) zeitgleich mit der ersten Blüte auf und entstand vermutlich durch die Oxidation von DMSP. Dies unterstützt die Theorie, dass die Zellen oxidativem Stress durch erhöhten Strahlungseinfall ausgesetzt waren.

Ebenfalls zeigte sich das erste Maximum von DMSO<sub>d</sub>, wie bei DMSP<sub>d</sub>, acht Tage nach der ersten Blüte an  $t_{12}$ . Diese wird sowohl durch die Oxidation von gelöstem DMSP als auch durch DMSO<sub>p</sub>, das beim Sterben der Blüte durch brechende Zellen frei wird, hervorgerufen. Der kontinuierliche Anstieg zum Maximum hin spricht dafür, dass DMSO<sub>d</sub> nur sehr langsam abgebaut wird.

Auch DMSO<sub>p</sub> zeigte ein weiteres Maximum nach der Blüte ( $t_{13}$ ). Beim Sterben der Blüte traten vermehrt Partikel auf, in die DMSP oder DMS eingelagert werden konnte. In den Partikeln konnten diese Verbindungen durch Bakterien zu DMSO oxidiert werden [Lee und Mora, 1999]. Dieser Teil des DMSO wurde dann auch als DMSO<sub>p</sub> gemessen [Simó und Vila-Costa, 2006].

In der zweiten Phase des Experiments zeigte das gelöste DMSO direkt nach dem Maximum des Nanoplanktons einen Anstieg ( $t_{20}$ ). Anscheinend wurde DMSO sehr schnell aus der Zelle freigesetzt, belegt in der zeitgleichen Abnahme von DMSO<sub>p</sub>, was wiederum den Anstieg von DMSO<sub>d</sub> erklärt.

Für DMSO zeigte sich ebenfalls weder eine Korrelation mit Chl *a* noch mit Nährstoffen oder *E. huxelyi*.



**Abb. 4.11:** Oberer Reihe: Zeitlicher Verlauf der DMSO-Konzentrationen im Fjord und in den Mesokosmen, mit Standardabweichung, links: partikulär, rechts: gelöst. Untere Reihe: Zeitlicher Verlauf des Fjords und der Mittelwerte, gebildet aus den DMSO-Werten der Mesokosmen mit den drei niedrigsten, drei mittleren und drei höchsten CO<sub>2</sub>-Konzentrationen, links: partikulär (geglättet), rechts: gelöst.

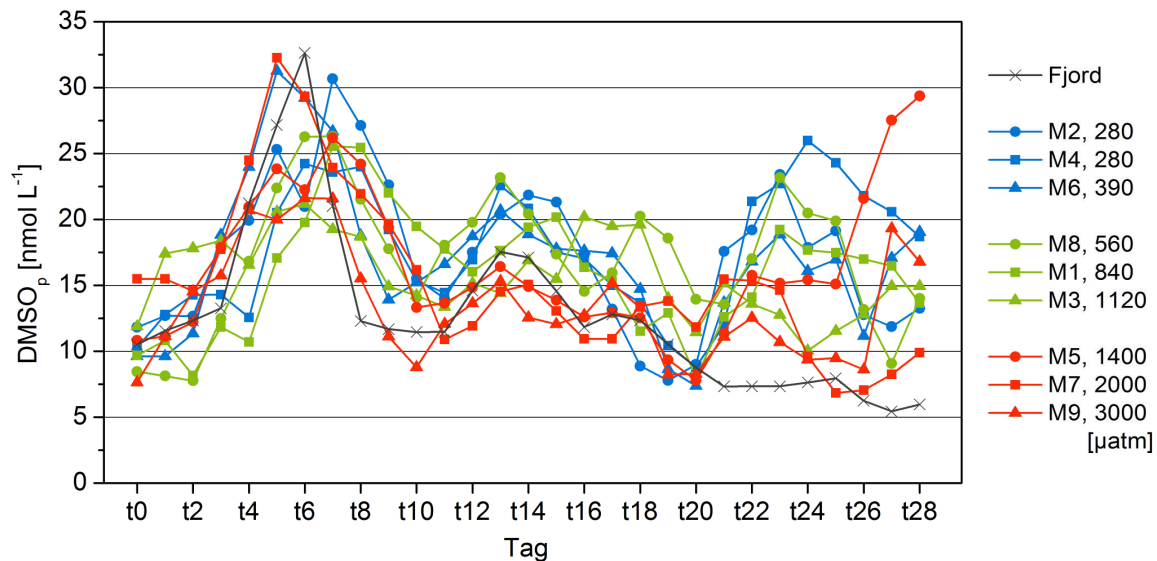


Abb. 4.12: Zeitlicher Verlauf der geglätteten DMSO<sub>p</sub>-Werte im Fjord und in den Mesokosmen.

#### 4.4 Vergleich der Schwefelverbindungen

Es wurden keine Korrelationen der Schwefelverbindungen mit Chl *a* oder Nährstoffen gefunden. Anscheinend waren die dominierenden Phytoplanktongruppen in den Mesokosmen keine DMSP produzierenden Algenarten. Aber die Maxima der gelösten Anteile von DMSP und DMSO nach der zweiten Blüte, die nicht durch *E. huxelyi* verursacht wurde, spricht dafür, dass noch andere DMSP-Produzenten vorhanden waren. Dafür kommen Diatomeen in Frage, die die Blüte dominierten, aber nur sehr wenig DMSP synthetisieren. Da Diatomeen anscheinend vor allem in der zweiten Phase der Algenblüte, nach Nährstoffzugabe, vermehrt auftraten und sie ebenfalls als schwache DMSP produzierende Arten gelten, ist eine mögliche Produktion von DMSP durch Diatomeen nicht auszuschließen.

Das Vorhandensein von anderen DMSP produzierenden Algen könnte auch die schwache Signifikanz zwischen *E. huxelyi* und den Schwefelverbindungen erklären. Ein weiterer Grund hierfür können die großen Maxima der partikulären Anteile von DMSP und DMSO während der ersten Phase des Experiments sein. Gleichzeitig waren nämlich die Zellzahlen von *E. huxelyi* sehr gering. Hier spiel-

ten vermutlich äußere Einflüsse, wie die zu diesem Zeitpunkt stark erhöhte Sonneneinstrahlung, eine Rolle.

Verschiedene Studien zeigen eine direkte Korrelation zwischen DMSP- und DMSO-Konzentrationen [Riseman und DiTullio, 2004; Simó, 2004; Simo und Vila-Costa 2006]. Auch während des Experiments wurde eine solche Abhängigkeit, wenn auch nur schwach ausgebildet, gefunden (Abb. 4.13). Das lässt darauf schließen, dass ein Teil des DMSP-Pools, vor allem der gelöste Anteil zu DMSO oxidiert wird [Stefels *et al.*, 2007].

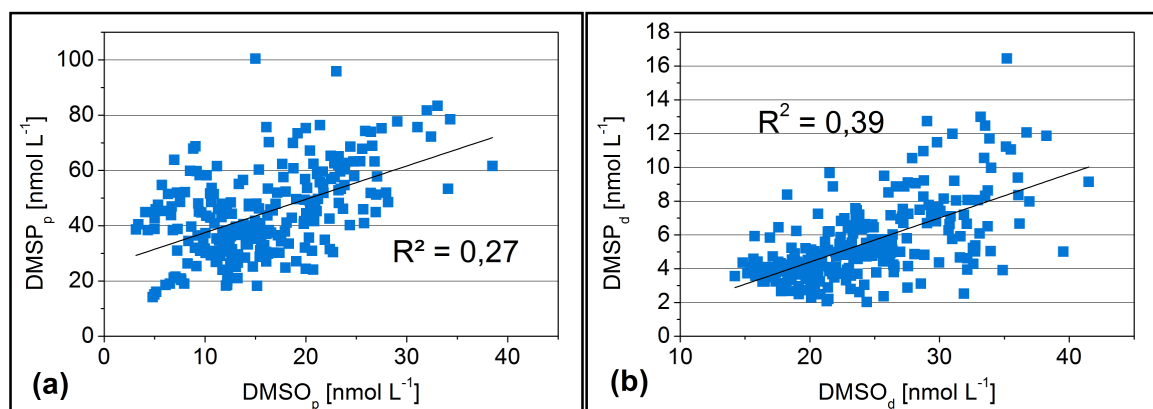
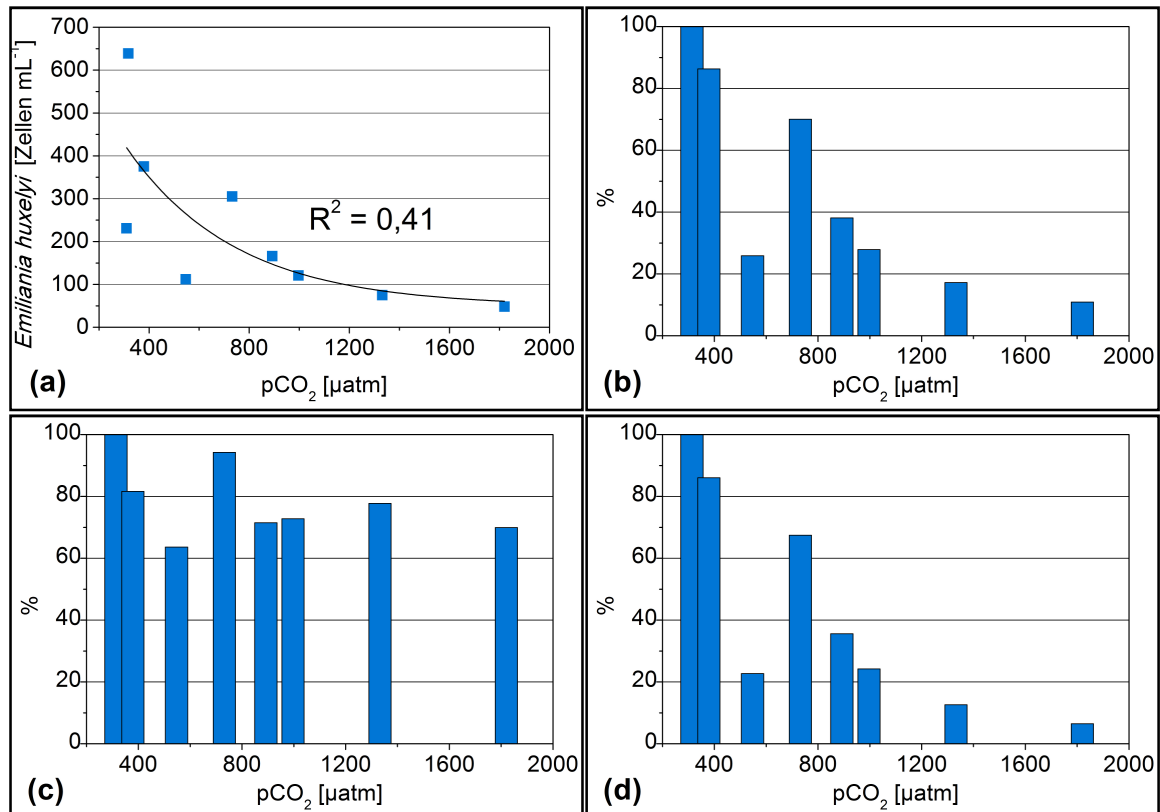


Abb. 4.13: Auftragung von DMSP gegen DMSO für partikulär (a) und gelöst (b).

## 4.5 CO<sub>2</sub>-Effekt

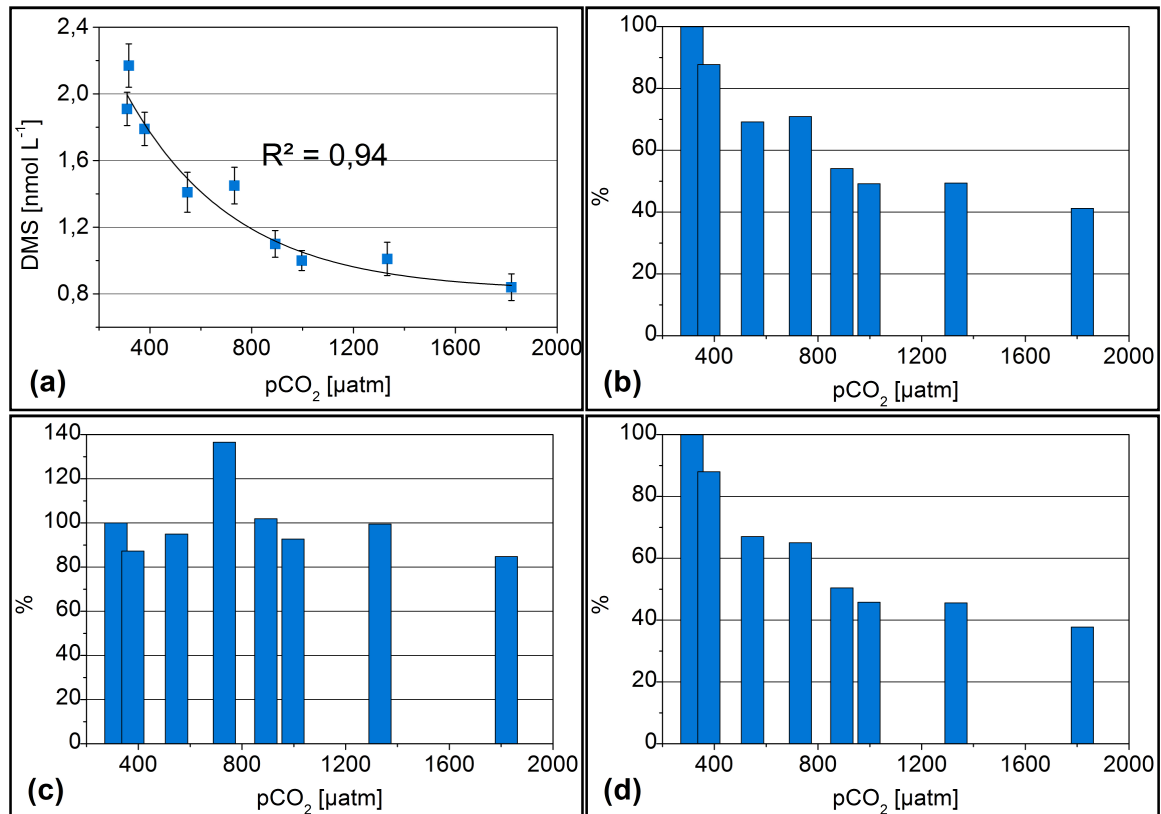
Um die Abhängigkeit von *E. huxelyi* und den Schwefelverbindungen vom CO<sub>2</sub>-Gehalt besser quantifizieren zu können, wurden für diese Daten die Mittelwerte von t<sub>1</sub> bis t<sub>29</sub> für jeden Mesokosmos und den Fjord berechnet und gegen die Mittelwerte der gemessenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen aufgetragen. Zusätzlich wurden die prozentualen Unterschiede, bezogen auf den Mittelwert von M2 und M4 (= 100 %), da diese Mesokosmen vorindustrielle CO<sub>2</sub>-Werte hatten und daher als Referenz genommen wurden, bestimmt und ebenfalls gegen den pCO<sub>2</sub> aufgetragen. Bei den Zell-, DMS- und DMSP-Konzentrationen wurden die Werte außerdem zeitlich aufgeteilt, um Phasen mit und ohne CO<sub>2</sub>-Effekt unterscheiden zu können.



**Abb. 4.14:** Pro Mesokosmos gemittelte *E. huxelyi* Zahlen, aufgetragen gegen den Mittelwert der gemessenen  $p\text{CO}_2$ -Werte (a) und ihre prozentualen Unterschiede gegenüber dem Mittelwert von M2 und M4 (= 100 %) über den gesamten Zeitraum (b) und aufgeteilt in  $t_1 - t_6$  (c) und  $t_7 - t_{29}$  (d).

Bei den Zellzahlen von *E. huxelyi* zeigte sich eine starke  $\text{CO}_2$ -Abhängigkeit, die bei niedrigen  $p\text{CO}_2$ -Werten am größten war, was sich in einem exponentiellen Abfall widerspiegelt (Abb. 4.14 (a)). Der schlechte  $R^2$ -Wert resultiert aus dem großen Unterschied zwischen M2 und M4, bedingt durch den starken Abfall der Zellzahlen in M2. Prozentual kommt es zu einer Abnahme der Zellkonzentration um bis zu 90 % (Abb. 4.14 (b)). Die Auswirkung setzt allerdings erst an  $t_7$  ein, vorher ist keine signifikante Veränderung zu sehen (Abb. 4.14 (c)).

Auch bei DMS und  $\text{DMSP}_p$  wird ein exponentieller Abfall beobachtet (Abb. 4.15 (a) und Abb. 4.17 (1a)). Mit  $R^2$ -Werten von 0,94 und 0,95 liegt hier eine starke, signifikante Korrelation vor. Allerdings ist die Abnahme für das partikuläre  $\text{DMSP}_p$  mit 37 % (Abb. 4.17 (1b)) nicht so stark wie die von DMS mit 58 % (Abb. 4.15 (b)). Bei DMS ist noch vor Beendigung der Ansäuerung an  $t_4$  ein Effekt zu sehen (Abb. 4.15 (c,d)). Für  $\text{DMSP}_p$  setzen die Veränderungen erst später an  $t_{10}$  ein (Abb. 4.17 (1c,1d)).



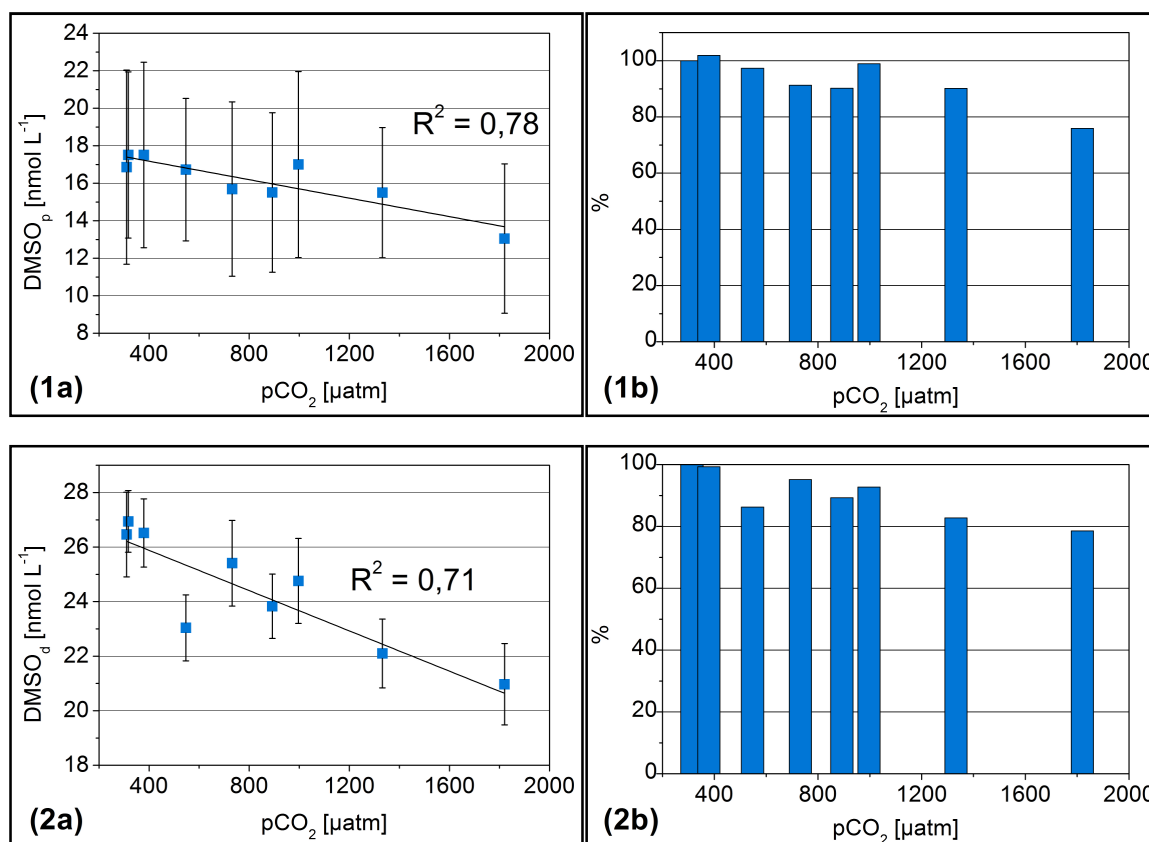
**Abb. 4.15:** Pro Mesokosmos gemittelte DMS-Konzentration, aufgetragen gegen den Mittelwert der gemessenen pCO<sub>2</sub>-Werte (a) und ihre prozentualen Unterschiede gegenüber dem Mittelwert von M2 und M4 (= 100 %) über den gesamten Zeitraum (b) und aufgeteilt in t<sub>1</sub> – t<sub>3</sub> (c) und t<sub>4</sub> – t<sub>29</sub> (d).

Für den gelösten Anteil von DMSP und die beiden DMSO-Werte ist eine lineare Abhängigkeit mit ähnlicher Signifikanz ( $R^2(\text{DMSP}_d) = 0,74$ ;  $R^2(\text{DMSO}_p) = 0,78$ ;  $R^2(\text{DMSO}_d) = 0,71$ ) zu sehen.  $\text{DMSP}_d$  hat mit 33 % eine ähnliche Abnahme wie  $\text{DMSP}_p$  (Abb. 4.17 (2b)) und zeigt die gleiche zeitliche Aufteilung (Abb. 4.17 (2c,2d)). Auch bei DMSO haben gelöst (21 %) und partikulär (24 %) vergleichbare Werte (Abb. 4.16). Hier lässt sich jedoch nicht feststellen, wann der CO<sub>2</sub>-Effekt zeitlich einsetzte. Zusätzlich muss man beachten, dass die Varianz der DMSO-Messungen sehr groß ist und man daher nur von einem Trend sprechen kann, nicht von einer signifikanten Abhängigkeit trotz guter R<sup>2</sup>-Werte.

Wie in unter 4.3.2 und 4.3.3 beschrieben tritt ein CO<sub>2</sub>-Effekt bei beiden gelösten Anteilen nur während der Maxima auf. Der Grund dafür ist, dass die Zellzahlen von *E. huxelyi* in den Mesokosmen mit niedrigen CO<sub>2</sub>-Gehalten größer sind. Beim Sterben der Blüte wird dann automatisch mehr DMSO oder DMSP freigesetzt und es zeigt sich eine CO<sub>2</sub>-Abhängigkeit.

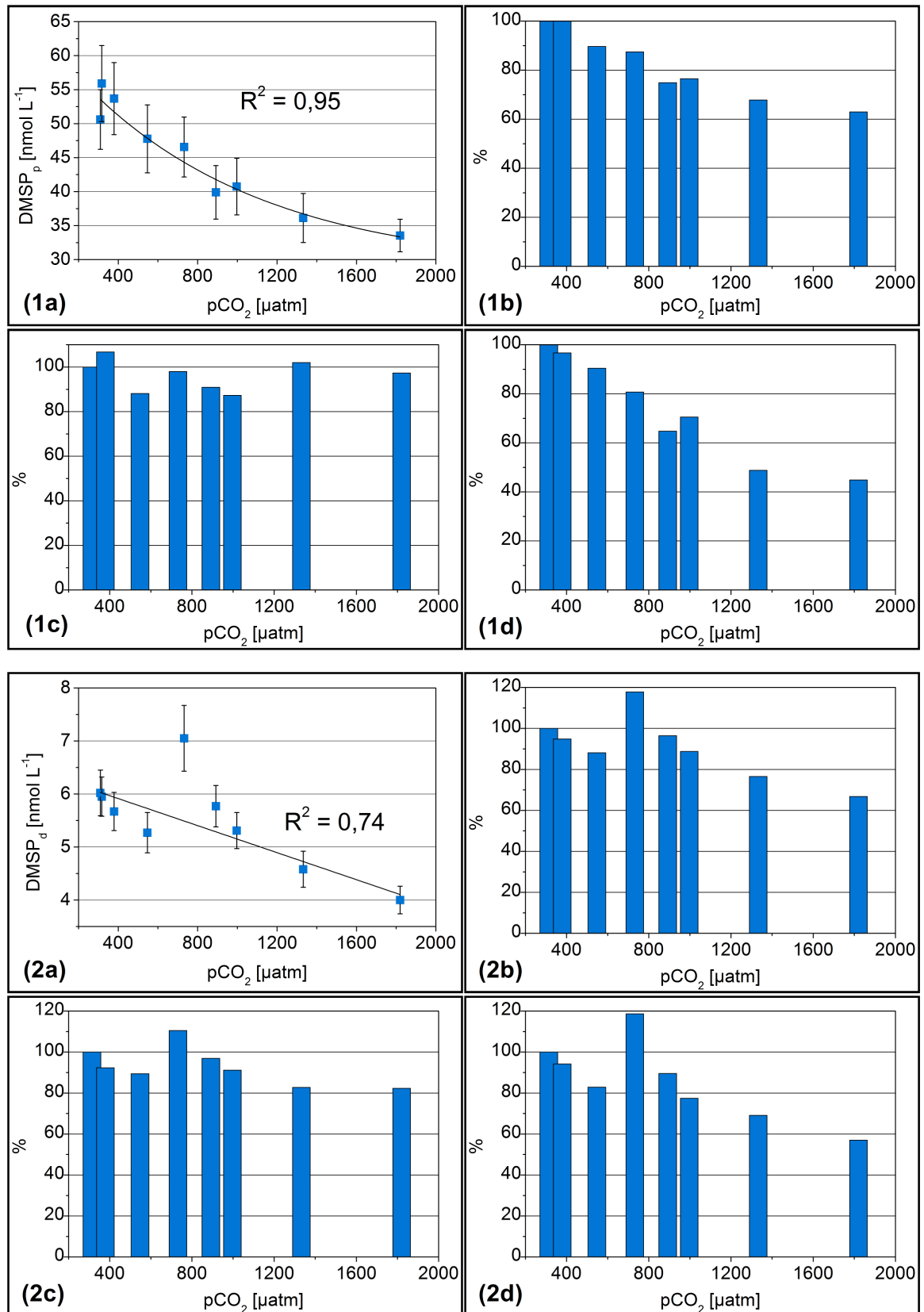
Der CO<sub>2</sub>-Effekt ist bei DMS stärker ausgeprägt, als bei DMSP. Bei hohen pCO<sub>2</sub>-Werten wird wahrscheinlich weniger DMSP in DMS umgewandelt. Dies zeigt sich auch in einer abgeschwächten CO<sub>2</sub>-Abhängigkeit von DMSO. Wenn weniger DMSP zu DMS umgewandelt wird, kann mehr DMSO gebildet werden. Entweder direkt durch die Reaktion von OH• mit DMSP oder die Umsetzung von DMSP zu DMS und weiter zu DMSO erfolgte so schnell, dass keine erhöhten DMS-Konzentrationen gemessen werden konnten [Sunda *et al.*, 2002]. Eine Mehrbildung von DMSO spricht eventuell für oxidativen Stress, hervorgerufen durch die erhöhten CO<sub>2</sub>-Konzentrationen.

Die unterschiedlich starken CO<sub>2</sub>-Effekte auf die einzelnen Schwefelverbindungen sowie die Veränderung der Abhängigkeit von exponentiell (DMS, DMSP<sub>p</sub>) zu linear (DMSP<sub>d</sub>, DMSO<sub>p</sub>, DMSO<sub>d</sub>) lässt vermuten, dass verschiedene Mechanismen unterschiedlich stark beeinflusst werden. Dazu gehören zum Beispiel die DMSP-lyase, aber auch sekundäre Faktoren, wie Fraß durch Zooplankton, virale Zellauflösung oder bakterieller Metabolismus.



**Abb. 4.16:** Pro Mesokosmos gemittelte DMSO-Konzentration, aufgetragen gegen den Mittelwert der gemessenen pCO<sub>2</sub>-Werte (a) und ihre prozentualen Unterschiede gegenüber dem Mittelwert von M2 und M4 (= 100 %) über den gesamten Zeitraum (b), 1: partikulär, 2: gelöst.





**Abb. 4.17:** Pro Mesokosmos gemittelte DMSP-Konzentration, aufgetragen gegen den Mittelwert der gemessenen  $\text{pCO}_2$ -Werte (a) und ihre prozentualen Unterschiede gegenüber dem Mittelwert von M2 und M4 (= 100 %) über den gesamten Zeitraum (b) und aufgeteilt in  $t_1 - t_9$  (c) und  $t_{10} - t_{29}$  (d), 1: partikulär, 2: gelöst.

Bei allen Schwefelverbindungen sowie bei *E. huxelyi* stellte sich der CO<sub>2</sub>-Effekt sehr schnell nach der Ansäuerung ein. Bei vielen Umgebungsfaktoren ist dies jedoch nicht der Fall. So ist bei den Nährstoffen keine CO<sub>2</sub>-Abhängigkeit zu sehen. Sie werden, bei Abwesenheit von *E. huxelyi* in den Mesokosmen mit hohem CO<sub>2</sub>-Gehalt, von anderen Algenarten genutzt, die vielleicht nur aufgrund der fehlenden Konkurrenz um Nährstoffe auftreten. Dies spiegelt sich auch in den Chl *a* Daten wieder, die ebenfalls keine Beeinflussung zeigen. Durch die Erhöhung des pCO<sub>2</sub> kommt es anscheinend zu einer Artenverschiebung im planktonischen Nahrungsnetz. Und das hat auch einen Einfluss auf die Konzentrationen der Schwefelverbindung.

#### 4.6 Produktionsraten

Sowohl bei den Silicat-Konzentrationen als auch bei den Chl *a* Werten war kein CO<sub>2</sub>-Effekt zu sehen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die CO<sub>2</sub>-Abhängigkeit der Schwefelverbindungen teilweise durch *E. huxelyi* hervorgerufen wurde. Allerdings zeigte der Verlauf der Schwefelverbindungen sowie die fehlende Korrelation zwischen *E. huxelyi* und den Schwefelverbindungen, dass noch andere DMSP-Produzierer anwesend waren.

Aber da *E. huxelyi* vermutlich die Hauptproduzenten waren, wurden für eine einfachere Darstellung nur sie hier berücksichtigt, um die Auswirkungen eines veränderten pCO<sub>2</sub> auf die pro Zelle produzierte Menge der einzelnen Schwefelkomponenten, also die Produktionsrate, zu überprüfen. Dafür wurden zunächst die DMS-, DMSP- und DMSO-Konzentrationen durch die *E. huxelyi* Zellzahlen geteilt und so die tägliche produzierte Menge pro Zelle bestimmt. Aus den Ergebnissen wurden wie unter 4.5 beschrieben die Mittelwerte und prozentualen Veränderungen bestimmt und gegen den pCO<sub>2</sub> aufgetragen. Dies wurde nicht nur für die partikulären Anteile von DMSP und DMSO gemacht, sondern auch für DMS, DMSP<sub>d</sub> und DMSO<sub>d</sub>, obwohl das keine intrazellulären Parameter sind, um zu überprüfen, wie viel potentiell pro Zelle freigesetzt wurde.

Es zeigt sich eine sehr deutliche CO<sub>2</sub>-Abhängigkeit der Produktionsraten für alle Verbindungen. Sie setzt erst bei Abnahme der ersten Blüte ein, was gut in der zeitlichen Aufteilung der prozentualen Werte zu sehen ist (Abb. 4.18 (c) bis Abb. 4.20 (c)). Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Tab. 4.2 dargestellt. Mit R<sup>2</sup>-Werten zwischen 0,79 und 0,91 ist die Korrelation sowohl für DMSP als auch für DMSO sehr gut. Lediglich der Wert für DMS zeigt keine Signifikanz.

**Tab. 4.2:** Übersicht der Ergebnisse aus der Berechnung der Produktionsraten mit der prozentualen Änderung für das gesamte Experiment und über den Zeitraum nach der ersten Blüte.

Verbindung	R <sup>2</sup>	Produktionsrate	
		gesamt	2. Zeitraum
DMS	0,53	240 %	341 %
DMSP <sub>p</sub>	0,79	356 %	470 %
DMSP <sub>d</sub>	0,91	483 %	677 %
DMSO <sub>p</sub>	0,87	528 %	653 %
DMSO <sub>d</sub>	0,87	549 %	762 %

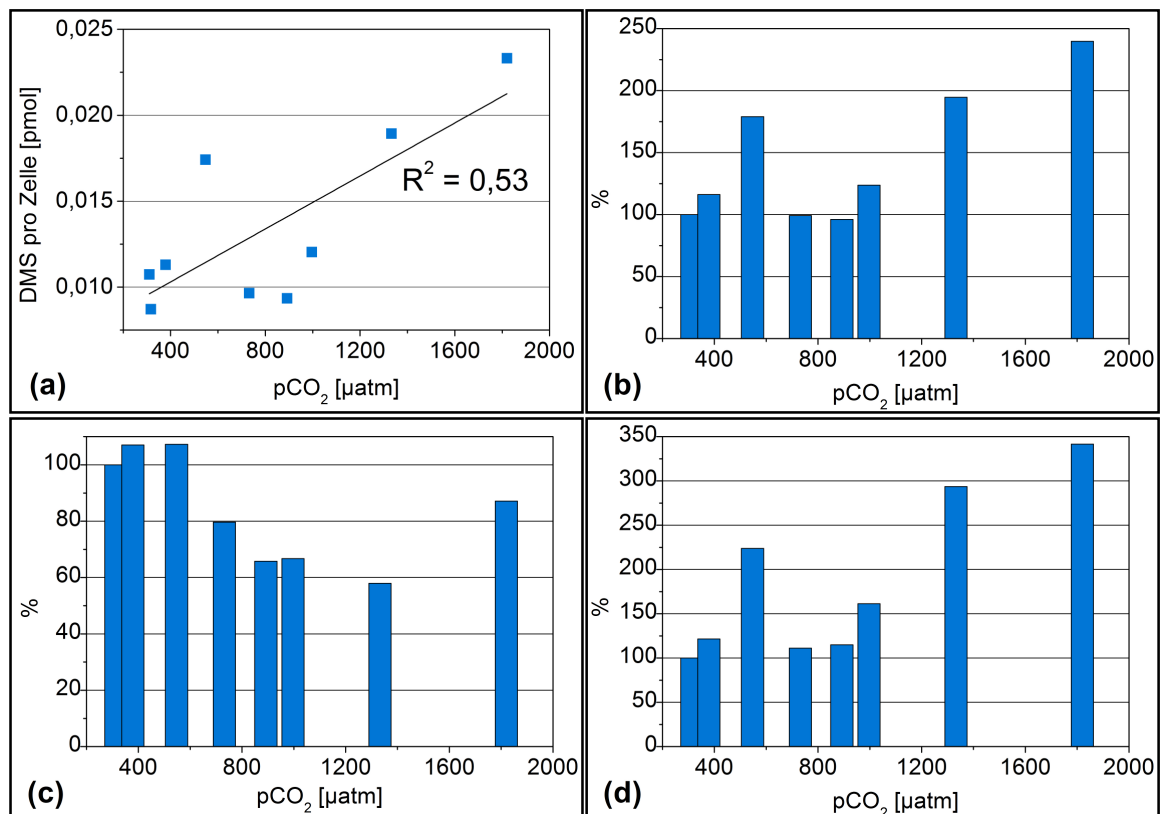
Insgesamt stiegen die Konzentrationen aller Schwefelverbindungen pro Zelle mit steigendem CO<sub>2</sub>-Gehalt um mehrere hundert Prozent an. Dabei zeigte DMS den geringsten Anstieg. Eine größere Zunahme sah man bei DMSP und bei DMSO war sie am größten. Bei beiden Verbindungen stiegen die Werte pro Zelle der gelösten Anteile noch stärker an, als die der partikulären.

Es wurde in den Mesokosmen mit hohen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen offensichtlich sehr viel mehr DMSP pro Zelle produziert. Da die DMS-Werten weniger stark anstiegen, wurde offensichtlich ein Großteil des mehr gebildeten DMSP zu DMSO umgewandelt. Dies kann direkt geschehen oder so schnell über DMS, dass keine erhöhte DMS-Konzentration gemessen werden konnte [Sunda *et al.*, 2002]. Die Mehrbildung von DMSO zeigt sich auch daran, dass der Anstieg der Produktionsraten unter hohen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen bei DMSO am größten ist. Es legt die Vermutung nahe, dass die gesteigerte Produktion von DMSP und die Umwandlung zu DMSO durch oxidativen Stress ausgelöst wurden, denn auch erhöhte CO<sub>2</sub>-Konzentrationen können vermutlich zu vermehrter Radikalbildung führen. Dagegen sprechen allerdings Ergebnisse aus Laborexperimenten, in de-

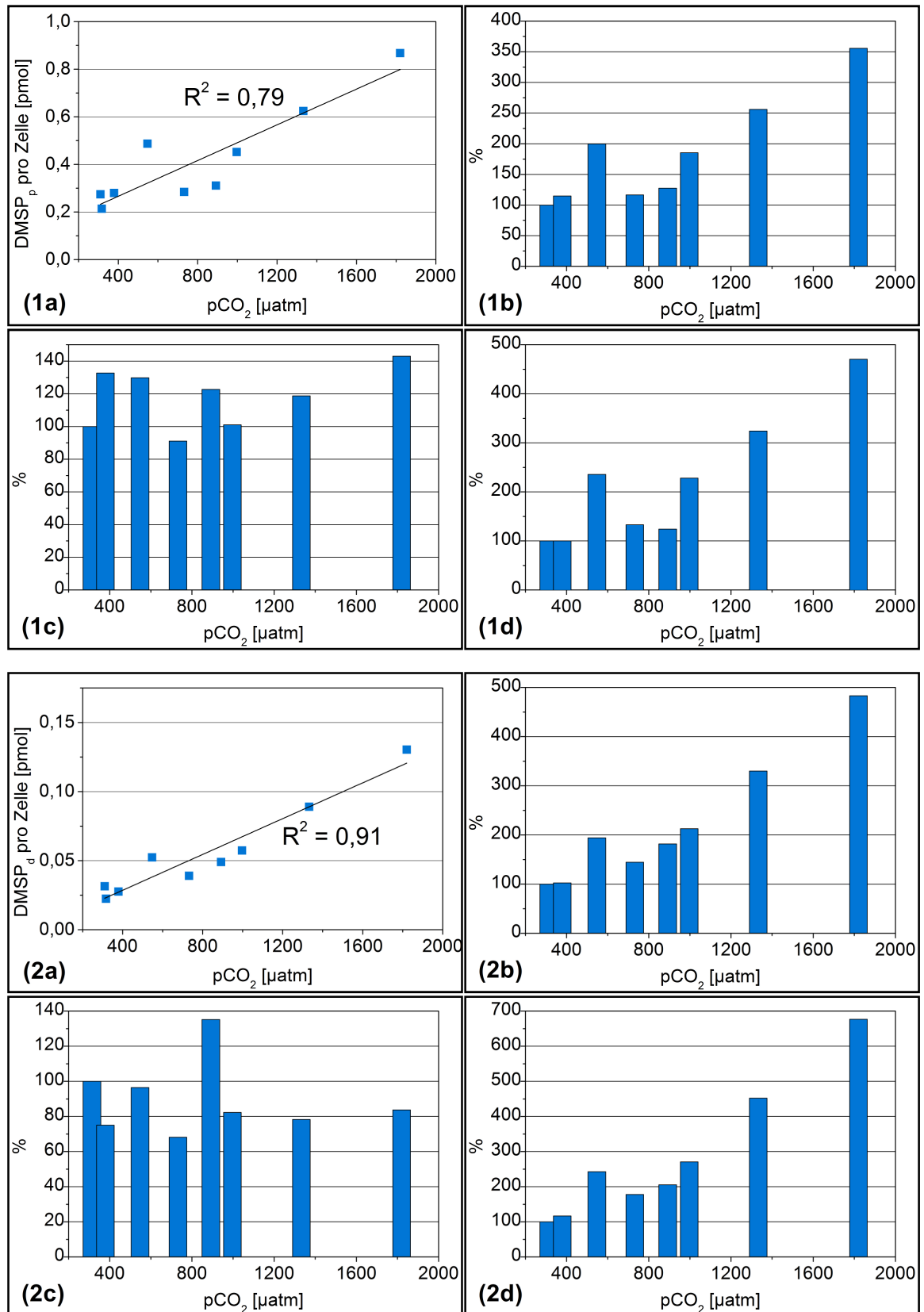
nen eine erhöhte Produktionsrate nur unter CO<sub>2</sub>-Limitierung gefunden wurde [Sunda *et al.*, 2002].

Definitiv sagen kann man, dass der intrazelluläre Stoffwechsel durch die Ansäuerung sehr stark verändert wurde [Riebesell, 2004]. Die starken Zunahmen der Konzentrationen pro Zelle weisen auf eine Störung des Systems hin. Für *E. huxleyi* wurden gesteigerte Photosyntheseraten unter erhöhten CO<sub>2</sub>-Konzentrationen gefunden [Riebesell, 2004]. Eventuell wirkt DMSP durch die vermehrte Produktion als Overflow-Mechanismus. DMSO kann leicht intakte biologische Membranen passieren [Lee und de Mora, 1999] und daher den Abtransport der überschüssigen Energie unterstützen. Die ähnliche Größenordnung der Konzentrationen von partikulärem und gelöstem DMSO unterstützt diese Theorie.

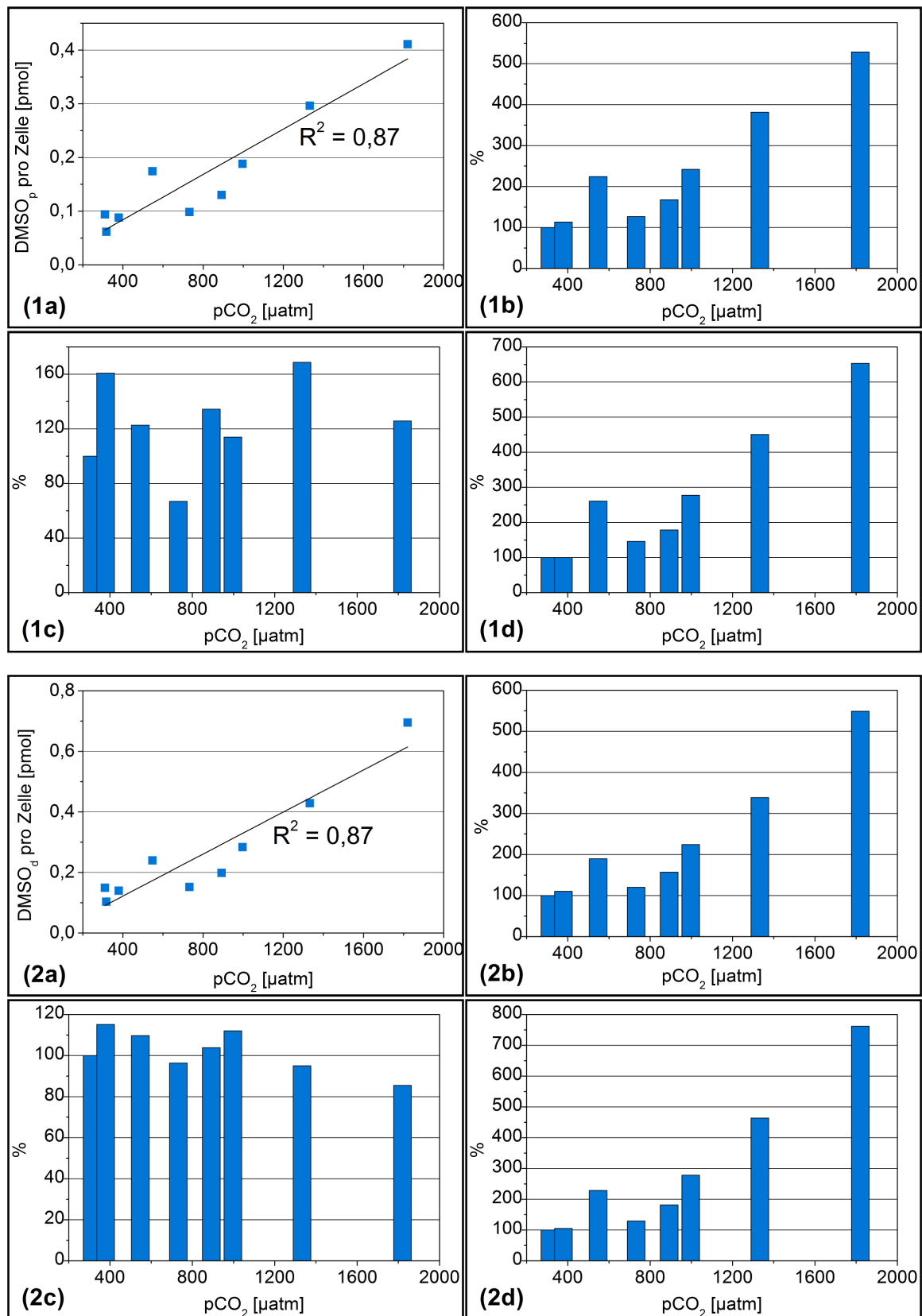
Die Tatsache, dass die gelösten Konzentrationen stärker anstiegen, als die partikulären, lässt vermuten, dass der Fraßdruck erhöht oder die bakterielle Aktivität herabgesetzt wurde.



**Abb. 4.18:** Pro Mesokosmos gemittelte Produktionsraten für DMS, aufgetragen gegen den Mittelwert der gemessenen pCO<sub>2</sub>-Werte (a) und ihre prozentualen Unterschiede gegenüber dem Mittelwert von M2 und M4 (= 100 %) über den gesamten Zeitraum (b) und aufgeteilt in t<sub>1</sub> – t<sub>8</sub> (c) und t<sub>9</sub> – t<sub>29</sub> (d).



**Abb. 4.19:** Pro Mesokosmos gemittelte Produktionsraten für DMSp, aufgetragen gegen den Mittelwert der gemessenen pCO<sub>2</sub>-Werte (a) und ihre prozentualen Unterschiede gegenüber dem Mittelwert von M2 und M4 (= 100 %) über den gesamten Zeitraum (b) und aufgeteilt in t<sub>1</sub> – t<sub>6</sub> (c) und t<sub>7</sub> – t<sub>29</sub> (d), 1: partikulär, 2: gelöst.



**Abb. 4.20:** Pro Mesokosmos gemittelte Produktionsraten für DMSO, aufgetragen gegen den Mittelwert der gemessenen pCO<sub>2</sub>-Werte (a) und ihre prozentualen Unterschiede gegenüber dem Mittelwert von M2 und M4 (= 100 %) über den gesamten Zeitraum (b) und aufgeteilt in t<sub>1</sub> – t<sub>6</sub> (c) und t<sub>7</sub> – t<sub>29</sub> (d), 1: partikulär, 2: gelöst.

## 4.7 Vergleich mit dem derzeitigen Forschungsstand

### 4.7.1 Übersicht bisheriger Experimente

Die bisher durchgeführten Mesokosmen-Experimente 2003 [Avgoustidi, 2007], 2005 [Wingenter *et al.*, 2007, Vogt *et al.*, 2008] und 2006 [Hopkins *et al.*, 2010] zeigen unterschiedliche Ergebnisse, sowohl in den DMS und DMSP Werten, als auch bei einigen andere Parametern [Riebesell *et al.*, 2008; Hopkins *et al.*, 2011].

Sie wurden alle im Frühling in der Marinen Biologischen Station Espearend, Raunefjorden, Norwegen (60,31°N, 5,16°E) durchgeführt und waren im Aufbau sehr ähnlich. Es wurden ebenfalls überdachte Polyethylenschläuche (Volumen 2003: 20 m<sup>3</sup>, 2005: 25 m<sup>3</sup>, 2006: 11 m<sup>3</sup>) freischwimmend im Fjord installiert. Als pCO<sub>2</sub>-Level wurden 2003 180 µatm (eiszeitlich), 370 µatm (aktuell) und 700 µatm (Zukunft) gewählt. Im Jahr 2005 wurden ebenfalls drei Zielwerte gesetzt: 375 µatm (aktuell), 750 µatm (Zukunft) und 1150 µatm (ferne Zukunft). Das Experiment 2006 hatte nur zwei CO<sub>2</sub>-Zustände: 380 µatm (aktuell) und 750 µatm (Zukunft). Direkt nach der Ansäuerung wurden Nitrat und Phosphat zugesetzt. 2003 erfolgte außerdem eine Zugabe von Silicat. Danach wurden verschiedene Parameter über etwa 20 Tage gemessen.

Zusätzlich wurden der Einfluss eines veränderten pH-Werts auf die Zusammensetzung des Planktons und die Produktion von DMS und DMSP während einiger Laborstudien untersucht [Beardall *et al.*, 2009; Feng *et al.*, 2009; Avgoustidi, 2007; Spielmeyer und Pohnert, 2012; Lee *et al.*, 2009; Sunda *et al.*, 2002].

### 4.7.2 Planktonverteilung

Die Chl *a* Werte zeigten mit maximalen Konzentrationen von 4,6 µg L<sup>-1</sup> und 15,0 µg L<sup>-1</sup> in 2003 und 2005 wie im aktuellen Experiment keine CO<sub>2</sub>-Abhängigkeit. In 2006 allerdings wurde eine 40 %-ige Abnahme von 10,3 µg L<sup>-1</sup>

auf  $6,0 \mu\text{g L}^{-1}$  beobachtet. Die aktuellen Werte mit einem Maximum von  $4,9 \mu\text{g L}^{-1}$  und keinem sichtbaren  $\text{CO}_2$ -Effekt stimmen am ehesten mit denen aus 2003 überein.

In der Phytoplanktonverteilung gab es sowohl zwischen den Experimenten als auch zwischen den verschiedenen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen große Unterschiede. Während der Studie 2003 zeigte sich eine generelle Verschiebung in der Planktonzusammensetzung [Engel *et al.*, 2008]. 2006 gab es eine Flagellaten-dominierte Blüte mit Abnahmen der totalen Biomasse von 28 % in den Mesokosmen mit hohen  $\text{CO}_2$ -Werten [Hopkins *et al.*, 2010]. Beim Experiment 2005 waren Coccolithophoride vorherrschend und es war kein  $\text{CO}_2$ -Effekt sichtbar [Paulino *et al.*, 2008]. Im Gegensatz dazu war die aktuelle Studie eher Diatomeen dominiert und es zeigten sich große Unterschiede zwischen den einzelnen  $\text{CO}_2$ -Werten.

Auch bei den *E. huxelyi* Zahlen zeigten die Experimente unterschiedliche Entwicklungen. Die größten Zellzahlen traten mit  $56 \times 10^6$  Zellen  $\text{mL}^{-1}$  2003 auf. Dabei waren sie in den Mesokosmen mit hohen  $\text{CO}_2$ -Werten etwas, aber nicht signifikant, geringer [Engel *et al.*, 2008]. Geringfügig niedriger waren die Werte 2005 mit  $5,5 \times 10^6$  Zellen  $\text{mL}^{-1}$ . Aber auch dort gab es keinen Unterschied zwischen den verschiedenen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen [Riebesell *et al.*, 2008]. Im Experiment 2006 verhielten sich die Zellzahlen ähnlich wie in der aktuellen Studie. Auch dort waren die Konzentrationen mit 3000 Zellen  $\text{mL}^{-1}$  nicht sehr hoch und zeigte eine starke Abnahme unter hohem  $\text{pCO}_2$  [Hopkins *et al.*, 2010].

Eine Veränderung der Planktongemeinschaft wurde aber auch von anderen Forschungsgruppen in Kulturexperimenten beobachtet. Während Coccolithophoride einen Rückgang unter erhöhten  $\text{CO}_2$ -Werten zeigten, stieg die Zahl der Diatomeen an [Feng *et al.*, 2009]. Unter Treibhausbedingungen verhielten sich die beiden Spezies genau entgegengesetzt. Beardall *et al.* [2009] stellte keinen Veränderung bei *E. huxelyi* fest, jedoch einen allgemeinen Rückgang der Primärproduktion. Dabei zeigte sich jedoch ein unterschiedlich starker  $\text{CO}_2$ -Effekt auf die verschiedenen Arten. Einige konnten sich also besser auf veränderte pH-Werte einstellen als andere.



Im Ganzen lassen die Ergebnisse der verschiedenen Experimente darauf schließen, dass es in der Zukunft zu einer Verschiebung in der Planktongemeinschaft kommen wird. Dies wurde auch in der aktuellen Studie beobachtet. Auch dort wurde *E.huxelyi* in den Mesokosmen mit hohen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen durch andere Algen ersetzt.

### 4.7.3 DMS-Konzentrationen

Für die DMS-Werte von 30 nmol L<sup>-1</sup> und 27 nmol L<sup>-1</sup> zeigte sich sowohl 2003 als auch 2006 mit 59 % beziehungsweise 57 % Abnahme ein starker CO<sub>2</sub>-Effekt. Während 2006 die Maxima von DMS, DMSP und Chl *a* nahezu zeitgleich auftraten, wurde der DMS-Höchstwert 2003 später beobachtet [Avgoustidi, 2007; Hopkins *et al.*, 2010], vergleichbar mit dem aktuellen Experiment. Im Jahr 2005 betrug das Maximum 29,5 nmol L<sup>-1</sup>. Dabei wurde DMS von zwei verschiedenen Forschungsgruppen gemessen. Wingenter *et al.* [2007] fand keine Veränderung der absoluten Konzentrationen, aber einen deutlichen Anstieg in den zeitlich integrierten Werten. Die Zunahme betrug 26 % (± 10 %) in den Mesokosmen mit 750 µatm und 18 % (± 10 %) bei 1150 µatm. Vogt *et al.* [2008a] dagegen fand lediglich eine Variationen der zeitlichen Entwicklung, aber keine signifikante Veränderung der DMS-Konzentration abhängig vom pCO<sub>2</sub>. Der Grund für diese trotz sehr ähnlicher Messwerte [Vogt *et al.*, 2008b] unterschiedlichen Ergebnisse, war die Analyse der Daten mit verschiedenen statistischen Methoden.

Avgoustidi führte zusätzlich zu der Feldstudie Laborexperimente durch, die ebenfalls eine Abnahme von DMS bei erhöhtem CO<sub>2</sub> zeigten [Avgoustidi, 2007].

Das Experiment 2005 zeigte zusätzlich eine starke Korrelation von DMS mit Chl *a* und den *E. huxelyi* Zellzahlen. Der Grund dafür waren die sehr ähnliche zeitliche Entwicklung der Werte, sowie die geringe Differenz der verschiedenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen.

Vergleicht man die aktuelle Studie mit den bisherigen Ergebnissen, fällt auf, dass die absoluten Konzentrationen von DMS (8 nmol L<sup>-1</sup>) sehr viel geringer sind. Der Grund dafür sind zum einen die sehr niedrigen Zellzahlen von *E. huxelyi*. Zum

anderen muss man berücksichtigen, dass nur ein Teil der exponentiellen Wachstumsphase der durch die Nährstoffzugabe induzierten Blüte von *E. huxelyi* erfasst wurde, jedoch nicht das Maximum. Vogt *et al.* [2008a] hat während dieser Phase einen CO<sub>2</sub>-abhängigen Unterschied festgestellt, der durch die weitere Entwicklung der Blüte aber wieder kompensiert wurde. Dies hätte sich vielleicht auch bei dieser Studie zeigen können.

#### 4.7.4 DMSP-Konzentrationen

Bei den Mesokosmen-Experimenten 2005 und 2006 wurden auch die Konzentrationen von DMSP gemessen, jedoch keine intrazellulären Konzentrationen berechnet. Hopkins *et al.* [2010] fand Werte bis 500 nmol L<sup>-1</sup> mit einer Abnahme von 24 % in den Mesokosmen mit hohen CO<sub>2</sub>-Werten. 2005 wurden partikuläre Höchstwerte von 415 nmol L<sup>-1</sup> und gelöste von 96 nmol L<sup>-1</sup> gefunden [Vogt. *et al.*, 2008a]. Dabei trat keine Variation zwischen den unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Bedingungen auf. Die Werte des aktuellen Experiments waren mit 100 nmol L<sup>-1</sup> für DMSP<sub>p</sub> und 13 nmol L<sup>-1</sup> für DMSP<sub>d</sub> verhältnismäßig gering, zeigten aber eine starke CO<sub>2</sub>-Abhängigkeit.

In Inkubationsexperimenten mit *E. huxelyi* Kulturen [Spielmeyer und Pohnert, 2012] sowie Plankton-Gemeinschaften aus dem Nordatlantik [Lee *et al.*, 2009] wurde bisher kein Anstieg der DMSP-Konzentrationen, weder der molaren noch der pro Zelle, beobachtet. Allerdings zeigten sich bei beiden Studien unter Treibhaus-Bedingungen (erhöhter pCO<sub>2</sub> und gestiegene Temperatur) höhere molare DMSP-Werte. Der pCO<sub>2</sub> alleine hatte also keinen Effekt auf DMSP, nur in Kombination mit einer erhöhten Temperatur. Diese Veränderungen wurden aber nicht durch eine gesteigerte Produktionsrate, sondern durch Verschiebungen in der Zusammensetzung der Planktongemeinschaft hervorgerufen [Lee *et al.*, 2009].

Bei weiteren Untersuchungen wurde ebenfalls beobachtet, dass erhöhter pCO<sub>2</sub> die intrazellulären Werte von DMSP nicht steigerte. Lediglich unter CO<sub>2</sub>-Limitierung konnte ein Anstieg festgestellt werden [Sunda *et al.*, 2002].

Die meisten Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den aktuell gefunden Veränderungen der Konzentrationen. Lediglich im Experiment 2006 wurde ebenfalls ein Rückgang der molaren DMSP-Werte festgestellt. Leider wurden bei den Mesokosmen-Experimenten keine intrazellulären Konzentrationen angegeben, sodass nicht beurteilt werden kann, ob die DMSP-Konzentrationen nur von den Zellzahlen abhängen, oder ob eine stressbedingte Veränderung der Produktionsraten vorlag. Ein genauerer Vergleich der Zusammensetzung des Planktons kann eventuell weitere Aufschlüsse geben.

Ein Vergleich der mit den intrazellulären Konzentrationen der Kulturexperimente muss kritisch gesehen werden, da in den Mesokosmen Interaktionen zwischen den Organismen sowie Umwelteinflüsse dazu führen, dass die Organismen ganz anders reagieren als in einer Laborstudie.

#### 4.7.5 Beurteilung

Insgesamt zeigen alle Parameter keine einheitlichen Resultate. Grundsätzlich lässt sich sagen, dass die Entwicklung der Werte in 2003 und 2006 besser übereinstimmt und 2005 stärker abweicht. Ein Grund hierfür können die unterschiedlichen Wetterbedingungen sein. Im Verlauf der Experimente 2003 und 2006 war das Wetter moderat und das Wachstum des Phytoplanktons nicht lichtlimitiert. 2005 gab es einige Stürme und die Lichtintensität war für diese Zeit ungewöhnlich niedrig [Schulz *et al.*, 2007]. Während der aktuellen Studie lag die Temperatur im Normalbereich und es traten keine Stürme auf. Lediglich zu Beginn des Experiments gab es einige Tage mit erhöhter Sonneneinstrahlung.

Neben dem Wetter kann es noch eine weitere Ursache für die Unterschiede zwischen den Studien geben. Trotz ähnlichem Aufbau erfolgte eine sehr unterschiedliche Reaktion auf die Ansäuerung. Eventuell befanden sich die Systeme zu diesem Zeitpunkt in verschiedenen Entwicklungszuständen und die Effekte pflanzten sich daher unterschiedlich fort [Riebesell *et al.*, 2008].

Die sehr unterschiedliche Verteilung der Algenarten in den einzelnen Mesokosmen-Experimenten kann ein weiterer Grund für die widersprüchlichen Ergebnisse

der CO<sub>2</sub>-Abhängigkeiten der Schwefelverbindungen sein. Durch die unterschiedliche Planktonzusammensetzung während der Experimente, wurde der Schwefelzyklus anders beeinflusst.

Um eine abschließende Aussage treffen zu können, wie sich die Verteilung der Schwefelverbindungen in der Zukunft ändern wird, gibt es noch weitere Faktoren, die berücksichtigt werden müssen.

Allgemein lässt sich sagen, dass ein Vergleich von Laborexperimenten und Feldstudien nicht einfach ist. Im Feld kommt es zu zusätzlichen komplexen Interaktionen zwischen verschiedenen Algen- und Bakterienarten, die alle die Bildung von DMS, DMSP und DMSO beeinflussen und es ist kompliziert zu sagen, welcher von diesen Faktoren durch CO<sub>2</sub> beeinflusst wurde.

Bei den Mesokosmen handelt es sich zwar um abgeschlossene Systeme, die sehr nah an der freien Natur sind, doch durch ihre Abgeschlossenheit an sich und die verschiedenen Beeinflussungen von außen (Salzzugaben, Nähstoffaddition, Ansäuerung, Homogenisierung) befindet sich das System nicht mehr im ursprünglichen Zustand. Es traten vermutlich zusätzliche Stressfaktoren auf, die dazu führen konnten, dass das Plankton sich ganz anders verhalten hat als unter Normalbedingungen. Auch in der aktuellen Untersuchung wurden einige Unterschiede zwischen den Mesokosmen mit normalem pCO<sub>2</sub> (280 µatm) und dem Fjord festgestellt.

Auch muss der Schritt der Ansäuerung kritisch gesehen werden. Das System wird sprunghaft auf die Zielkonzentration gesetzt und anders, als in den nächsten Jahrzehnten, hat das sehr empfindliche Gefüge im mikrobiellen und planktonischen Nahrungsnetz keine Zeit sich langsam an die Veränderung des pH-Werts an zu passen.

Des Weiteren sind die Resultate der Mesokosmen-Experimente sehr spezifisch für eine Region, Saison und Situation. Daher ist es schwierig, sie global zu extrapolieren.

Die in den älteren Studien gemessene Größenordnung der Werte für die Schwefelverbindungen ist repräsentativ für küstennahe Gewässer und starke Blüten. Die Ergebnisse der aktuellen Untersuchung liegen eher im Bereich des offenen Ozeans, da 95 % der DMS-Messungen 5 nmol L<sup>-1</sup> nicht übersteigen [Kettle und

Andreae, 2000]. Man kann also sagen, dass die zuletzt erhobenen Werte die tatsächliche Verteilung von DMS im offenen Ozean besser widerspiegeln. Eine Übertragung dieser Ergebnisse auf den gesamten Ozean würde zu einem Rückgang der DMS-Emissionen führen.

Bisherige Computersimulationen zeigten einen globalen Anstieg (14 % [Gabric *et al.*, 2004a; Gabric *et al.*, 2004b], 3 % [Bopp *et al.*, 2003; Bopp *et al.*, 2004]) oder Rückgang (10 % [Kloster *et al.*, 2007]) der DMS-Emission für die Zukunft. Die Modelle werden immer komplexer und berücksichtigen immer mehr Faktoren wie die Abweichungen der Primärproduktion, Eisrückgang, Veränderung der Ozeanphysik (Temperatur, Windgeschwindigkeit, Schichtung), Verschiebung der gebietlichen Verteilung von Phytoplankton, Nährstoffen und Licht. Jedoch ist keine Entkopplung von Chl *a* möglich und bestimmte Prozesse, wie bakterielle Umsetzung, sind nicht genau bekannt und können daher nicht berücksichtigt werden. Auch ist es schwierig den Effekt der Ozeanversauerung auf die Produktion von DMS in die Modelle einzubeziehen [Cameron-Smith *et al.*, 2011]. Hier ist eine weitere Verbesserung der Simulationen notwendig, um die gleichzeitigen Effekte aller Veränderungen, die durch die Industrialisierung ausgelöst wurden, auf die DMS-Produktion beurteilen zu können.

Auf Grund all dieser Faktoren und der nicht einheitlichen Ergebnisse der Mesokosmen-Experimente ist eine eindeutige Aussage für die zukünftige Veränderung der Konzentrationen von DMS, DMSP und DMSO schwierig. Doch trotz dieser Unterschiede lässt sich sagen, dass es einen deutlichen Trend gibt, dass die Konzentrationen von DMS durch einen sinkenden pH-Wert abnehmen werden. Das Plankton kann also der globalen Erwärmung nicht durch eine erhöhte DMS-Produktion entgegenwirken.

Für die Veränderung von DMSP liegen weniger Resultate vor. Jedoch zeigten zwei von drei Mesokosmen-Experimenten, bei denen DMSP gemessen wurde, einen Rückgang der Konzentrationen. Diese Tendenz muss in weiteren Studien bestätigt werden.

DMSO ist die am wenigsten erforschte Verbindung aus dem DMS-Zyklus. Die aktuelle Studie hat jedoch gezeigt, dass sie sehr wichtig ist und stark durch die Ozeanversauerung beeinflusst wird. Hier ist eine weitere Erforschung unumgäng-

lich um Auswirkungen eines steigenden  $p\text{CO}_2$  auf den Schwefelkreislauf beurteilen zu können.

Neben DMSO gibt es noch einige andere Forschungsgebiete, die weiter verfolgt werden sollten. So gibt es bisher kaum Informationen über die Veränderungen der Produktionsraten und des intrazellulären Stoffwechsels. Doch diese Parameter sind von großem Interesse, wenn es darum geht, zu verstehen, wie das Phytoplankton auf erhöhte  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen reagiert.

Trotz einiger kritischer Punkte (siehe oben) stellen die Mesokosmen eine gute Möglichkeit für die Durchführung nachfolgender Experimente dar. Sie bieten die Möglichkeit, die Auswirkungen verschiedener Veränderungen auf ein ganzes System zu untersuchen. Es können alle Teile der Planktongemeinschaft sowie die zwischen ihnen auftretende Dynamik beobachtet und gleichzeitig einzelnen Parameter von außen beeinflusst werden. Daher können Mesokosmen als Verbindung zwischen Laborexperimenten und Feldbeprobung gesehen werden.

Die aktuelle Studie wurde vor der Entwicklung der vollständigen Phytoplanktonblüte abgebrochen. Daher konnte der Verlauf der Schwefelbindungen nicht bis zum Ende der Blüte verfolgt werden. Doch auch die Entwicklung nach der Blüte ist wichtig für eine Zukunftsvorhersage, zumal DMS,  $\text{DMSP}_d$  und  $\text{DMSO}_d$  in der aktuellen Studie erst Tage nach der Blüte ihr Maximum zeigten. Dies sollte bei zukünftigen Experimenten beachtet werden.

Ebenfalls sollte bei weiteren Studien versucht werden, die Eingriffe von außen (Salzzugabe, Homogenisierung, Nährstoffzugabe) zu reduzieren, um das System in einem möglichst natürlichen Zustand zu belassen und so Ergebnisse zu erzielen, die noch repräsentativer für die tatsächlichen Bedingungen sind.

## 5 Fazit und Ausblick

Insgesamt war das Experiment sehr erfolgreich und bietet viele Ansatzpunkte für weitere Forschungsprojekte.

Durch die Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen kam es zu einer Verschiebung in der Planktongemeinschaft. Die Zellzahlen von *E. huxelyi* sanken mit steigendem pCO<sub>2</sub>. Es zeigte sich jedoch kein Effekt im Chl *a* oder bei den Nährstoffen, was darauf hindeutet, dass an die Stelle von *E. huxelyi* andere Algenarten getreten sind.

Durch die Abnahme der *E. huxelyi* Zellzahlen sanken auch die molaren Konzentrationen der Schwefelverbindungen in den Mesokosmen mit hohen CO<sub>2</sub>-Gehalten. Eine Verbindung dieser beiden Parameter zeigte sich in einer starken Korrelation zwischen DMS und *E. huxelyi*. Gleichzeitig wurde aber auch die Anwesenheit von anderen DMSP-Produzenten indirekt beobachtet.

Mit steigenden CO<sub>2</sub>-Konzentrationen zeigte sich auch eine Steigerung der Produktionsraten von DMS, DMSP und DMSO um mehrere hundert Prozent. Dabei traten die größten Zunahmen bei DMSO auf. Eine weitere Erforschung des intrazellulären Stoffwechsels und seiner Veränderungen durch erhöhte pCO<sub>2</sub>-Werte ist notwendig um zu verstehen, wie das Phytoplankton und der Schwefelkreislauf auf einen sinkenden pH-Wert reagieren.

Die Abnahme der absoluten Konzentrationen trotz erhöhter intrazellulärer Werte zeigt, dass es ein Effekt gegen die globale Erwärmung nicht vorhanden ist.

Die gefundene Korrelation zwischen DMSP und DMSO, sowie der starke CO<sub>2</sub>-Effekt auf die Produktionsraten von DMSO zeigen, dass auch dies ein Parameter ist, den man nicht ignorieren darf, wenn man den DMS-Zyklus verstehen will, und dem man in Zukunft mehr Forschungsinteresse widmen sollte als bisher.





## 6 Literaturverzeichnis

- [Andreae, 1980a] M. O. Andreae (1980). Determination of trace quantities of dimethylsulfoxide in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, 52, 150-153.
- [Andreae, 1980b] M. O. Andreae (1980). Dimethylsulfoxide in marine and freshwaters. *Limnology and Oceanography*, 25, 1054-1063.
- [Andreae, 1989] M. O. Andreae (1986). The ocean as a source of atmospheric sulfur compounds. In: P. Buat-Menard (Hrsg.). *The Role of Sea-Air Exchange in Geochemical Cycling*. Reidel, 331-362.
- [Archer *et al.*, 2001] S. D. Archer, C. E. Widdicombe, G. A. Tarran, A. P. Rees und P. H. Burkill (2001). Production and turnover of particulate dimethylsulfoniopropionate during a coccolithophore bloom in the northern North Sea. *Aquatic Microbial Ecology*, 24(3), 225-241.
- [Avgoustidi, 2007] V. Avgoustidi (2007). *Dimethyl sulphide production in a double-CO<sub>2</sub>-world*. Doktorarbeit, University of East Anglia, Norwich.
- [Ayers und Gillett, 2000] G. P. Ayers und R. Gillett (2000). DMS and its oxidation products in the remote marine atmosphere: implications for climate and atmospheric chemistry. *Journal of Sea Research*, 43, 275-286.
- [Barnes *et al.*, 2006] I. Barnes, J. Hjorth und N. Mihalopoulos (2006). Dimethyl sulfide and dimethyl sulfoxide and their oxidation in the atmosphere. *Chemical reviews*, 106(3), 940-975.
- [Bates *et al.*, 1992] T. S. Bates, B. K. Lamb, A. Guenther, J. Dignon, und R. E. Stoiber (1992). Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14, 315-337.
- [Beardall *et al.*, 2009] J. Beardall, S. Stojkovic und S. Larsen (2009). Living in a high CO<sub>2</sub> world: impacts of global climate change on marine phytoplankton. *Plant Ecology and Diversity*, 2(2), 191-205.
- [Bentley und Chasteen, 2004] R. Bentley, T. G. Chasteen (2004). Environmental VOSCs-formation and degradation of dimethyl sulfide, methanethiol and related materials. *Chemosphere*, 55, 291-317.
- [Bopp *et al.*, 2003] L. Bopp, O. Aumont, S. Belviso und P. Monfray (2003). Potential impact of climate change on marine dimethyl sulfide emissions. *Tellus*, 55(1), 11-22.
- [Bopp *et al.*, 2004] L. Bopp, O. Boucher, O. Aumont, S. Belviso, J. L. Dufresne, M. Pham und P. Monfray (2004). Will marine dimethylsulfide emissions amplify or alleviate global warming? A model study. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 61(5), 826-835.

- [Bouillon und Miller, 2004] R. C. Bouillon und W. L. Miller (**2004**). Determination of apparent quantum yield spectra of DMS photo-degradation in an in situ iron-induced Northeast Pacific Ocean bloom. *Geophysical Research Letters*, 31, L06310.
- [Bouillon und Miller, 2005] R. C. Bouillon und W. L. Miller (**2005**). Photodegradation of dimethyl sulfide (DMS) in natural waters: Laboratory assessment of the nitrate-photolysis-induced DMS oxidation. *Environmental science and technology*, 39, 9471-9477.
- [Brimblecombe und Shooter, 1986] P. Brimblecombe, und D. Shooter (**1986**). Photooxidation of dimethylsulfide in aqueous solution. *Marine Chemistry*, 19(4), 343-353.
- [Brown *et al.*, 1977] C. R. Brown, L. Q. Hong-Brown und W. J. Welch (**1977**). Correcting temperature-sensitive protein folding defects. *J. Clin. Invest.* 99, 1432-1444.
- [Brown und Yoder, 1994] C. W. Brown und J. A. Yoder (**1994**). Coccolithophorid blooms in the global ocean. *Journal of Geophysical Research*, 99, 7467-7482.
- [Brugger *et al.*, 1998] A. Brugger, D. Slezak, I. Obernosterer und G. J. Herndl (**1998**). Photolysis of dimethylsulfide in the northern Adriatic Sea: Dependence on substrate concentration, irradiance and DOC concentration. *Marine chemistry*, 59, 321-331.
- [Brunold, 1990] C. Brunold (**1990**). Reduction of sulfate to sulphide. In: H. Rennenberg *et al.* (Hrsg.). *Sulfur Nutrition and Sulphur Assimilation in Higher Plants: Fundamental Environmental and Agricultural Aspects*. SPB, The Hague, 13-31.
- [Caldeira und Wickett, 2005] K. Caldeira und M. E. Wickett (**2005**). Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emissions to the atmosphere and ocean. *Journal of Geophysical Research*, 110, C09S04, doi:10.1029/2004JC002671.
- [Cameron-Smith *et al.*, 2011] P. Cameron-Smith, S. Elliott, M. Maltrud, D. Erickson und O. Wingenter (**2011**). Changes in dimethyl sulfide oceanic distribution due to climate change. *Geophysical Research Letters*, 38, L07704, doi:10.1029/2011GL047069.
- [Challenger, 1951] F. Challenger (**1951**). Biological Methylation. *Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology*, 12, 429.
- [Charlson *et al.*, 1987] R. J. Charlson, J. E. Lovelock, M. O. Andreae, und S. G. Warren (**1987**). Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature*, 326, 655-661.
- [Dacey und Blough, 1987] J. W. H. Dacey und N.V. Blough (**1987**). Hydroxide decomposition of dimethylsulfoniopropionate to form dimethylsulfide. *Geophysical Research Letters*, 14(12), 1246-1249.
- [David, 1951] H. A. David (**1951**). Further applications of range to analysis of variance. *Biometrika*, 38, 393-409.

- [Engel *et al.*, 2008] A. Engel, K. G. Schulz, U. Riebesell, R. Bellerby, B. Delille und M. Schartau (2008). Effects of CO<sub>2</sub> on particle size distribution and phytoplankton abundance during a mesocosm bloom experiment (PeECE II). *Biogeosciences*, 5, 509-521.
- [Feng *et al.*, 2009] Y. Feng, C. E. Hare, K. Leblanc, J. M. Rose, Y. Zhang, G. R. DiTullio, P. A. Lee, S. W. Wilhelm, J. M. Rowe, J. Sun, N. Nemcek, C. Gueguen, U. Passow, I. Benner, C. Brown, D. A. Hutchins (2009). Effects of increased pCO<sub>2</sub> and temperature on the North Atlantic spring bloom. I. The phytoplankton community and biogeochemical response. *Marine Ecology Progress Series*, 388, 13-25.
- [Gabric *et al.*, 2004a] A. J. Gabric, R. Simó, R. A. Cropp, A. C. Hirst und J. Dachs (2004). Modeling estimates of the global emission of dimethylsulfide under enhanced greenhouse conditions. *Global Biogeochemical Cycles*, 18, GB3016, doi:10.1029/2004GB002337.
- [Gabric *et al.*, 2004b] A. J. Gabric, R. Simó, R. A. Cropp, A. C. Hirst und J. Dachs (2004). Correction to "Modeling estimates of the global emission of dimethylsulfide under enhanced greenhouse conditions". *Global Biogeochemical Cycles*, 18, GB2014, doi:10.1029/2003GB002183.
- [Gaul, 2004] W. Gaul (2004). *Untersuchung zur Produktion und zum mikrobiellen Umsatz von beta-Dimethylsulphoniopropionat*. Doktorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- [Giovanelli, 1990] J. Giovanelli (1990). Regulatory aspects of cysteine and methionine biosynthesis. In: H. Rennenberg *et al.* (Hrsg.). *Sulfur Nutrition and Sulfur Assimilation in Higher Plants: Fundamental Environmental and Agricultural Aspects*. SPB, The Hague, 33-48.
- [Gondwe *et al.*, 2003] M. Gondwe, M. Krol, W. Gieskes, W. Klaassen und H. de Baar (2003). The contribution of ocean-leaving DMS to the global atmospheric burdens of DMS, MSA, SO<sub>2</sub> and NSS-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. *Global Biogeochemical cycles*, 17(2), 1-25.
- [Hatton *et al.*, 1996] A. D. Hatton, G. Malin, S. M. Turner und P. S. Liss (1996). *DMSO a significant compound in the biogeochemical cycle of DMS*. In: R.P. Kiene, P.T. Visscher, M.D. Keller und G.O. Kirst (Hrsg.). *Biological and Environmental Chemistry of DMSP and Related Sulfonium Compounds*. Plenum Press, New York, 405-412.
- [Hatton *et al.*, 2005] A. D. Hatton, L. Darroch und G. Malin (2004). The role of dimethylsulphoxide in the marine biogeochemical cycle of dimethylsulphide. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*, 42, 29-55.
- [Hopkins *et al.*, 2010] F. E. Hopkins, S. M. Turner, P. D. Nightingale, M. Steinke, D. Bakker, and P. S. Liss (2010). Ocean acidification and marine trace gas emissions. *PNAS*, 107, 760-765.
- [Hopkins *et al.*, 2011] F. Hopkins, P. Nightingale und P. Liss (2011). Effects of ocean acidification on the marine source of atmospherically active trace gasses. In: J.-P. Gattuso und L. Hansson (Hrsg.). *Ocean Acidification*. Oxford University Press, 210-229.

- [Iglesias-Rodriguez *et al.*, 2008] M. D. Iglesias-Rodriguez, P. R. Halloran, R. E. M. Rickaby, I. R. Hall, E. Colmenero-Hidalgo, J. R. Gittins, D. R. H. Green, T. Tyrrell, S. J. Gibbs, P. von Dassow, E. Rehm, E. V. Armbrust, und K. P. Boesenkool (2008). Phytoplankton Calcification in a High-CO<sub>2</sub> World. *Science*, 320(5874), 336-340.
- [Ishida, 1968] Y. Ishida (1968). *Physiological Studies on Evolution of Dimethyl Sulfide from Unicellular Marine Algae*. Faculty of Agriculture Kyoto University, 94, 47-82.
- [Johnston, 1990] I. A. Johnston (1990). Cold adaptation in marine organisms. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 326, 655-667.
- [Karsten *et al.*, 1996] U. Karsten, K. Kück, C. Vogt, G. O. Kirst (1996). Dimethylsulfoniopropionate production in phototrophic organisms and its physiological function as a cryoprotectant. In: R. P. Kiene, P. T. Visscher, M. D. Keller, G.O. Kirst (Hrsg.). *Biological and Environmental Chemistry of DMSP and Related Sulfonium Compounds*. Plenum Press, New York, 143-153.
- [Keller *et al.*, 1989] M. D. Keller, W. K. Belows und R. R. L. Guillard (1989). Dimethyl sulfide production in marine phytoplankton. In: E. Saltzman und W.J. Cooper (Hrsg.). *Biogenic Sulfur in the Environment*. American Chemical Society, 167-182.
- [Kettle *et al.*, 1999] A. J. Kettle, M. O. Andreae, D. Amouroux, T. W. Andreae, T. S. Bates, H. Berresheim, H. Bingemer, R. Boniforti, M. A. J. Curran, G. R. DiTullio, G. Helas, G. B. Jones, M. D. Keller, R. P. Kiene, C. Leck, M. Lévassieur, G. Malin, M. Maspero, P. Martrai, A. R. McTaggart, N. Mihalopoulos, B. C. Nguyen, A. Novo, J. P. Putaud, S. Rapsomanikis, G. Roberts, G. Schebeske, S. Sharma, R. Simó, R. Staubes, S. Turner, und G. Uher (1999). A global database of sea surface dimethylsulfide (DMS) measurements and a procedure to predict sea surface DMS as a function of latitude, longitude, and month. *Global Biogeochemical Cycles*, 13(2), 399-444.
- [Kettle und Andreae, 2000] A.J. Kettle, and M.O. Andreae (2000). Flux of dimethylsulfide from the oceans: a comparison of updated data sets and flux models. *Journal of Geophysical Research*. 105, 26793-26808.
- [Kieber *et al.*, 1996] D. J. Kieber, J. F. Jiao, R. P. Kiene und T. S. Bates (1996). Impact of dimethylsulfide photochemistry on methyl sulfur cycling in the equatorial Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 101, 3715-3722.
- [Kiene *et al.*, 1996] R. P. Kiene, P. T. Visscher, M. D. Keller, G.O. Kirst (Hrsg.) (1996). *Biological and Environmental Chemistry of DMSP and Related Sulfonium Compounds*, Plenum Press, New York.
- [Kiene *et al.*, 2000] R. P. Kiene, L. J. Linn und J. A. Bruton (2000). New and important roles for DMSP in marine microbial communities. *Journal of Sea Research*, 43(3-4), 209-224.
- [Kiene und Bates, 1990] R. P. Kiene und T. S. Bates (1990). Biological removal of dimethyl sulfide from sea water. *Nature*, 345, 702-705.

- [Kiene und Linn, 2000] R. P. Kiene, and L. J. Linn (2000). Distribution and turnover of dissolved DMSP and its relationship with bacterial production and dimethylsulfide in the Gulf of Mexico. *Limnology and oceanography*, 45(4), 849-861.
- [Kleypas *et al.*, 2006] J. Kleypas, R. Feely, V. Fabry, C. Langdon, C. L. Sabine, und L. Robbins (2006). Impacts of ocean acidification on coral reefs and other marine calcifiers: A guide for future research. In: *Workshop held 18-20 April 2005, sponsored by NSF, NOAA and the U.S. Geological Survey*. St. Petersburg, FL.
- [Kloster *et al.*, 2007] S. Kloster, K. D. Six, J. Feichter, E. Maier-Reimer, E. Roeckner, P. Wetzol, P. Stier, und M. Esch (2007), Response of dimethylsulfide (DMS) in the ocean and atmosphere to global warming. *Journal of Geophysical Research*, 112, G03005, doi:10.1029/2006JG000224.
- [Laroche *et al.*, 1999] D. Laroche, A. F. Vezina, M. Levasseur, M. Gosselin, J. Stefels, M. D. Keller, P. A. Matrai, R. L. J. Kwint (1999). DMSP synthesis and exudation in phytoplankton: a modeling approach. *Marine Ecology. Progress Series*, 180, 3-49.
- [Leck und Bagander, 1988] C. Leck und L. E. Bagander (1988). Determination of reduced sulfur compounds in aqueous solutions using gas chromatography flame photometric detection. *Analytical Chemistry*, 60, 1680-1683.
- [Lee *et al.*, 2001] P. A. Lee, S. J. de Mora, M. Gosselin, M. Levasseur, R.-C. Bouillon, C. Nozais und C. Michel (2001). Particulate dimethylsulfoxide in Arctic sea-ice algal communities: the cryoprotectant hypothesis revisited. *Journal of Phycology*, 37, 488-499.
- [Lee *et al.*, 2009] P. A. Lee, J. R. Rudisill, A. R. Neeley, J. M. Maucher, D. A. Hutchins, Y. Feng, C. E. Hare, K. Leblanc, J. M. Rose, S. W. Wilhelm, J.M. Rowe, G. R. DiTullio (2009). Effects of increased pCO<sub>2</sub> and temperature on the North Atlantic spring bloom. III. Dimethylsulfoniopropionate. *Marine Ecology Progress Series*, 388, 41-49.
- [Lee und de Mora, 1999] P.A. Lee und de S.J. Mora (1999). Intracellular dimethylsulfoxide (DMSO) in unicellular marine algae: speculations on its origin and possible biological role. *Journal of phycology*. 35, 8-18.
- [Leustek und Saito, 1999] T. Leustek, and K. Saito (1999). Sulfate transport and assimilation in plants. *Plant physiology*, 120(3), 637-643.
- [Levasseur *et al.*, 1996] M. Levasseur, S. Michaud, J. Egge, G. Cantin, J. C. Nejstgaard, R. Sanders, E. Fernandez, P. T. Solberg, B. Heimdal und M. Gosselin (1996). Production of DMSP and DMS during a mesocosm study of an *Emiliana huxleyi* bloom: influence of bacteria and *Calanus finmarchicus* grazing. *Marine Biology*, 126(4), 609-618.
- [Liu *et al.*, 1997] J. Liu, M. A. J. Zieger, J. R. T. Lakey, E. Woods, und J. K. Critser (1997). Water and DMSO permeability at 22°C, 5°C, and -3°C for human pancreatic islet cells. *Transplantation Proceedings*, 29, 1987.
- [Lovelock und Maggs, 1972] J. E. Lovelock, and R. J. Maggs (1972). Atmospheric dimethyl sulphide and the natural sulphur cycle. *Nature*, 237, 452-453.

- [Luzar, 1996] A. Luzar (**1996**). Water hydrogen-bond dynamics close to hydrophobic and hydrophilic groups. *Faraday Discussions*, 103, 29-40.
- [Matrai und Keller, 1993] P. A. Matrai und M. D. Keller (**1993**). Dimethylsulfide in a large-scale coccolithophore bloom in the Gulf of Maine, *Continental Shelf Research*, 13, 831-843.
- [McGarry *et al.*, 1997] P. F. McGarry, S. Jockusch, Y. Fujiwara, N. A. Kaprinidis und N. J. Turro (**1997**). DMSO solvent induced photochemistry of highly photostable compounds: the role of intermolecular hydrogen bonding. *The Journal of Physical Chemistry*, 101, 764-767.
- [Murray *et al.*, 1992] N. Murray, A. J. Gabric, L. Stone, G. Realini und M. Kohl (**1992**). The production and cycling of dimethylsulfide in marine surface waters - A simulation approach. *Fresenius Environmental Bulletin*, 1(4), 274-279.
- [Nevitt *et al.*, 1995] G. A. Nevitt, R. R. Veit und P. Kareiva (**1995**). Dimethyl sulphide as a foraging cue for Antarctic Procellariiform seabirds. *Nature*, 376, 680-682.
- [Nguyen *et al.*, 1988] B. C. Nguyen, S. Belviso, N. Mihalopoulos; J. Gostan, und P. Nival (**1988**). Dimethylsulfide production during natural phytoplanktonic blooms. *Marine Chemistry*, 24, 133-141.
- [Nishiguchi und Somero, 1992] M. K. Nishiguchi und G. N. Somero (**1992**). Temperature- and concentration-dependence of compatibility of the organic osmolyte beta-dimethylsulfonylpropionate. *Cryobiology*, 29, 118-124.
- [Paulino *et al.*, 2008] A. I. Paulino, J. K. Egge und A. Larsen (**2008**). Effects of increased atmospheric CO<sub>2</sub> on small and intermediate sized osmotrophs during a nutrient induced phytoplankton bloom. *Biogeosciences*, 5, 739-748.
- [Petit *et al.*, 1999] J. R. Petit, J. Jouzel, D. Raynaud, N. I. Barkov, J.-M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V. M. Kotlyakov, M. Legrand, V. Y. Lipenkov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman und M. Stievenard (**1999**). Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, 399, 429-436.
- [Quinn und Bates, 2011] P. K. Quinn und T. S. Bates (2011). The case against climate regulation via oceanic phytoplankton sulphur emissions. *Nature*, 480, 51-56.
- [Rammler und Zaffaroni, 1967] D. H. Rammler und A. Zaffaroni (**1967**). Biological implications of DMSO based on a review of its chemical properties. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 141, 13-23.
- [Redfield, 1963] A. C. Redfield, B. H. Ketchum und F. A. Richards (**1963**). The Influence of Organisms on the Composition of Sea-Water. In: M. N. Hill (Hrsg.). *The Sea*. Interscience, New York, 2, 26-77.
- [Reed, 1983] R. H. Reed (**1983**). Measurement and osmotic significance of beta-dimethylsulphonylpropionate in marine macroalgae. *Marine Biology Letters*, 4, 173-181.
- [Reid und Moody, 1994] M. B. Reid und M. R. Moody (**1994**). Dimethyl sulfoxide depresses skeletal muscle contractility. *Journal of Applied Physiology*, 76, 2186-2190.

- [Riebesell *et al.*, 2000] U. Riebesell, I. Zondervan, B. Rost, P. D. Tortell, R. E. Zeebe and F. M. M. Morel (2000). Reduced calcification in marine plankton in response to increased atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature*, 407, 634-637.
- [Riebesell *et al.*, 2008] U. Riebesell, R. G. J. Bellerby, H.-P. Grossart, und F. Thingstad (2008). Mesocosm CO<sub>2</sub> perturbation studies: from organism to community level. *Biogeosciences*, 5, 1157-1164.
- [Riebesell, 2004] U. Riebesell (2004). Effects of CO<sub>2</sub> Enrichment on Marine Phytoplankton. *Journal of Oceanography*, 60, 719-729.
- [Riseman und DiTullio, 2004] S. F. Riseman und G. R. DiTullio (2004). Particulate dimethylsulfoniopropionate and dimethylsulfoxide in relation to iron availability and algal community structure in the Peru Upwelling System. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 61, 721-735.
- [Sabine *et al.*, 2004] C. L. Sabine, R. A. Feely, N. Gruber, R. M. Key, K. Lee, J. L. Bullister, R. Wanninkhof, C. S. Wong, D. W. R. Wallace, B. Tilbrook, F. J. Millero, T.-H. Peng, A. Kozyr, T. Ono und A. F. Rios (2004). The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Science*, 305(5682), 367-371.
- [Schulz *et al.*, 2008] K. G. Schulz, U. Riebesell, R. G. J. Bellerby, H. Biswas, M. Meyerhöfer, M. N. Müller, J. K. Egge, J. C. Nejtgaard, C. Neill, J. Wohlers, und E. Zöllner (2008). Build-up and decline of organic matter during PeECE III. *Biogeosciences*, 5, 707-718.
- [Shan und Herschlag, 1996] S. Shan und D. Herschlag (1996). The change in hydrogen bond strength accompanying charge rearrangement: implications for enzymatic catalysis. *PNAS*, 93, 14474-14479.
- [Shon *et al.*, 2001] Z. Shon, D. Davis, G. Chen, G. Grodzinsky, A. Bandy, D. Thornton, S. Sandholm, J. Bradshaw, R. Stickle, W. Chameides, G. Kok, L. Russell, L. Mauldin, D. Tanner und F. Eisele (2001). Evaluation of the DMS flux and its conversion to SO<sub>2</sub> over the southern ocean. *Atmospheric Environment*, 35, 159-172.
- [Simó und Pedrós-Alió, 1999a] R. Simó, und C. Pedrós-Alió (1999). Role of vertical mixing in controlling the oceanic production of dimethyl sulphide. *Nature*, 402, 396-399.
- [Simó und Pedrós-Alió, 1999b] R. Simó, und C. Pedrós-Alió (1999). Short-term variability in the open ocean cycle of dimethylsulfide. *Global Biogeochemical cycles*, 13(4), 1173-1181.
- [Simo und Vila-Costa 2006] R. Simo und M. Vila-Costa (2006). Ubiquity of algal dimethylsulfoxide in the surface ocean: Geographic and temporal distribution patterns. *Marine chemistry* 100, 136-146.
- [Simó, 1998] R. Simó (1998). Trace chromatographic analysis of dimethyl sulfoxide and related methylated sulfur compounds in natural waters (review). *Journal of Chromatography A*, 807, 151-164.
- [Simó, 2001] R. Simó (2001). Production of atmospheric sulfur by oceanic plankton: biogeochemical, ecological and evolutionary links. *Trends in Ecology & Evolutions*, 16(6), 287-294.

- [Simó, 2004] R. Simó (**2004**). From cells to globe: approaching the dynamics of DMS(p) in the ocean at multiple scales. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 61, 673-684.
- [Soper, 1996] A. K. Soper (**1996**). Neutron scattering studies of solvent structure in systems of chemical and biological importance. *Faraday Discussions*, 103, 41-58.
- [Spielmeyer und Pohnert, 2012] A. Spielmeyer und G. Pohnert (**2012**). Influence of temperature and elevated carbon dioxide on the production of dimethylsulphonioacetate and glycine betaine by marine phytoplankton. *Marine Environmental Research*, 73, 62-69.
- [Stefels *et al.*, 2007] J. Stefels, M. Steinke, S. Turner, G. Malin, und S. Belviso (**2007**). Environmental constraints on the production and removal of the climatically active gas dimethylsulphide (DMS) and implications for ecosystem modelling. *Biogeochemistry*, 83, 245-275.
- [Stefels, 2000] J. Stefels (**2000**). Physiological aspects of the production and conversion of DMSP in marine algae and higher plants. *Journal of Sea Research*, 43, 183-197.
- [Steinke *et al.*, 2000] G. M. Steinke, S.M. Turner und P.S. Liss (**2000**). Determinations of dimethylsulphonioacetate (DMSP) lyase activity using headspace analysis of dimethylsulphide (DMS). *Journal of Sea Research*, 43, 233-244.
- [Steinke *et al.*, 2006] M. Steinke, J. Stefels und E. Ståmhus (**2006**). Dimethyl sulfide triggers search behavior in copepods. *Limnology and oceanography*, 51(4), 1925-1930.
- [Sunda *et al.*, 2002] W. Sunda, D. J. Kieber, R. P. Kiene und S. Huntsman (**2002**). An antioxidant function for DMSP and DMS in marine algae. *Nature*, 418, 317-320.
- [Taylor und Kiene, 1989] B. F. Taylor und R. P. Kiene (**1989**). Microbial metabolism of dimethyl sulfide. In: E. Saltzman und W.J. Cooper (Hrsg.). *Biogenic sulfur in the environment*. American Chemical Society, Washington D.C., 202-221.
- [Toole *et al.*, 2003] D. A. Toole, D. J. Kieber, R. P. Kiene, D. A. Siegel und N. B. Nelson (**2003**). Photolysis and the dimethylsulfide (DMS) summer paradox in the Sargasso Sea. *Limnology and Oceanography*, 48, 1088-1100.
- [Toole *et al.*, 2004] D. A. Toole, D. J. Kieber, R. P. Kiene, E. M. White, J. Biggs, D. A. del Valle und D. Slezak (**2004**). High dimethylsulfide photolysis rates in nitrate-rich Antarctic waters. *Geophysical Research Letters*, 31, L11307.
- [Vila-Costa *et al.*, 2006] M. Vila-Costa, D. A. del Valle, J. M. Gonzalez, D. Slezak, R. P. Kiene, O. Sanchez und R. Simó (**2006**). Phylogenetic identification and metabolism of marine dimethylsulfide-consuming bacteria. *Environmental Microbiology*, 8(12), 2189-2200.



- [Vogt *et al.*, 2008a] M. Vogt, M. Steinke, S. Turner, A. Paulino, M. Meyerhöfer, U. Riebesell, C. LeQuéré und P. Liss (2008). Dynamics of dimethylsulphoniopropionate and dimethylsulphide under different CO<sub>2</sub> concentrations during a mesocosm experiment. *Biogeosciences*, 5, 407-419.
- [Vogt *et al.*, 2008b] M. Vogt, S. Turner, N. Yassaa, M. Steinke, J. Williams, und P. Liss (2008). Laboratory inter-comparison of dissolved dimethyl sulphide (DMS) measurements using purge-and-trap and solid-phase microextraction techniques during a mesocosm experiment. *Marine Chemistry*, 108(1-2), 32-39.
- [Vogt und Liss, 2009] M. Vogt und P. S. Liss (2009). Dimethylsulfide and Climate. Surface ocean-lower atmosphere processes. *Geophysical Monograph Series*, 187, 197-232.
- [von Glasow und Crutzen, 2004] R. von Glasow, und P. J. Crutzen (2004). Model study of multiphase DMS oxidation with a focus on halogens. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 589-608.
- [Wingenter *et al.*, 2007] O. W. Wingenter, K. B. Haase, M. Ziegler, D. R. Blake, F. S. Rowland, B. C. Sive, A. Paulino, R. Thyrraug, A. Larsen, K. Schulz, M. Meyerhöfer und U. Riebesell (2007). Unexpected consequences of increasing co<sub>2</sub> and ocean acidity on marine production of DMS and CH<sub>2</sub>ClI: Potential climate impacts. *Geophysical Research Letters*, 34, L05710, doi:10.1029/2006GL028139.
- [Wolfe *et al.*, 1997] G. V. Wolfe, M. Steinke, und G. O. Kirst (1997). Grazing-activated chemical defence in a unicellular marine alga. *Letters to Nature*, 387, 894-897.
- [Zimmer-Faust *et al.*, 1996] R. K. Zimmer-Faust, M. P. de Souza und D. C. Yoch (1996). Bacterial chemotaxis and its potential role in marine dimethylsulfide production and biogeochemical sulfur cycling. *Limnology and oceanography*, 41(6), 1330-1334.
- [Zindler, 2008] C. Zindler (2008). *A field study of the DMS/DMSP distribution in the Mauritanian upwelling and lab experiments on the influence of changing CO<sub>2</sub> and UV light on DMS/DMSP production in algal cultures*. Masterarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- [Zubkov *et al.*, 2002] M. V. Zubkov, B. M. Fuchs, S. D. Archer, R. P. Kiene, R. Amann und P. H. Burkill (2002). Rapid turnover of dissolved DMS and DMSP by defined bacterioplankton communities in the stratified euphotic zone of the North Sea. *Deep-Sea Research Part II*, 49, 3017-3038.



## 7 Anhang

**Tab. 7.1:** Versuchsprotokoll des Experiments.

Dates	Day	Action	Notes
30.04.2011		Mooring of all 9 mesocosms. Position: 60,31°N/5,16°E (data from RV "Alkor")	Deployed in following order: M 8,6,5,4,3,2,1,7,9
01.05.2011		Lowering of all 9 mesocosms, building of the roofs and assembling of the roofs	Lowering of the bags in following order: M5 (8:58am), 4,6,3,2,1,9,8,7(10:49am))
02.05.2011		Assembling of all nine sedimenttraps, Measurement of nutrients in the fjord (0-55m)	
03.05.2011		CTD in all nine mesocosms, first meeting, control diving	CTD: Fresh water lense in the upper 5m, salinity is rising. Divers: disassembling of the green "lifting-ropes"
04.05.2011		Closing the mesocosms, Pulling up the upper part of the mesocosm bags, CTD's and homogenising (= bubbling with air)	Closing in following order: M7, 8 (both 10:25am), 4, 5, 6 (all three 10:35 am), 1, 2, 3, 9 (all 11:25am), pulling up the bags in following order: 1,7(1:10pm),2, 8 (1:20pm), 3, 9 (1:30pm), 4 (1:40pm), 5(1:50pm), 6 (2:00pm). First CTD, homogenising for 45 sec. with 12bar, second CTD.
05.05.2011		Second meeting, CTD measurements, diving activities	No similar salinity gradient in all nine mesocosms, therefore again: bubbling (3 minutes) and CTD Measurements no. 3,4, and 5. Divers removing knots (figure of eight) at the flange seal, fixation of the sediment tubes. Still no similar salinity gradient in all nine mesocosms, again: bubbling (5 minutes) at night.
06.05.2011	t-2	CTD measurements, salt addition	Salt solution ~ 275kg auf 1.1m <sup>3</sup> in filtrated sea water, salt addition in the following order: M1-M9 (5 - 10 pm)
07.05.2011	t-1	CTD measurements, first sampling, net hauls, third meeting	Surface microlayer sampling ( 7:00am) in the following mesocosms: 2, 4, 1, 8, 5, 7. Sediment sampling at 8:30am, Main sampling at 9:00 am, except M2 & 3 (5 samplers) 6 samplers in each plus fjord, 3x net hauls. f CO <sub>2</sub> starting conditions =280ppm

08.05.2011	<b>t 0</b>	Sampling, CTD Measurements, first CO <sub>2</sub> addition	Surface microlayer sampling (mesocosms see day: t-1)(main sampling takes 2,5hrs.), sediment and main sampling (5 samplers in each mesocosm), CTD. 1. CO <sub>2</sub> addition ( CO <sub>2</sub> saturated filtrated seawater added equally over the whole water column with the spider ): M9, 7,5,3,1,8 four times 25l, M6 (2x 20l), M2 & 4 (controls) 1x 25l sucked out of the mesocosm and added with the spider)
09.05.2011	<b>t 1</b>	Sampling, CTD, Brushing the walls of the mesocosms (first time), second CO <sub>2</sub> addition	Surface microlayer sampling (mesocosms see day: t-1), sediment and main sampling (5 samplers in each mesocosm), CTD. Brushing of the walls of mesocosm 1-4 it was too hard to brush all the walls and you can't see any effect on the video (no wall growing so far). 2.CO <sub>2</sub> addition: M9, 7,5,3,1 ( each got 5x 25l), 8 3x25l.
10.05.2011	<b>t 2</b>	Sampling, CTD, Brushing the walls of the mesocosms (first time M 5-9)), third CO <sub>2</sub> addition	Sediment and main sampling (5 samplers in each mesocosm), CTD. Brushing of the walls of mesocosm 5-9 works better today. 3.CO <sub>2</sub> addition: M9 (10x25l), 7 (7x25l),5 (5x25l),3 (4x25l),1 ( 2x 25l)
11.05.2011	<b>t 3</b>	Sampling, CTD, Diving, fourth CO <sub>2</sub> addition	Surface microlayer sampling (mesocosms see day: t-1), sediment and main sampling (5 samplers in each mesocosm), CTD. Divers removing a screw out of sediment trap from M5, sediment sample of these mesocosms is taken 3hrs later then the rest. 4.CO <sub>2</sub> addition: M9 (7x25l), 7(5x25l)
12.05.2011	<b>t 4</b>	Sampling, CTD, CO <sub>2</sub> addition (fine tuning), N <sub>2</sub> O addition	Sediment and main sampling 4 samplers in each mesocosm plus 2 samplers in M (1,3,4,6)), CTD. CO <sub>2</sub> addition: M9 +25l, 7 +35l,5 +35l,3 +50l,1 +25l, 8 +12l, 6 +30l. N <sub>2</sub> O addition of 110ml in M9,3,1
13.05.2011	<b>t 5</b>	Sampling, net hauls, CTD, diiving	Surface microlayer sampling (mesocosms see day: t-1), sediment and main sampling (5 samplers in each mesocosm plus 2 sampler in M1,3,4,6), 3x net hauls in each mesocosm. CTD. Divers patching some very small holes in M2 (16, 17 and 21m depth).
14.05.2011	<b>t 6</b>	Sampling, CTD, diiving	sediment and main sampling 4 samplers in each mesocosm plus 2 samplers in M (1,3,4,6)), CTD. Divers patching one hole in M8. (From now on we can't illustrate any more holes in the CTD graphs).
15.05.2011	<b>t 7</b>	Sampling, net hauls, CTD	Surface microlayer (mesocosms see day: t-1), sediment and main sampling 5 samplers in each mesocosm plus 2 samplers in M (1,5,6 &7), 1 net haul in each mesocosm.CTD.
16.05.2011	<b>t 8</b>	Sampling, CTD, fourth meeting	Sediment and main sampling 4 samplers in each mesocosm plus 2 samplers in M (1,5,6,7), CTD.

17.05.2011	<b>t 9</b>	Sampling, CTD	Surface microlayer (mesocosms see day: t-1), sediment and main sampling 5 samplers in each mesocosm plus 2 samplers in M 1,5,6 &7), CTD.
18.05.2011	<b>t 10</b>	Sampling, CTD	see t 8
19.05.2011	<b>t 11</b>	Sampling, CTD	see t 9. Change in sampling for Daniela and for primary production, samples would be filed up now directly out of the sampler (like gas samples).
20.05.2011	<b>t 12</b>	Sampling, net hauls, CTD	see t 8. Three net hauls in each mesocosm.
21.05.2011	<b>t 13</b>	Sampling, CTD	see t 9.
22.05.2011	<b>t 14</b>	Sampling, net haul, CTD, nutrient addition	see t 8. One net haul in each mesocosm. Nutrient addition, $\sim 5\mu\text{m NO}_3$ and $\sim 0,1\mu\text{m PO}_4$ (4:00pm-7:15pm) after main sampling. Sampled and analysed directly after the addition.
23.05.2011	<b>t 15</b>	Sampling, CTD, fifth meeting	see t 9.
24.05.2011	<b>t 16</b>	Sampling, CTD, diving, installation of a current meter	see t 8. First sampling day with only two boats, samplings takes one hour longer. High wind! Sediment tube from M5 was bent. Current meter was installed, depth $\sim 10\text{m}$ , between M4 and M5.
25.05.2011	<b>t 17</b>	Sampling, CTD	see t 9. Second sampling day with only two boats, samplings takes one hour longer. High wind from west!
26.05.2011	<b>t 18</b>	Sampling, CTD, Brushing	see t 8. Third sampling day with only two boats, samplings takes one hour longer. Brushing of the walls of all nine mesocosm (3:00-6:00pm)
27.05.2011	<b>t 19</b>	Sampling, CTD, net hauls	see t 9. Three net hauls in each mesocosm
28.05.2011	<b>t 20</b>	Sampling, CTD	see t 8
29.05.2011	<b>t 21</b>	Sampling, CTD, net haul	see t 9. One net haul in each mesocosm
30.05.2011	<b>t 22</b>	Sampling, CTD, sixth meeting	see t 8
31.05.2011	<b>t 23</b>	Sampling, CTD	see t9, plus two extra samplers in mesocosm 3 & 4 (0-5m) for the Ehux diversity study, plus one extra sampler in mesocosms 2,3,4 and in the Fjord(0-5m) for extra Phytoplankton counting.
01.06.2011	<b>t 24</b>	Sampling, CTD	see t 8 plus two extra samplers in mesocosms 1,3 and 9 in two different depth ( $\sim 10\text{m}$ and 0-23m) for nutrient measurements
02.06.2011	<b>t 25</b>	Sampling, CTD, net hauls	see t9 plus two extra samplers in mesocosm 3 & 4 (0-5m) for the Ehux diversity study. Three net hauls in each mesocosm.

03.06.2011	<b>t 26</b>	Sampling, CTD	see t 8 plus two extra samplers in mesocosm 3 & 4 (0-5m) for the Ehux diversity study.
04.06.2011	<b>t 27</b>	Sampling, CTD, net haul	see t9 plus one net haul in each mesocosm. Buoy at mesocosm 4 was broken away effected by high wind, therefore mesocoms 4 sinks down a bit. Entry of surface water from the fjord in the mesocosm. Divers could attach some new buoys.
05.06.2011	<b>t 28</b>	Sampling, CTD	see t 8
06.06.2011	<b>t 29</b>	Sampling, CTD, brushing , packing	see t9 plus two extra samplers in mesocosm 3 & 4 (0-5m) for the Ehux diversity study. Brushing of all nine mesocosm.
07.06.2011	<b>t 30</b>	Packing, dry ice transport to hurtigruten terminal, small sampling	Sediments, Water samples only for carbonchemistry and flowcytometrie
08.06.2011	<b>t 31</b>	Open end sampling, CTD, depatrure day for the most of the participants.	Sediments, water samples of all core parameters (POP, Bsi, PIC/POC, PIN/PON, Chl a, HPLC, nutrients, CTD) = 2samplers, samples for phytoplankton counting, flowcytometrie
09.06.2011	<b>t 32</b>	Open end sampling, CTD	Sediments, water samples of all core parameters (POP, Bsi, PIC/POC, PIN/PON, Chl a, HPLC, nutrients, CTD)= 2 samplers, samples for phytoplankton counting, floctytometrie and carbonchemistry (plus one gas sampler)
10.06.2011	<b>t 33</b>	Open end sampling, CTD	Sediemenst, water samples of all core parameters (POP, Bsi, PIC/POC, PIN/PON, Chl a, HPLC, nutrients, CTD)= 2 samplers, samples for phytoplankton counting, flowcytometrie and carbonchemistry (plus one gas sampler)
11.06.2011	<b>t 34</b>	Open end sampling, CTD, disassembling of the mesocosm roof	Sediments, water samples of all core parameters (POP, Bsi, PIC/POC, PIN/PON, Chl a, HPLC, nutrients, CTD), samples for phytoplankton counting, flowcytometrie and carbonchemistry (plus one sampler)
12.06.2011	<b>t 35</b>	Last sampling, CTD, net haul	Sediments, flowcytometrie, net hauls with the big net for catching nearly all of the zooplankton.

**Tab. 7.2:** Ergebnisse der DMS-Messungen (in nmol L<sup>-1</sup>).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1	1,367	1,338	1,450	1,436	1,224	1,243	1,394	1,354	1,218	3,962
08.05.2011	t0	1,284	1,166	1,135	1,101	1,120	0,985	1,163	1,044	1,020	3,103
09.05.2011	t1		0,793	0,779	0,577	0,820	0,566	0,731	0,783	0,645	3,013
10.05.2011	t2	1,162	0,774	0,767	0,678	0,624	0,564	0,710	0,655	0,606	2,490
11.05.2011	t3		0,683	0,610	0,760	0,524	0,703	0,632	0,584	0,455	2,092
12.05.2011	t4	0,668	0,837	0,827	0,721	0,564	0,729	0,691	0,838	0,655	1,669
13.05.2011	t5			0,596	1,151	0,770	1,082	0,703	1,261	0,704	3,650
14.05.2011	t6	1,234	1,456	0,801	1,193	0,706	1,233	0,916	0,918	0,964	4,496
15.05.2011	t7	1,074	1,440	0,899	1,264	0,788	1,270	0,927	1,063	1,120	3,648
16.05.2011	t8	1,220	1,634	0,950	1,512	0,984	1,651	0,807	0,966		3,996
17.05.2011	t9	1,569	1,531	0,906	1,694	0,987	1,608	0,865	1,158	1,102	2,985
18.05.2011	t10	1,255	1,554	0,731	2,342	0,594	1,851	0,633	0,933	1,232	3,246
19.05.2011	t11	0,865	1,541	0,493	1,572	0,561		0,391	0,867	0,725	1,712
20.05.2011	t12	0,860	1,298	0,486	1,637	0,410	1,270		0,859	0,571	1,510
21.05.2011	t13	0,857	1,259		1,726	0,393	1,257		0,713	0,490	1,131
22.05.2011	t14	0,542	0,855	0,281	1,329		0,976		0,638		0,802
23.05.2011	t15	0,755	0,862	0,326	1,325		1,027		0,802		1,017
24.05.2011	t16	0,652	0,768		1,350	0,341	1,110		0,850		0,903
25.05.2011	t17	0,865	0,877		1,426		1,202		1,242		0,834
26.05.2011	t18	1,286	0,991		1,586	0,500	1,504		1,415	0,488	0,944
27.05.2011	t19	1,712	1,257	0,852	2,259	0,753	1,829	0,660	1,622	0,652	1,041
28.05.2011	t20	1,440	1,214	0,714	1,547	0,790	1,613	0,567	1,503	0,828	1,011
29.05.2011	t21	1,323	1,321	0,530	1,378	0,529	1,598	0,508	1,410	0,724	0,841
30.05.2011	t22	1,385	1,904	0,834	1,781	0,660	2,491	0,667	1,629	0,815	0,940
31.05.2011	t23	1,556	2,290	0,651	1,898	0,600	2,327	0,965	2,266	0,644	0,759
01.06.2011	t24	1,978	2,761	1,205	3,773	0,929	3,204	1,319	2,566	1,013	1,003
02.06.2011	t25	2,273	3,629	1,468	3,335	1,230	2,948	1,320	2,668	0,838	1,561
03.06.2011	t26										
04.06.2011	t27	3,075	5,481	2,751	6,419	2,517	3,803	1,898	2,945	1,093	2,754
05.06.2011	t28	2,629	5,172	3,018	5,834	2,863	4,127	1,787	2,891	1,127	3,394
06.06.2011	t29	2,859	6,207	3,638	7,779	3,427	4,573	2,235	2,550	1,230	3,454

**Tab. 7.3:** Standardabweichung der DMS-Messungen (in nmol L<sup>-1</sup>).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1	0,140	0,096	0,283	0,247	0,233	0,081	0,096	0,100	0,239	0,581
08.05.2011	t0	0,208	0,101	0,071	0,180	0,103	0,181	0,225	0,093	0,055	0,108
09.05.2011	t1	0,029	0,099	0,082	0,143	0,069	0,089	0,186	0,124	0,080	0,137
10.05.2011	t2	0,352	0,099	0,059	0,083		0,059	0,047	0,078	0,107	0,116
11.05.2011	t3		0,043	0,039	0,167	0,011	0,078	0,018	0,050	0,065	0,170
12.05.2011	t4	0,074	0,067	0,082	0,142	0,121	0,038	0,091	0,092	0,019	0,163
13.05.2011	t5			0,126	0,212	0,041	0,066	0,173	0,102	0,121	0,295
14.05.2011	t6	0,061	0,144	0,049	0,117	0,065	0,024	0,264	0,102	0,046	0,044
15.05.2011	t7	0,087	0,038	0,065	0,047	0,085	0,035	0,200	0,047	0,031	0,106
16.05.2011	t8	0,173	0,074	0,115	0,017	0,126	0,051	0,090	0,127	0,023	0,172
17.05.2011	t9	0,104	0,043	0,034	0,011	0,055	0,103	0,028	0,018	0,023	0,265
18.05.2011	t10	0,018	0,123	0,028	0,068	0,036	0,087	0,009	0,079	0,188	0,066
19.05.2011	t11	0,110	0,142	0,036	0,164	0,030		0,017	0,092	0,085	0,171
20.05.2011	t12	0,049	0,052	0,063	0,074	0,006	0,052		0,105	0,033	0,061
21.05.2011	t13	0,043	0,103		0,064	0,069	0,077		0,068	0,009	0,029
22.05.2011	t14	0,069	0,048	0,018	0,089		0,096		0,023		0,079
23.05.2011	t15	0,005	0,034	0,048	0,120		0,020		0,022		0,054
24.05.2011	t16	0,067	0,056		0,108	0,045	0,058		0,080		0,106
25.05.2011	t17	0,018	0,022		0,076		0,036		0,050		0,070
26.05.2011	t18	0,067	0,058		0,071	0,018	0,021		0,092	0,049	0,023
27.05.2011	t19	0,082	0,143	0,056	0,051	0,044	0,150	0,093	0,310	0,088	0,098
28.05.2011	t20	0,078	0,057	0,032	0,042	0,021	0,097	0,046	0,039	0,083	0,014
29.05.2011	t21	0,133	0,054	0,033	0,241	0,018	0,046	0,047	0,044	0,038	0,120
30.05.2011	t22	0,114	0,218	0,079	0,026	0,005	0,088	0,076	0,002	0,057	0,038
31.05.2011	t23	0,049	0,074	0,066	0,012	0,067	0,084	0,088	0,217	0,085	0,019
01.06.2011	t24	0,232	0,332	0,241	0,132	0,174	0,199	0,131	0,196	0,127	0,047
02.06.2011	t25	0,352		0,072	0,414	0,126	0,153	0,140	0,437	0,092	0,098
03.06.2011	t26										
04.06.2011	t27	0,027	0,185	0,073	0,257	0,021	0,190	0,096	0,084	0,063	0,029
05.06.2011	t28	0,141	0,166	0,119	0,307	0,006	0,394	0,099	0,124		0,149
06.06.2011	t29	0,232	0,103	0,007	0,108	0,071	0,187	0,148	0,515	0,096	0,269



**Tab. 7.4:** Ergebnisse der DMSP-d-Messungen (in nmol L<sup>-1</sup>).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1		35,41	34,70	33,67	37,08	35,61	26,96	36,66	38,62	58,18
08.05.2011	t0	43,08	36,45	38,81	38,43	38,28	46,97	51,42	38,43	42,84	61,35
09.05.2011	t1	40,34	48,01	47,90	53,39	44,79	48,39	53,67	38,82	46,32	46,92
10.05.2011	t2	39,66	56,53	51,98	57,56	37,56	51,79	50,70	36,34	43,61	50,35
11.05.2011	t3	51,01	59,77	59,89	67,91	46,23	58,23	68,75	54,75	76,39	50,43
12.05.2011	t4	60,79		69,94	70,23	68,92	75,26	73,99	73,42		57,10
13.05.2011	t5			65,31	55,64		78,50		67,85	75,30	27,85
14.05.2011	t6	62,60	79,81		63,27	58,74	81,70	72,26	56,15		37,48
15.05.2011	t7	63,23	57,56	56,85	61,41	59,61	55,74	62,33	51,23	65,13	35,30
16.05.2011	t8	57,85	61,63	42,87	42,57	53,38	73,13	51,88	45,92	55,49	32,71
17.05.2011	t9	56,90	44,48	34,39	74,26	37,89	43,71	51,88	36,36	40,49	
18.05.2011	t10	45,85	48,06	39,64	58,29	31,98	47,91	30,85	37,69	30,12	27,03
19.05.2011	t11		51,99	37,47	48,57	32,90	54,44	27,23	35,27	28,63	34,08
20.05.2011	t12	49,62	40,90	38,74	48,21	37,04	48,96	29,30	60,43	26,63	44,53
21.05.2011	t13	39,14	49,38	33,28		30,02	52,32	28,42	47,77	25,18	45,40
22.05.2011	t14	41,63	40,92	33,19	34,92	30,90	46,14	27,14	57,94	24,82	45,83
23.05.2011	t15	40,20	32,04	31,55	40,69	29,13	41,77	20,17	33,78	15,12	36,20
24.05.2011	t16	35,48	33,53	33,76	30,31	30,92	37,26	19,02	31,97	21,02	42,25
25.05.2011	t17	45,10	40,56		45,29	30,23	52,84	31,48	38,43	24,43	39,16
26.05.2011	t18	45,27	48,58	35,66	37,75	30,68	47,04	18,59	41,68	23,86	37,07
27.05.2011	t19	44,89	47,54	30,79	63,88	34,51	43,82	28,77		20,36	42,82
28.05.2011	t20		51,70	33,98	53,68	30,96	42,75	27,84	46,07	14,14	39,38
29.05.2011	t21	51,47	61,55	36,17	74,62	43,63	42,90	26,37	45,36	34,98	37,79
30.05.2011	t22	37,94	75,65	49,66	55,10	31,10		30,46	53,36	27,04	35,67
31.05.2011	t23	41,14	60,31	21,55		30,49	47,92	18,26	59,59	25,37	41,34
01.06.2011	t24	55,07	54,70	37,31	63,31	37,91	45,55	18,55	68,64	21,18	37,23
02.06.2011	t25	29,54	40,04	25,11	62,04	29,83	36,55	20,91	35,62	18,33	32,58
03.06.2011	t26										
04.06.2011	t27	24,12	26,90	26,31	67,19	44,92	45,95	19,05	40,79	16,08	26,17
05.06.2011	t28	37,11	44,31	30,18	62,42	48,53	77,73	31,73	51,98		22,36
06.06.2011	t29	52,16	75,69		100,45	83,41	95,84	29,60	62,73	24,05	24,33

**Tab. 7.5:** Standardabweichung der DMSP-d-Messungen (in nmol L<sup>-1</sup>).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1	1,086	0,491	0,142	0,909	0,525	0,080	0,280	0,126	0,338	1,042
08.05.2011	t0	0,120	0,426	0,277	0,158	0,139	0,112	0,080	0,103	0,140	0,370
09.05.2011	t1	0,703	0,173	0,056	0,215	0,249	0,237	0,522	0,117	0,019	0,375
10.05.2011	t2		0,473	0,249	0,360	0,239	0,342	0,011	0,349	0,106	0,238
11.05.2011	t3	0,404	0,234	0,631	0,278	0,484	0,107	0,441		0,362	0,508
12.05.2011	t4	0,021	0,126	0,092	0,255	0,465	0,014		0,078	0,256	0,031
13.05.2011	t5	0,095	0,295	0,389	0,032		0,154	0,066	0,082	0,083	0,041
14.05.2011	t6	0,591	0,163	0,273	0,182	0,496	0,214	0,282	0,927	1,099	0,523
15.05.2011	t7			0,079	0,526	0,024	0,181	0,200	0,209	0,012	0,157
16.05.2011	t8	0,854	0,023	0,402	0,504	0,140	0,453	0,306	0,308	0,124	1,127
17.05.2011	t9	0,130	0,140	0,073	0,058	0,056	0,080	0,487	0,016	0,178	2,798
18.05.2011	t10	0,468	0,952	0,135	0,804		0,279	0,208	0,047	0,493	0,456
19.05.2011	t11		0,132	0,222	0,057	0,262	0,073	0,235	0,225	0,234	1,530
20.05.2011	t12	0,043	0,340	0,928		0,535	0,192	1,185	0,303	0,164	0,147
21.05.2011	t13	0,925	0,927	0,097	0,466	0,280	0,439	0,201	0,124	0,289	0,027
22.05.2011	t14	0,362	0,419	0,695	0,047	0,324	0,199	0,303	0,204	0,238	0,478
23.05.2011	t15	0,578	1,280	0,219	0,436	0,199	0,711	0,285	0,381	0,107	0,635
24.05.2011	t16	2,206	0,484	0,436	0,712	0,228	0,716	0,442	0,187	0,126	0,318
25.05.2011	t17	0,560	0,549	0,671	0,580	0,328	0,649	0,360	0,464	0,285	1,070
26.05.2011	t18	0,136	0,552	1,299	0,365	0,876	0,280	0,276	0,368	0,385	0,023
27.05.2011	t19	1,232	0,903	0,342	0,018	0,577	0,750	0,404	0,249	0,122	0,744
28.05.2011	t20	0,436	1,531	0,489	0,125	0,051	0,479	0,906	0,763	0,805	0,928
29.05.2011	t21	0,689	0,149	0,352	0,345	0,346	1,353	0,053	0,213	0,705	0,473
30.05.2011	t22	0,571	0,730	0,854	0,338	0,204	0,307	0,830	0,646	0,324	0,249
31.05.2011	t23	0,575	0,641		0,044	0,205	0,178		2,035	0,395	0,245
01.06.2011	t24	1,590	0,168	0,243	0,104		0,402	0,351	0,280	0,084	
02.06.2011	t25	0,141	0,309	0,244	0,640	0,368	0,319	0,285	1,152	0,339	0,275
03.06.2011	t26										
04.06.2011	t27	1,261	0,301	0,423	0,907	0,704	0,641	0,099	0,400	0,224	0,287
05.06.2011	t28	0,714	0,087	0,746	0,429	0,625	0,720	0,138	0,346	0,557	0,153
06.06.2011	t29	0,053	0,228	8,304	0,397	0,234	0,281	0,424	0,404	0,164	0,280

**Tab. 7.6:** Ergebnisse der DMSP-t-Messungen (in nmol L<sup>-1</sup>).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1	42,74	44,21	45,82	43,17	41,42	39,37	31,24	40,50	43,32	68,22
08.05.2011	t0	57,94	40,93	42,56	41,90	41,61	49,98	54,66	41,97	46,09	70,41
09.05.2011	t1	44,22	51,80	51,37	57,57	49,30	51,26	57,63	42,47	49,70	61,32
10.05.2011	t2	45,41	60,55	55,43	62,32	42,59	56,44	55,05	41,07	48,05	57,74
11.05.2011	t3	55,78	64,22	67,55	73,57	51,33	63,18	73,96	59,13	80,37	57,18
12.05.2011	t4	65,67		74,89	74,65	73,15	79,79	78,24	78,61		64,23
13.05.2011	t5	69,61	68,13	69,77	60,48	68,46	83,77		75,04	79,81	36,04
14.05.2011	t6	72,22	86,53		68,29	65,29	87,84	77,27	60,04	74,59	48,64
15.05.2011	t7	67,95	62,76	61,40	67,29	63,33	61,73	67,42	56,71	72,48	48,66
16.05.2011	t8	66,32	68,73	48,06	49,67	59,50	80,81	57,92	53,34	60,12	44,15
17.05.2011	t9	63,68	50,65	39,54	82,79	44,43	52,29	56,58	42,03	45,37	32,28
18.05.2011	t10	53,32	55,95	45,35	68,20	38,33	59,26	35,58	43,65	35,43	39,47
19.05.2011	t11	55,99	59,80	44,16	57,10	38,06	60,23	31,17	39,73	32,25	47,89
20.05.2011	t12	57,10	47,86	43,95	57,43	42,39	57,40	33,23	66,36	30,68	57,50
21.05.2011	t13	46,94	56,23	38,04		35,37	64,12	32,10	53,65	29,57	53,68
22.05.2011	t14	47,05	46,88	40,11	41,34	34,38	51,92	30,48	63,00	28,44	54,24
23.05.2011	t15	49,83	47,38	35,65	46,79	32,89	46,49	23,31	38,53	18,08	46,06
24.05.2011	t16	40,56	39,07	38,82	38,11	35,80	43,76	23,04	38,69	24,26	49,09
25.05.2011	t17	52,40	47,18		51,83	34,27	59,04	34,87	44,96	27,77	45,50
26.05.2011	t18	55,42	56,65	42,86	44,27	36,71	54,08	23,57	47,92	28,21	43,47
27.05.2011	t19	57,67	56,78	38,45	74,49	42,83	53,72	34,43		24,06	48,56
28.05.2011	t20	82,86	62,30	40,61	60,60	40,07	51,03	35,04	54,27	23,83	45,87
29.05.2011	t21	64,87	74,75	46,68	84,63	50,38	55,06	34,41	54,19	42,27	44,78
30.05.2011	t22	55,77	88,78	62,97	65,15	39,80		40,23	67,73	32,73	40,79
31.05.2011	t23	54,69	75,60	29,97	92,11	36,11	56,05	28,45	73,34	30,94	44,22
01.06.2011	t24	68,01	66,53	46,66	76,29	46,33	55,86	25,09	77,23	26,16	42,40
02.06.2011	t25	38,53	48,04	31,42	71,14	38,26	44,35	26,95	43,76	22,86	37,50
03.06.2011	t26										
04.06.2011	t27	33,28	36,51	34,20	78,28	55,07	54,04	25,99	47,89	22,11	33,16
05.06.2011	t28	44,36	53,43	41,71	74,33	58,55	85,77	38,34	61,39		28,97
06.06.2011	t29	60,24	86,94	48,74	117,37	93,49	105,43	36,80	70,61	29,03	30,65

**Tab. 7.7:** Standardabweichung der DMSP-t-Messungen (in nmol L<sup>-1</sup>).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1		1,766	4,962	3,080	1,367	3,969	1,749		2,877	
08.05.2011	t0	5,044	2,623	2,062	1,434	7,282			1,564	3,834	
09.05.2011	t1	0,214	2,106	6,014	0,993	1,365	2,161	5,485	2,233	2,036	3,285
10.05.2011	t2	5,802	12,726	5,612	5,934	8,436	13,112	8,413		4,903	3,517
11.05.2011	t3	13,191	8,779	6,204	10,053	6,078	1,887	11,860	5,530	2,117	8,046
12.05.2011	t4	6,258	9,670	6,874	7,870	3,181		10,127	13,388	7,281	5,601
13.05.2011	t5	0,423	8,716	3,609	0,097	8,945	3,216	4,331	9,117	2,028	0,597
14.05.2011	t6		3,023	4,836	8,961	6,946	16,147	7,390	2,401	4,317	2,583
15.05.2011	t7	4,927	4,814	7,643	1,888		5,787	2,192	4,319	1,615	0,007
16.05.2011	t8	6,976	6,675	2,120	2,820	9,604	7,812	0,935	1,389		
17.05.2011	t9	0,609	3,183	3,944	2,285	1,526	6,808	6,768	2,675	0,235	0,743
18.05.2011	t10	4,092		2,138	5,776	2,683	3,487	1,338	1,439	1,813	2,730
19.05.2011	t11	0,485	2,089	3,050	3,520	0,455		0,233	2,296	0,417	3,895
20.05.2011	t12	2,019	0,114	1,471		2,341	1,745	0,857	2,736	0,120	
21.05.2011	t13	3,867	4,277		14,688	3,129	2,900	0,930	2,656	4,440	4,008
22.05.2011	t14			2,779	4,859		5,463	1,498	3,818	0,035	4,656
23.05.2011	t15	2,549	0,961	0,927	2,671	5,012	5,548	2,496	0,856	1,614	0,147
24.05.2011	t16	2,616	0,806	3,409	2,570	3,512	3,446	1,650	10,047	2,185	5,014
25.05.2011	t17	3,977		5,070	6,542	1,080	4,171	5,897	0,060	2,960	
26.05.2011	t18	6,666	0,679	1,303		2,126	1,864	1,215	1,726	2,403	
27.05.2011	t19	1,058	3,345	0,998	4,207		0,079	3,074	8,516		7,281
28.05.2011	t20	10,312	3,079	1,957	8,197	2,132			3,057	0,682	4,563
29.05.2011	t21	7,911	1,213		7,882	7,757	1,536		5,942	3,220	2,387
30.05.2011	t22		5,249	3,134	4,129	1,989	9,088	3,672	2,825	4,563	3,760
31.05.2011	t23	5,830	5,726	2,248	1,132	3,283	1,282	3,214	3,132	1,531	0,942
01.06.2011	t24	5,802	5,371	4,441	8,301	3,575	7,158	0,226	8,613		0,496
02.06.2011	t25	2,304	5,189	2,001	9,687	2,359	0,607	2,224	4,657	0,204	4,242
03.06.2011	t26										
04.06.2011	t27	1,218	1,115		4,729	4,143	7,342	2,016	6,144	2,580	1,905
05.06.2011	t28	4,859	0,168	3,062	6,169	1,552		0,558	8,837	5,532	
06.06.2011	t29	2,973	7,935	5,404	7,694	8,228	8,506	3,560	5,513	0,802	3,144

**Tab. 7.8:** DMSP-p-Werte, berechnet aus den DMS-, DMSP-d- und DMSP-t-Messungen (in  $\text{nmol L}^{-1}$ ).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1		35,41	34,70	33,67	37,08	35,61	26,96	36,66	38,62	58,18
08.05.2011	t0	43,08	36,45	38,81	38,43	38,28	46,97	51,42	38,43	42,84	61,35
09.05.2011	t1	40,34	48,01	47,90	53,39	44,79	48,39	53,67	38,82	46,32	46,92
10.05.2011	t2	39,66	56,53	51,98	57,56	37,56	51,79	50,70	36,34	43,61	50,35
11.05.2011	t3	51,01	59,77	59,89	67,91	46,23	58,23	68,75	54,75	76,39	50,43
12.05.2011	t4	60,79		69,94	70,23	68,92	75,26	73,99	73,42		57,10
13.05.2011	t5			65,31	55,64		78,50		67,85	75,30	27,85
14.05.2011	t6	62,60	79,81		63,27	58,74	81,70	72,26	56,15		37,48
15.05.2011	t7	63,23	57,56	56,85	61,41	59,61	55,74	62,33	51,23	65,13	35,30
16.05.2011	t8	57,85	61,63	42,87	42,57	53,38	73,13	51,88	45,92	55,49	32,71
17.05.2011	t9	56,90	44,48	34,39	74,26	37,89	43,71	51,88	36,36	40,49	
18.05.2011	t10	45,85	48,06	39,64	58,29	31,98	47,91	30,85	37,69	30,12	27,03
19.05.2011	t11		51,99	37,47	48,57	32,90	54,44	27,23	35,27	28,63	34,08
20.05.2011	t12	49,62	40,90	38,74	48,21	37,04	48,96	29,30	60,43	26,63	44,53
21.05.2011	t13	39,14	49,38	33,28		30,02	52,32	28,42	47,77	25,18	45,40
22.05.2011	t14	41,63	40,92	33,19	34,92	30,90	46,14	27,14	57,94	24,82	45,83
23.05.2011	t15	40,20	32,04	31,55	40,69	29,13	41,77	20,17	33,78	15,12	36,20
24.05.2011	t16	35,48	33,53	33,76	30,31	30,92	37,26	19,02	31,97	21,02	42,25
25.05.2011	t17	45,10	40,56		45,29	30,23	52,84	31,48	38,43	24,43	39,16
26.05.2011	t18	45,27	48,58	35,66	37,75	30,68	47,04	18,59	41,68	23,86	37,07
27.05.2011	t19	44,89	47,54	30,79	63,88	34,51	43,82	28,77		20,36	42,82
28.05.2011	t20		51,70	33,98	53,68	30,96	42,75	27,84	46,07	14,14	39,38
29.05.2011	t21	51,47	61,55	36,17	74,62	43,63	42,90	26,37	45,36	34,98	37,79
30.05.2011	t22	37,94	75,65	49,66	55,10	31,10		30,46	53,36	27,04	35,67
31.05.2011	t23	41,14	60,31	21,55		30,49	47,92	18,26	59,59	25,37	41,34
01.06.2011	t24	55,07	54,70	37,31	63,31	37,91	45,55	18,55	68,64	21,18	37,23
02.06.2011	t25	29,54	40,04	25,11	62,04	29,83	36,55	20,91	35,62	18,33	32,58
03.06.2011	t26										
04.06.2011	t27	24,12	26,90	26,31	67,19	44,92	45,95	19,05	40,79	16,08	26,17
05.06.2011	t28	37,11	44,31	30,18	62,42	48,53	77,73	31,73	51,98		22,36
06.06.2011	t29	52,16	75,69		100,45	83,41	95,84	29,60	62,73	24,05	24,33

**Tab. 7.9:** Standardabweichung der DMSP-p-Messungen (Summe der Standardabweichungen der DMS-, DMSP-d- und DMSP-t-Werte) (in nmol L<sup>-1</sup>).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1		2,353	5,387	4,236	2,124	4,130	2,125		3,454	
08.05.2011	t0	5,371	3,150	2,410	1,772	7,524			1,759	4,029	
09.05.2011	t1	0,946	2,377	6,152	1,351	1,683	2,486	6,194	2,473	2,135	3,797
10.05.2011	t2		13,298	5,920	6,376		13,512	8,471		5,116	3,871
11.05.2011	t3		9,056	6,874	10,498	6,573	2,073	12,320		2,544	8,724
12.05.2011	t4	6,353	9,863	7,048	8,266	3,767			13,558	7,555	5,795
13.05.2011	t5	0,518	9,011	4,123	0,342		3,436	4,570	9,301	2,232	0,933
14.05.2011	t6		3,331	5,157	9,260	7,506	16,385	7,935	3,431	5,461	3,150
15.05.2011	t7			7,787	2,460		6,003	2,592	4,575	1,659	0,269
16.05.2011	t8	8,003	6,772	2,638	3,341	9,870	8,316	1,331	1,825		
17.05.2011	t9	0,843	3,367	4,052	2,354	1,637	6,991	7,283	2,709	0,436	3,806
18.05.2011	t10	4,578		2,302	6,648		3,853	1,554	1,565	2,493	3,252
19.05.2011	t11		2,363	3,307	3,741	0,747		0,484	2,614	0,736	5,596
20.05.2011	t12	2,111	0,506	2,461		2,882	1,989	2,042	3,144	0,317	
21.05.2011	t13	4,835	5,306		15,218	3,478	3,416	1,131	2,848	4,737	4,064
22.05.2011	t14			3,492	4,995		5,758	1,801	4,045	0,272	5,212
23.05.2011	t15	3,132	2,275	1,194	3,227	5,211	6,280	2,780	1,259	1,720	0,835
24.05.2011	t16	4,890	1,347	3,845	3,390	3,785	4,221	2,092	10,313	2,311	5,437
25.05.2011	t17	4,555		5,741	7,199	1,408	4,857	6,258	0,574	3,245	
26.05.2011	t18	6,868	1,289	2,603		3,020	2,164	1,491	2,186	2,836	
27.05.2011	t19	2,372	4,391	1,396	4,275		0,978	3,571	9,075		8,123
28.05.2011	t20	10,825	4,668	2,477	8,364	2,204			3,860	1,569	5,504
29.05.2011	t21	8,733	1,416		8,467	8,122	2,935		6,200	3,963	2,979
30.05.2011	t22		6,198	4,067	4,493	2,198	9,483	4,578	3,474	4,945	4,047
31.05.2011	t23	6,455	6,441		1,188	3,555	1,543		5,384	2,012	1,207
01.06.2011	t24	7,624	5,871	4,925	8,538		7,758	0,708	9,089		
02.06.2011	t25	2,797		2,317	10,740	2,854	1,079	2,649	6,246	0,635	4,615
03.06.2011	t26										
04.06.2011	t27	2,506	1,601		5,893	4,867	8,173	2,211	6,629	2,866	2,221
05.06.2011	t28	5,713	0,420	3,927	6,905	2,183		0,795	9,307		
06.06.2011	t29	3,258	8,266		8,199	8,532	8,973	4,132	6,433	1,062	3,694

**Tab. 7.10:** Ergebnisse der DMSO-d-Messungen (in nmol L<sup>-1</sup>).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1	35,95	23,62	21,52	32,16	28,56	31,88	27,53	20,82	21,89	22,52
08.05.2011	t0	25,83	22,79	23,82	25,69	21,43	24,39	21,30	19,15		17,50
09.05.2011	t1	19,69	18,18	18,36	20,64	21,81	20,10	16,51	20,39	19,75	14,91
10.05.2011	t2	15,65	20,78	17,79	15,63	19,02	17,26		18,82	17,22	17,16
11.05.2011	t3	17,75	25,12	23,54	26,19	23,37	26,44	23,68	26,48	16,72	9,70
12.05.2011	t4	17,61	16,62	20,45	18,27	19,97	15,84	14,22	14,82	16,36	6,67
13.05.2011	t5	15,80	18,62	15,74			18,25	15,18	15,73	15,43	7,62
14.05.2011	t6	18,24		17,36	16,03	16,92	18,82	16,59			9,52
15.05.2011	t7	16,38	19,35	19,02	20,84	18,09	17,14	20,93	15,97	18,96	
16.05.2011	t8	20,63	22,29	18,39	21,17	20,10		18,59	17,58	19,29	10,29
17.05.2011	t9	19,66	20,94	20,35	22,40	23,23	22,66	17,68	19,84	20,24	
18.05.2011	t10	21,52	24,01	23,44	29,48	24,79	25,73	21,48	20,34	22,00	12,49
19.05.2011	t11		30,70	21,39	29,37	20,57	24,62	20,43	23,17	21,38	14,76
20.05.2011	t12	24,81	26,32	24,36	23,51	23,52	26,23	22,87	21,17	20,56	15,58
21.05.2011	t13	26,99	25,82	24,69	27,59	24,80	27,88	21,74	22,39	20,62	10,44
22.05.2011	t14	20,74	21,40	24,26	22,67	19,68	24,45	18,58	17,57	19,95	8,79
23.05.2011	t15	21,78	27,10	20,13	24,82	20,58	23,66	18,10	18,97	19,14	10,07
24.05.2011	t16	25,65	20,80	23,79	24,91	20,37	22,79	19,49	22,37	20,75	7,47
25.05.2011	t17	24,15	25,57	22,94	26,36	23,01	26,41	19,67	25,14	20,05	8,55
26.05.2011	t18	26,64	27,11	23,81	25,22	24,34	24,70	21,97	22,65	21,50	8,09
27.05.2011	t19	35,49	36,92	29,73	36,08	29,90	32,94	26,97	28,83	24,19	7,86
28.05.2011	t20	38,98	36,03	31,61	32,75	33,52	36,16	30,78	29,03	27,28	8,79
29.05.2011	t21	36,71	38,24	33,98	33,72		33,44	27,16	30,06	23,43	7,19
30.05.2011	t22	35,19	35,12	33,51	28,76	31,27	33,85	27,55	29,03	23,92	9,74
31.05.2011	t23	30,99	33,17	29,16	28,57	32,75	27,48	28,79	29,81	22,70	8,87
01.06.2011	t24	28,75	28,14	30,33	31,13	28,47	30,85	24,40	26,38	20,28	8,09
02.06.2011	t25	27,21	29,97	26,14	30,98	31,88	28,07	22,03	25,50	22,57	7,32
03.06.2011	t26										
04.06.2011	t27	23,33	26,52	25,41	31,57	29,77	32,60	24,66	27,56	25,53	9,69
05.06.2011	t28	32,13	32,13	26,06	33,09	29,35	34,87	25,77	33,71	23,14	9,60
06.06.2011	t29	32,57	33,94		41,50	32,09	39,53	26,28	24,79	22,24	9,03

**Tab. 7.11:** Standardabweichung der DMSO-d-Messungen (in nmol L<sup>-1</sup>).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1	5,770	1,269	1,965		5,421	1,361	0,771	1,884	1,200	1,602
08.05.2011	t0	1,529	0,773	1,424	0,701	1,808	0,829	1,086	0,422	0,755	1,098
09.05.2011	t1	0,254	2,513	1,760	2,289	4,421	2,700	0,623	1,173	0,538	2,847
10.05.2011	t2	1,888	0,470	0,454	0,499	0,477	0,659	0,699	0,535	1,259	0,198
11.05.2011	t3	0,607	0,891	3,501	0,858	0,789	1,207	1,518	3,333	0,939	1,232
12.05.2011	t4	1,084	0,993	0,269	0,524	0,415	1,150	1,539	0,640	0,398	0,525
13.05.2011	t5	0,138	0,855	0,618	1,114		1,244	0,594	1,337	0,907	0,306
14.05.2011	t6	1,261	3,752	0,547	1,327	1,428	0,575	1,106	1,478	1,596	0,847
15.05.2011	t7	0,945	0,517	1,402	0,782	0,212	0,933	2,145	1,984	1,198	1,206
16.05.2011	t8	0,959	0,585	1,248	0,429	0,984	4,210	1,041	1,912	1,867	0,825
17.05.2011	t9	0,654	3,763	2,747	3,537	2,674	0,356	1,405	1,501	2,085	1,468
18.05.2011	t10	1,814	1,782	1,685	0,912	1,109		0,897	0,538	1,222	0,668
19.05.2011	t11		0,024	2,116	1,646	0,751	0,139	0,771	0,509	1,950	0,330
20.05.2011	t12	1,064	0,908	0,798	1,489		0,521	0,414	0,210	1,813	0,094
21.05.2011	t13	0,315	0,994	0,611	0,476	0,371	0,857	0,650	1,763		0,375
22.05.2011	t14	1,894	1,912	0,590	1,099	2,105	2,886	0,546	0,795	1,156	0,683
23.05.2011	t15	1,517	1,691	0,785		1,870	1,704	0,885	1,849	3,004	0,672
24.05.2011	t16	0,389	0,974	1,205	1,074	0,380	2,026	2,313	0,971	0,603	0,304
25.05.2011	t17	1,320	0,964	1,217	0,703	1,168	0,980	1,016	0,379	0,734	0,415
26.05.2011	t18	0,120	0,951	0,615	1,705	0,293	1,118	0,327	0,692	1,023	0,174
27.05.2011	t19	1,837	2,724	2,196	0,078	0,986	0,615	0,418	0,451	1,192	0,290
28.05.2011	t20	2,432	2,325	0,301	0,490	0,434	1,563	0,523	1,850	0,566	0,161
29.05.2011	t21	1,555	1,959	2,813	1,654	4,450	1,511	2,174	2,686	2,245	1,208
30.05.2011	t22	2,202	1,986	0,694	0,500	1,445	0,561	1,051	1,341	2,903	0,288
31.05.2011	t23	1,076	0,718	0,139	0,393	1,522	0,435	3,817	0,350	1,962	0,458
01.06.2011	t24	2,204	3,533	0,200	0,854	0,867	1,821	0,667	0,539	2,883	0,550
02.06.2011	t25	1,940	1,212		0,970	2,557	1,068	3,187	0,500	1,846	0,807
03.06.2011	t26										
04.06.2011	t27	2,093	2,362	0,554		4,472		1,905	0,477	1,512	1,672
05.06.2011	t28	4,302	0,790	0,585	2,817		1,869	0,730	1,763	1,675	1,033
06.06.2011	t29	2,384	4,646	3,316	1,465	1,636	2,966	2,381	2,692	1,632	0,653



**Tab. 7.12:** Ergebnisse der DMSO-t-Messungen (in nmol L<sup>-1</sup>).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1	33,21	34,75	32,91	27,60	29,48	25,66	28,32	34,38	25,04	31,05
08.05.2011	t0	37,47	32,05	31,10	30,02	33,47	31,09	32,17	25,95	29,63	27,08
09.05.2011	t1	27,44	33,26	35,36	36,87	31,44	32,66	36,63	25,39	31,90	28,38
10.05.2011	t2	28,73	34,54	45,74	33,40	30,74		31,42	31,39	27,35	28,80
11.05.2011	t3	21,45	34,29	32,06	35,02	38,72	36,60	32,74	32,20	38,11	21,62
12.05.2011	t4	36,37	48,13	39,17	34,59	46,54	43,35	40,67	34,00		22,93
13.05.2011	t5	25,50	37,75	38,19	40,04	47,15	52,56	53,16	41,31	35,42	43,15
14.05.2011	t6	41,06	56,26		40,74	38,04	50,82	48,99	36,44	44,70	39,26
15.05.2011	t7	43,20	42,20	38,95	44,61	41,49	38,53	38,60	42,95	42,21	28,66
16.05.2011	t8	47,68	60,78	36,99	43,51	54,18	55,87	40,34	43,25	39,23	22,59
17.05.2011	t9	42,13	40,98	37,89	48,29	38,36	38,84	44,11	31,80	23,62	19,79
18.05.2011	t10	38,01	33,35	32,06	38,94	33,79	37,39	32,38	36,01	32,06	23,57
19.05.2011	t11	41,58	47,86	37,94	39,98	36,44	42,44	31,65	37,77	34,33	26,61
20.05.2011	t12	43,86	41,79	39,29	46,78	39,60	46,62	33,44	45,02	33,81	27,06
21.05.2011	t13	40,02	45,70	38,74		37,42	45,87	35,71	43,30	35,36	30,94
22.05.2011	t14	41,56	47,15	38,51	44,54	40,27	48,12	37,63	42,36	37,92	29,44
23.05.2011	t15	46,13	47,01	42,50	44,61	32,09	38,63	30,31	34,54	24,11	20,31
24.05.2011	t16	41,03	39,10	33,61	35,84	29,89	37,52	27,43	34,10	33,98	20,31
25.05.2011	t17	33,55	39,36	51,32	46,80	39,80	49,65	32,35	41,48	40,04	20,97
26.05.2011	t18	47,71	34,63	44,12	38,89	36,83	39,03	34,16	42,46	33,77	21,22
27.05.2011	t19	39,58	42,26	39,87	43,03	38,25	39,57	42,38	53,43	31,83	19,37
28.05.2011	t20	52,56	46,54	43,29	43,40	40,76	41,17	32,28	40,34	32,09	15,75
29.05.2011	t21	43,05	49,42	46,53		44,94	43,96	35,43	36,01	35,85	15,03
30.05.2011	t22	53,11	66,18	54,71	42,11	46,74	59,41	50,24	52,50	39,98	16,95
31.05.2011	t23	49,07	48,52	36,22	57,97	48,80	41,82	43,95	51,48	31,85	15,89
01.06.2011	t24	50,46	51,98	40,36	56,52	42,42	47,56	30,49	50,78	27,18	15,92
02.06.2011	t25	40,47	44,42	39,19	54,19	48,13	45,30	29,63	40,89	34,64	15,41
03.06.2011	t26										
04.06.2011	t27	44,05	37,60	37,92	51,97	56,70	37,71	31,17	38,51	30,69	14,10
05.06.2011	t28	44,39	44,80	43,44	53,84	57,50	63,92	35,75	40,94	56,63	16,08
06.06.2011	t29	40,58	50,02	45,21	56,49	65,14	62,56	39,48	48,67	33,98	16,05

**Tab. 7.13:** Standardabweichung der DMSO-t-Messungen (in nmol L<sup>-1</sup>).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1	0,521	5,078	4,622	2,179	0,663	1,885	1,953		1,248	1,370
08.05.2011	t0	6,621	1,698		4,751	3,717		0,121	0,386	3,835	1,535
09.05.2011	t1		2,498	3,123		3,108	2,290	3,312	3,259	0,495	1,153
10.05.2011	t2	2,439	4,674	4,230	1,557	5,545	8,306	4,710	5,462	2,357	
11.05.2011	t3	0,673	5,148	7,679	0,751		1,295	0,258	2,839	3,123	1,755
12.05.2011	t4	6,375	2,175	5,918	2,925		5,831	6,320	5,113	1,400	0,658
13.05.2011	t5	2,386	4,134	1,752	2,966	4,461	4,215	6,110	6,164	4,350	4,025
14.05.2011	t6	6,800	1,897	6,707		3,225	3,616	6,943	1,799	4,807	2,421
15.05.2011	t7	3,312	6,845	3,350	4,203	4,056	6,622	0,287	2,302	3,459	
16.05.2011	t8	0,939	5,310	1,207	6,108	7,399	2,314	4,551	3,707	2,159	2,541
17.05.2011	t9	3,077	4,572	3,874	1,089	4,409		0,440	2,248	1,667	3,046
18.05.2011	t10	5,821	2,181	1,606	0,022	3,401	0,168	3,073	3,427	0,100	0,023
19.05.2011	t11	0,208	3,323	0,425	1,224	1,118	4,675	3,499	2,230	1,047	2,753
20.05.2011	t12	1,629	0,559	1,441	0,498	1,918	1,329	2,760	2,007	1,648	1,651
21.05.2011	t13		6,670	1,365	17,933	2,420	6,392	0,325		2,566	1,272
22.05.2011	t14	0,618	1,668	2,049	1,996	4,327	4,466	0,163	1,350	1,035	
23.05.2011	t15	0,987	1,190	1,345	2,698	3,805	3,543	0,188	0,517	7,130	2,312
24.05.2011	t16	2,669	2,833	1,129	2,189	2,800	2,684	3,625	2,096	3,424	1,770
25.05.2011	t17	0,524	0,830	0,841	7,269	4,873	3,120	0,822	2,898		1,664
26.05.2011	t18	6,387	2,812	5,929	1,266	4,603		0,187	4,640	1,117	1,006
27.05.2011	t19	1,512			2,315	1,776	1,709	2,940	2,339		
28.05.2011	t20	4,171	0,786	3,012	3,004	0,825	0,566	2,270	2,421	4,115	2,051
29.05.2011	t21	3,750			11,190	3,660	2,151	2,580	0,945	3,754	1,613
30.05.2011	t22	6,605	10,283	5,382	2,860		3,326	4,269	2,120	3,934	3,463
31.05.2011	t23	0,903	4,056	5,219	4,277	5,627	3,842		2,841	0,444	1,344
01.06.2011	t24	1,309	2,764	4,202	9,422	0,773	1,600	1,408	3,378	1,600	
02.06.2011	t25	3,866	4,091	4,244	9,651	5,061	5,478	0,966	2,331	3,973	
03.06.2011	t26										
04.06.2011	t27	3,597	1,047		3,358	0,415	1,812	1,628	1,578	3,813	0,062
05.06.2011	t28	2,503	5,649	2,435	2,196	2,280	2,429	1,028	0,919	4,444	
06.06.2011	t29	2,308	6,607		4,661		8,353		1,687	3,177	0,671

**Tab. 7.14:** DMSO-p-Werte, berechnet aus den DMSO-d- und DMSO-t-Messungen (in nmol L<sup>-1</sup>).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1		11,13	11,39		0,92		0,78	13,56	3,15	8,52
08.05.2011	t0	11,63	9,26	7,28	4,33	12,04	6,70	10,87	6,81		9,58
09.05.2011	t1	7,75	15,08	17,00	16,23	9,64	12,56	20,12	5,00	12,15	13,47
10.05.2011	t2	13,07	13,76	27,95	17,76	11,72			12,57	10,13	11,64
11.05.2011	t3	3,70	9,17	8,52	8,83	15,35	10,16	9,05	5,72	21,39	11,92
12.05.2011	t4	18,76	31,51	18,72	16,33	26,57	27,51	26,45	19,18		16,26
13.05.2011	t5	9,69	19,13	22,45			34,30	37,98	25,58	19,99	35,53
14.05.2011	t6	22,81			24,70	21,12	31,99	32,41			29,74
15.05.2011	t7	26,81	22,85	19,93	23,77	23,40	21,39	17,66	26,97	23,25	
16.05.2011	t8	27,06	38,49	18,59	22,33	34,08		21,75	25,67	19,94	12,30
17.05.2011	t9	22,47	20,04	17,55	25,88	15,13	16,18	26,43	11,95	3,38	
18.05.2011	t10	16,49	9,34	8,63	9,46	9,00	11,66	10,90	15,67	10,05	11,08
19.05.2011	t11		17,16	16,55	10,61	15,87	17,82	11,22	14,60	12,94	11,85
20.05.2011	t12	19,05	15,48	14,93	23,27	16,08	20,39	10,57	23,86	13,24	11,49
21.05.2011	t13	13,03	19,87	14,05		12,62	17,98	13,97	20,91	14,75	20,50
22.05.2011	t14	20,82	25,76	14,25	21,87	20,60	23,68	19,05	24,79	17,97	20,65
23.05.2011	t15	24,35	19,91	22,37	19,79	11,52	14,96	12,21	15,57	4,98	10,24
24.05.2011	t16	15,38	18,30	9,82	10,93	9,52	14,72	7,94	11,73	13,23	12,84
25.05.2011	t17	9,39	13,79	28,38	20,44	16,79	23,24	12,68	16,33	19,99	12,42
26.05.2011	t18	21,07	7,52	20,31	13,67	12,49	14,34	12,19	19,82	12,27	13,13
27.05.2011	t19	4,08	5,34	10,13	6,95	8,35	6,63	15,42	24,59	7,64	11,51
28.05.2011	t20	13,58	10,51	11,68	10,65	7,24	5,01		11,31	4,80	6,96
29.05.2011	t21	6,34	11,18	12,54			10,52	8,27	5,94	12,42	7,83
30.05.2011	t22	17,92	31,06	21,20	13,36	15,47	25,56	22,69	23,47	16,06	7,21
31.05.2011	t23	18,08	15,34	7,06	29,39	16,05	14,34	15,16	21,67	9,15	7,02
01.06.2011	t24	21,71	23,83	10,04	25,39	13,96	16,70	6,09	24,40	6,90	7,83
02.06.2011	t25	13,26	14,45	13,06	23,21	16,25	17,23	7,60	15,39	12,08	8,09
03.06.2011	t26										
04.06.2011	t27	20,72	11,07	12,51	20,40	26,93	5,11	6,51	10,94	5,16	4,41
05.06.2011	t28	12,25	12,66	17,38	20,75	28,14	29,05	9,97	7,23	33,49	6,49
06.06.2011	t29	8,00	16,08		14,99	33,05	23,02	13,20	23,89	11,74	7,02

**Tab. 7.15:** Standardabweichung der DMSO-p-Messungen (Summe der Standardabweichungen der DMSO-d- und DMSO-t-Werte) (in nmol L<sup>-1</sup>).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1	6,291	6,347	6,587		6,084	3,246	2,724		2,448	2,972
08.05.2011	t0	8,150	2,472		5,452	5,525		1,207	0,808	4,591	2,633
09.05.2011	t1		5,011	4,883		7,529	4,990	3,935	4,432	1,034	4,000
10.05.2011	t2	4,326	5,143	4,684	2,056	6,022	8,965	5,409	5,998	3,617	
11.05.2011	t3	1,280	6,039	11,180	1,609		2,503	1,776	6,172	4,062	2,987
12.05.2011	t4	7,459	3,167	6,186	3,450		6,981	7,858	5,754	1,798	1,182
13.05.2011	t5	2,524	4,989	2,370	4,080		5,459	6,704	7,501	5,257	4,330
14.05.2011	t6	8,060	5,649	7,255		4,653	4,191	8,049	3,276	6,404	3,267
15.05.2011	t7	4,257	7,362	4,752	4,984	4,268	7,555	2,432	4,286	4,657	
16.05.2011	t8	1,898	5,895	2,455	6,538	8,384	6,523	5,592	5,619	4,026	3,366
17.05.2011	t9	3,731	8,335	6,621	4,626	7,083		1,846	3,749	3,752	4,514
18.05.2011	t10	7,635	3,963	3,291	0,934	4,510		3,970	3,965	1,322	0,691
19.05.2011	t11		3,348	2,541	2,870	1,869	4,814	4,270	2,739	2,997	3,083
20.05.2011	t12	2,694	1,468	2,239	1,987		1,850	3,174	2,217	3,462	1,745
21.05.2011	t13		7,664	1,976	18,409	2,790	7,250	0,974			1,647
22.05.2011	t14	2,512	3,580	2,639	2,790	6,432	7,353	0,710	2,145	2,190	
23.05.2011	t15	2,503	2,881	2,130		5,676	5,248	1,073	2,366	10,134	2,984
24.05.2011	t16	3,058	3,807	2,333	3,263	3,180	4,710	5,938	3,067	4,028	2,074
25.05.2011	t17	1,844	1,794	2,058	7,971	6,041	4,100	1,838	3,277		2,079
26.05.2011	t18	6,507	3,763	6,544	2,971	4,896		0,513	5,332	2,140	1,180
27.05.2011	t19	3,348			2,394	2,762	2,324	3,358	2,790		
28.05.2011	t20	6,603	3,111	3,313	3,494	1,259	2,129	2,793	4,271	4,681	2,212
29.05.2011	t21	5,305			12,844	8,111	3,662	4,754	3,631	5,999	2,821
30.05.2011	t22	8,807	12,269	6,076	3,360		3,887	5,319	3,461	6,837	3,751
31.05.2011	t23	1,978	4,774	5,358	4,671	7,149	4,277		3,191	2,406	1,802
01.06.2011	t24	3,513	6,297	4,402	10,277	1,640	3,421	2,075	3,916	4,483	
02.06.2011	t25	5,806	5,303		10,621	7,618	6,546	4,153	2,830	5,820	
03.06.2011	t26										
04.06.2011	t27	5,689	3,409			4,887		3,533	2,055	5,325	1,734
05.06.2011	t28	6,805	6,438	3,020	5,013		4,298	1,757	2,683	6,119	
06.06.2011	t29	4,692	11,253		6,126		11,319		4,379	4,809	1,324

**Tab. 7.16:** Chlorophyll a Daten (Signe Klavsén) (in  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1	1,15	1,24	1,15	1,26	1,21	1,21	1,32	1,24	1,27	1,64
08.05.2011	t0	1,40	1,51	1,54	1,63	1,54	1,58	1,65	1,42	1,58	1,83
09.05.2011	t1	1,81	2,12	2,17	2,18	2,02	2,22	2,17	2,22	2,08	1,82
10.05.2011	t2	3,02	3,08	2,79	2,93	2,71	2,71	2,89	2,76	2,86	1,82
11.05.2011	t3	3,85	3,07	3,50	3,42	3,42	3,14	3,73	3,32	3,71	1,87
12.05.2011	t4	3,30	2,54	3,21	3,07	3,30	2,95	3,69	2,73	3,95	1,64
13.05.2011	t5	3,14	2,25	2,99	2,89	3,39	2,47	3,67	2,29	4,07	1,23
14.05.2011	t6	2,77	2,17	2,71	2,51	2,89	2,57	3,40	2,27	3,41	1,10
15.05.2011	t7	2,28	2,04	2,34	2,27	2,36	1,98	2,99	1,92	3,14	1,15
16.05.2011	t8	2,49	1,90	2,36	2,22	2,19	1,77	2,68	1,97	2,54	0,96
17.05.2011	t9	2,32	1,75	1,86	2,03	1,96	2,03	2,04	1,79	1,97	1,06
18.05.2011	t10	2,18	1,76	2,06	2,08	2,24	1,95	1,61	1,85	1,79	1,13
19.05.2011	t11	2,08	1,64	2,07	2,06	2,09	1,95	1,71	1,92	1,59	1,64
20.05.2011	t12	2,19	1,80	2,07	2,20	2,04	2,07	1,74	1,97	1,55	1,71
21.05.2011	t13	2,20	1,67	2,06	2,06	2,13	2,13	1,81	2,13	1,55	1,72
22.05.2011	t14	2,20	2,18	1,75	2,07	2,09	2,15	1,81	2,09	1,64	1,79
23.05.2011	t15	2,47	1,92	2,31	2,07	2,23	2,20	2,15	2,18	1,82	1,67
24.05.2011	t16	2,78	2,39	2,66	2,63	2,87	2,66	2,61	2,63	2,19	1,45
25.05.2011	t17	3,14	2,88	2,97	2,75	2,95	3,08	3,03	3,29	2,54	1,48
26.05.2011	t18	3,95	3,55	3,45	3,46	3,23	3,55	3,08	3,57	2,54	1,27
27.05.2011	t19	4,65	4,27	3,89	4,00	3,13	4,00	3,69	4,59	2,84	1,42
28.05.2011	t20	4,85	4,10	4,09	3,82	3,32	4,22	3,64	4,55	2,75	1,26
29.05.2011	t21	3,88	3,55	3,95	3,61	3,15	3,87	3,08	4,33	2,60	1,28
30.05.2011	t22	3,96	2,89	3,56	3,07	2,87	3,16	2,34	3,19	2,67	1,33
31.05.2011	t23	3,29	2,24	3,08	2,46	3,24	2,59	2,78	3,10	2,59	1,26
01.06.2011	t24	2,87	1,69	2,50	2,09	2,70	2,15	2,27	2,49	2,70	1,13
02.06.2011	t25	2,34	1,32	2,17	1,80	2,55	1,75	2,15	2,30	2,57	1,15
03.06.2011	t26	1,99	0,96	1,85	1,42	2,19	1,64	1,99	2,02	2,46	0,83
04.06.2011	t27	1,74	0,71	1,32	1,22	1,82	1,54	1,90	1,98	2,27	0,57
05.06.2011	t28										
06.06.2011	t29	2,07	1,12	1,41	1,30	1,70	1,64	1,86	2,03	2,25	0,52
07.06.2011	t30	2,53	1,19	1,37	1,16	1,93	1,88	1,45	2,36	2,17	1,03
08.06.2011	t31	0,99	0,39	0,52	1,10	1,95	1,73	1,45	2,26	2,24	1,32
09.06.2011	t32	2,07	1,07	1,20	1,01	1,65	1,40	1,14	2,24	2,31	1,39
10.06.2011	t33	2,03	1,11	1,11	0,80	1,45	1,08	1,14	1,83	2,29	1,20
11.06.2011	t34	1,1	1,3	1,0	1,5	1,3	1,2	1,3	1,2	0,9	0,7

**Tab. 7.17:** Zellzahlen von *Emiliana huxelyi* (Ana Paulino) (in Zellen mL<sup>-1</sup>).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1	94,5	101,5	84	91	87	91,5	87,5	92	82	181
08.05.2011	t0	105	100	71	124	97	101	117	68	63	199
09.05.2011	t1	106	72	101	118	107	81	115	84	109	204
10.05.2011	t2										
11.05.2011	t3	175	182	131	194	128	143	103	107	135	287
12.05.2011	t4										
13.05.2011	t5	172	126	121	162	97	102	125	107	109	204
14.05.2011	t6										
15.05.2011	t7	58	88		96	31	94	33	41	44	187
16.05.2011	t8										
17.05.2011	t9	129	155	108	188	82	154	35	82	29	249
18.05.2011	t10										
19.05.2011	t11	131	172	102	195	75	162	33	66	21	194
20.05.2011	t12										
21.05.2011	t13	117	123	77		73	142	32	80	16	211
22.05.2011	t14	90	152	95	166	52	170	28	83	17	213
23.05.2011	t15	81	118	54	177	37	131	21	76	29	233
24.05.2011	t16										
25.05.2011	t17	175	204	101	297	67	203	39	98	29	368
26.05.2011	t18	145	195	105	319	62	231	38	93	26	315
27.05.2011	t19	190	244	141	509	99	199	57	106	44	470
28.05.2011	t20	272	306	151	513	94	358	48	106	29	613
29.05.2011	t21	319	375	174	553	80	290	110	114	38	1053
30.05.2011	t22	303	417	239	920	94	305	40	165	15	734
31.05.2011	t23	417	519	196	969	180	392	52	124	34	1406
01.06.2011	t24	454	485	268	1265	264	487	61	129	32	659
02.06.2011	t25	481	450	304	1412	167	628	106	153	27	1600
03.06.2011	t26	399	291		1103	196	717	101	186	70	1201
04.06.2011	t27	527	214	261	961	159	544	86	99	25	526
05.06.2011	t28	975	212	296	1369	268	1277	137	195	35	542
06.06.2011	t29	1393	233	468	2988	311	2004	191	244	82	576
07.06.2011	t30	1725	146	369	1478	439	1372	159	168	36	474
08.06.2011	t31	1516	123	252	1234	248	1341	192	207	45	350
09.06.2011	t32	1148	97	264	895	392	1128	264	168	78	180
10.06.2011	t33	1684	103	212	748	355	1140	324	220	137	762
11.06.2011	t34	906	65	182	203	179	377	252	180	339	887
12.06.2011	t35	1480	81	93	244	373	570	317	221	195	1076

**Tab. 7.18:** Zellzahlen der Nanoeukaryoten (Ana Paulino) (in Zellen mL<sup>-1</sup>).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1	4099	2592	2479	2626	2430	2577	2460	2478	2619	2192
08.05.2011	t0	3537	3543	3542	3653	3697	3520	2722	2462	2544	3230
09.05.2011	t1	4712	4343	4722	4662	4430	4628	4587	4436	4303	4339
10.05.2011	t2										
11.05.2011	t3	9488	8275	8720	8280	8818	7647	8691	7898	8102	3639
12.05.2011	t4										
13.05.2011	t5	10199	7699	9590	9331	10790	9208	9509	9809	9028	3108
14.05.2011	t6										
15.05.2011	t7	8266	8326		9052	16724	6883	11037	16724	11193	2300
16.05.2011	t8										
17.05.2011	t9	10238	8085	6874	8614	13293	9715	11510	11134	10654	5811
18.05.2011	t10										
19.05.2011	t11	12161	9471	13661	10197	15252	10659	12913	11866	10110	7387
20.05.2011	t12										
21.05.2011	t13	11874	9804	14119		15357	10423	13104	12082	8771	7147
22.05.2011	t14	11981	11797	16468	11516	19726	12989	18327	16171	11995	6014
23.05.2011	t15	15236	11795	17036	11507	18914	12476	17638	16437	12721	4500
24.05.2011	t16										
25.05.2011	t17	23633	17830	20059	15005	18150	16821	24800	27546	13770	3442
26.05.2011	t18	27045	26324	26478	23436	26801	26173	29777	35347	19555	3141
27.05.2011	t19	27151	35499	33232	25392	23701	17206	22365	31925	13129	3632
28.05.2011	t20	29605	25864	22161	22915	16404	28926	16733	33126	5940	3328
29.05.2011	t21										4011
30.05.2011	t22	21896	14465	16114	14803	13942	12000	12005	21554	8793	4235
31.05.2011	t23	13000	10000	12000	12000	12000	12000	7200	14000	6800	4400
01.06.2011	t24	11327	7943	8947	11459	10472	11469	8895	16264	9695	3486
02.06.2011	t25	7107	3177	3938	6151	5266	3896	2282	4926	1296	3442
03.06.2011	t26	4868	3097	4924	5157	3650	5268	2393	5715	1557	2108
04.06.2011	t27	4000	2800	2700	5500	3400	5200	2800	7400	2600	1200
05.06.2011	t28	5455	4064	3329	5543	3984	8876	4199	12822	4742	1134
06.06.2011	t29	9027	5691	4134	9399	4845	10479	3288	9909	3834	1684
07.06.2011	t30	8844	3880	4123	8195	6976	12885	4096	14973	5624	1611
08.06.2011	t31	10947	4487	3488	7151	5965	13852	3755	16952	4257	2147
09.06.2011	t32	14487	8025	4863	6856	6707	13219	3235	15919	6045	2887
10.06.2011	t33	9279	8299	5013	7945	5860	12567	2585	15301	6739	3617
11.06.2011	t34	8500	9800	6000	5000	4700	7900	2700	13000	7600	3300
12.06.2011	t35	7571	7521	4712	5440	4820	6026	2320	11831	8293	3830

**Tab. 7.19:** Nährstoffdaten – Nitrat, an t<sub>14</sub> wurden Messungen vor und nach der Nährstoffzugabe durchgeführt (Andrea Ludwig) (in  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1	1,770	1,270	1,399	1,768	1,510	1,636	1,528	1,474	1,517	0,327
08.05.2011	t0	1,679	1,175	1,337	1,633	1,488	1,522	1,370	1,319	1,402	0,091
09.05.2011	t1	1,730	1,120	1,300	1,550	1,500	1,470	1,310	1,220	1,260	0,130
10.05.2011	t2	1,460	0,770	1,080	1,170	1,260	1,150	1,090	1,030	1,060	0,230
11.05.2011	t3	0,630	0,530	0,430	0,510	0,640	0,660	0,300	0,510	0,620	0,310
12.05.2011	t4	0,410	0,510	0,420	0,690	0,570	0,620	0,360	0,370	0,350	0,420
13.05.2011	t5	0,530	0,530	0,390	0,590	0,520	0,450	0,280	0,370	0,340	0,320
14.05.2011	t6	0,480	0,473	0,336	0,532	0,461	0,397	0,225	0,317	0,284	0,260
15.05.2011	t7	0,403	0,426	0,330	0,500	0,408	0,414	0,216	0,342	0,191	0,188
16.05.2011	t8	0,327	0,353	0,256	0,434	0,272	0,284	0,180	0,295	0,129	0,220
17.05.2011	t9	0,201	0,264	0,111	0,269	0,100	0,212	0,055	0,190	0,060	0,269
18.05.2011	t10	0,198	0,291	0,152	0,286	0,158	0,216	0,094	0,094	0,059	0,437
19.05.2011	t11	0,190	0,190	0,180	0,270	0,150	0,160	0,160	0,080	0,070	0,740
20.05.2011	t12	0,090	0,210	0,090	0,180	0,190		0,040	0,100	0,050	0,520
21.05.2011	t13	0,160	0,220	0,120	0,120	0,080	0,130	0,070	0,060	0,060	0,270
22.05.2011	t14	0,070	0,080	0,110	0,190	0,110	0,110	0,110	0,100	0,070	0,090
22.05.2011	t14	5,540	5,970	5,440	5,600	5,470	5,260	5,400	5,520	5,400	
23.05.2011	t15	5,340	5,720	5,260	5,480	5,360	5,190	5,400	5,340	5,410	0,030
24.05.2011	t16	4,920	5,300	4,810	5,260	4,900	4,910	5,000	4,950	5,030	0,340
25.05.2011	t17	4,380	4,900	4,470	4,790	4,430	4,350	4,440	4,490	4,580	0,410
26.05.2011	t18	3,700	4,200	3,900	4,000	3,800	3,900	3,800	3,300	4,200	0,200
27.05.2011	t19	2,705	3,100	3,200	3,400	3,300	3,000	3,200	3,000	3,900	0,266
28.05.2011	t20	2,364	2,445	2,623	3,200	3,300	2,900	2,900	2,900	3,300	1,014
29.05.2011	t21	1,873	2,387	2,373	2,455	3,200	2,600	2,141	2,590	3,510	0,622
30.05.2011	t22	1,715	2,011	2,079	2,218	2,700	2,000	1,980	2,200	3,300	0,478
31.05.2011	t23	1,637	2,094	2,053	2,262	1,830	1,767	1,908	1,900	2,907	0,581
01.06.2011	t24	1,566	2,113	1,778	2,275	1,769	1,898	1,911	1,786	2,527	1,208
02.06.2011	t25	1,455	1,891	1,920	2,164	1,996	1,766	1,877	1,656	1,877	0,574
03.06.2011	t26	1,700	1,900	1,600	2,200	1,845	1,600	1,900	1,572	2,100	0,800
04.06.2011	t27	1,572	2,135	1,873	1,849	1,897	1,845	1,749	1,892	1,898	0,903
05.06.2011	t28	1,512	1,979	1,856	1,938	1,823	1,520	1,640	1,677	1,167	1,699
06.06.2011	t29	1,279	1,892	1,844	1,546	1,661	1,444	1,546	1,253	1,047	1,898
07.06.2011	t30										
08.06.2011	t31	1,168	1,593	1,657	1,796	1,376	1,376	1,592	1,381	1,021	2,029
09.06.2011	t32	1,063	1,176	1,314	1,733	1,309	1,309	1,667	1,463	1,104	1,201
10.06.2011	t33	1,290	1,443	1,319	1,636	1,325	1,330	1,630	1,456	1,031	0,824
11.06.2011	t34	1,128	1,268	1,023	1,521	1,314	1,217	1,263	1,172	0,900	0,714



**Tab. 7.20:** Nährstoffdaten – Nitrit, an t<sub>14</sub> wurden Messungen vor und nach der Nährstoffzugabe durchgeführt (Andrea Ludwig) (in  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1	0,084	0,079	0,079	0,074	0,074	0,088	0,079	0,074	0,079	0,046
08.05.2011	t0	0,065	0,060	0,060	0,065	0,060	0,060	0,050	0,055	0,065	0,021
09.05.2011	t1	0,090	0,090	0,090	0,100	0,100	0,100	0,080	0,080	0,070	0,030
10.05.2011	t2	0,050	0,040	0,040	0,040	0,050	0,040	0,040	0,040	0,040	0,030
11.05.2011	t3	0,060	0,050	0,070	0,060	0,080	0,070	0,060	0,060	0,060	0,030
12.05.2011	t4	0,040	0,050	0,060	0,050	0,060	0,060	0,060	0,040	0,050	0,030
13.05.2011	t5	0,030	0,030	0,020	0,030	0,030	0,030	0,030	0,020	0,030	0,000
14.05.2011	t6	0,042	0,037	0,033	0,037	0,037	0,042	0,037	0,028	0,037	0,014
15.05.2011	t7	0,004	0,004	0,009	0,009		0,004		0,009	0,023	0,004
16.05.2011	t8	0,029	0,015	0,020	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,020	0,010
17.05.2011	t9		0,004			0,009		0,009		0,004	
18.05.2011	t10	0,002	0,002	0,002	0,007	0,007	0,007	0,002	0,002	0,002	0,007
19.05.2011	t11	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,010	0,010	0,010	0,030
20.05.2011	t12	0,020	0,020	0,020	0,020	0,030	0,020	0,020	0,020	0,020	0,030
21.05.2011	t13	0,010	0,010	0,020	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020
22.05.2011	t14	0,010	0,010	0,020	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020
22.05.2011	t14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
23.05.2011	t15	0,020	0,020	0,020	0,020	0,030	0,020	0,020	0,020	0,010	0,010
24.05.2011	t16	0,020	0,020	0,030	0,020	0,020	0,020	0,030	0,020	0,030	0,010
25.05.2011	t17	0,040	0,050	0,040	0,040	0,030	0,030	0,040	0,040	0,040	0,020
26.05.2011	t18	0,040	0,030	0,030	0,030	0,030	0,020	0,040	0,050	0,040	0,020
27.05.2011	t19	0,041	0,030	0,030	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,036	0,020
28.05.2011	t20	0,035	0,035	0,030	0,030	0,025	0,030	0,015	0,035	0,020	0,035
29.05.2011	t21	0,019	0,024	0,024	0,024	0,029	0,019	0,024	0,019	0,039	0,014
30.05.2011	t22	0,022	0,022	0,022	0,031	0,036	0,031	0,027	0,031	0,045	0,018
31.05.2011	t23	0,024	0,024	0,024	0,019	0,029	0,024	0,033	0,029	0,056	0,024
01.06.2011	t24	0,016	0,021	0,011	0,011	0,006	0,001	0,016	0,030	0,021	0,001
02.06.2011	t25	0,005	0,000	0,000	0,000	0,010		0,029	0,062	0,053	0,010
03.06.2011	t26	0,030	0,020	0,030	0,020	0,040	0,040	0,030	0,050	0,040	0,030
04.06.2011	t27	0,017	0,012	0,017	0,012	0,022	0,031	0,026	0,026	0,049	0,026
05.06.2011	t28	0,016	0,016	0,016	0,016	0,021	0,036	0,026	0,016	0,046	0,036
06.06.2011	t29	0,025	0,011	0,006	0,011	0,015	0,025	0,030	0,011	0,030	0,058
07.06.2011	t30										
08.06.2011	t31	0,037	0,027	0,032	0,032	0,037	0,062	0,042	0,032	0,032	0,062
09.06.2011	t32	0,037	0,032	0,037	0,037	0,043	0,043	0,032	0,032	0,032	0,043
10.06.2011	t33	0,053	0,047	0,036	0,025	0,031	0,025	0,031	0,058	0,031	0,042
11.06.2011	t34	0,041	0,029	0,029	0,035	0,035	0,029	0,035	0,035	0,035	0,029

**Tab. 7.21:** Nährstoffdaten – Phosphat, an t<sub>14</sub> wurden Messungen vor und nach der Nährstoffzugabe durchgeführt (Andrea Ludwig) (in  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1	0,197	0,188	0,197	0,215	0,215	0,215	0,225	0,234	0,234	0,132
08.05.2011	t0	0,170	0,142	0,142	0,161	0,161	0,161	0,161	0,170	0,161	0,050
09.05.2011	t1	0,160	0,140	0,140	0,150	0,160	0,170	0,150	0,180	0,160	0,070
10.05.2011	t2	0,170	0,130	0,160	0,220	0,180	0,160	0,150	0,160	0,170	0,080
11.05.2011	t3	0,110	0,090	0,090	0,110	0,120	0,120	0,100	0,120	0,120	0,090
12.05.2011	t4	0,090	0,090	0,110	0,130	0,110	0,120	0,100	0,110	0,110	0,080
13.05.2011	t5	0,080	0,070	0,060	0,080	0,080	0,080	0,070	0,070	0,080	0,070
14.05.2011	t6	0,058	0,058	0,039	0,067	0,058	0,058	0,058	0,048	0,058	0,058
15.05.2011	t7	0,059	0,059	0,041	0,059	0,059	0,059	0,050	0,077	0,050	0,022
16.05.2011	t8	0,073	0,063	0,063	0,082	0,063	0,073	0,063	0,082	0,054	0,054
17.05.2011	t9	0,059	0,059	0,050	0,068	0,059	0,068	0,050	0,087	0,059	0,059
18.05.2011	t10	0,054	0,054	0,045	0,054	0,036	0,063	0,036	0,063	0,054	0,045
19.05.2011	t11	0,080	0,060	0,060	0,080	0,060	0,070	0,050	0,080	0,050	0,060
20.05.2011	t12	0,060	0,080	0,060	0,090	0,050	0,070	0,050	0,070	0,050	0,050
21.05.2011	t13	0,070	0,050	0,050	0,060	0,040	0,050	0,040	0,070	0,040	0,040
22.05.2011	t14	0,060	0,060	0,050	0,050	0,040	0,050	0,040	0,070	0,040	0,050
22.05.2011	t14	0,170	0,180	0,160	0,200	0,140	0,200	0,180	0,190	0,160	
23.05.2011	t15	0,190	0,180	0,170	0,190	0,140	0,190	0,160	0,190	0,150	0,030
24.05.2011	t16	0,170	0,190	0,160	0,190	0,150	0,160	0,160	0,180	0,160	0,040
25.05.2011	t17	0,150	0,180	0,130	0,190	0,120	0,130	0,130	0,150	0,140	0,030
26.05.2011	t18	0,100	0,100	0,100	0,090	0,100	0,110	0,080	0,110	0,120	0,030
27.05.2011	t19	0,065	0,084	0,075	0,084	0,084	0,094	0,075	0,084	0,094	0,027
28.05.2011	t20	0,061	0,051	0,051	0,061	0,080	0,051	0,061	0,061	0,071	0,042
29.05.2011	t21	0,044	0,044	0,044	0,053	0,063	0,063	0,044	0,053	0,063	0,017
30.05.2011	t22	0,046	0,046	0,046	0,055	0,065	0,040	0,040	0,050	0,050	0,018
31.05.2011	t23	0,066	0,075	0,075	0,075	0,075	0,040	0,040	0,050	0,050	0,039
01.06.2011	t24	0,049	0,085	0,076	0,085	0,067	0,040	0,040	0,050	0,050	0,049
02.06.2011	t25	0,053	0,089	0,080	0,089	0,071	0,040	0,040	0,050	0,050	0,053
03.06.2011	t26	0,040	0,040	0,050	0,060	0,040	0,040	0,040	0,050	0,050	0,020
04.06.2011	t27	0,066	0,085	0,076	0,076	0,066	0,040	0,040	0,050	0,050	0,057
05.06.2011	t28	0,038	0,057	0,047	0,047	0,047	0,040	0,040	0,050	0,050	0,057
06.06.2011	t29	0,061	0,070	0,070	0,089	0,070	0,040	0,040	0,050	0,050	0,108
07.06.2011	t30										
08.06.2011	t31	0,052	0,072	0,082	0,072	0,052	0,040	0,040	0,050	0,050	0,062
09.06.2011	t32	0,043	0,061	0,070	0,061	0,052	0,040	0,040	0,050	0,050	0,043
10.06.2011	t33	0,064	0,082	0,073	0,045	0,045	0,040	0,040	0,050	0,050	0,027
11.06.2011	t34	0,047	0,047	0,067	0,067	0,076	0,040	0,040	0,050	0,050	0,028

**Tab. 7.22:** Nährstoffdaten – Silicat, an t<sub>14</sub> wurden Messungen vor und nach der Nährstoffzugabe durchgeführt (Andrea Ludwig) (in  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1	1,26	1,18	1,17	1,23	1,25	1,20	1,21	1,19	1,19	0,59
08.05.2011	t0	1,30	1,19	1,22	1,26	1,27	1,25	1,24	1,21	1,24	0,47
09.05.2011	t1	1,13	0,99	1,07	1,13	1,16	1,11	1,07	1,04	1,08	0,42
10.05.2011	t2	1,07	0,92	0,99	1,02	1,05	1,04	1,02	1,00	1,02	0,45
11.05.2011	t3	0,85	0,80	0,86	0,82	0,92	0,91	0,87	0,92	0,89	0,52
12.05.2011	t4	0,73	0,79	0,79	0,80	0,86	0,84	0,83	0,81	0,89	0,53
13.05.2011	t5	0,79	0,79	0,76	0,79	0,79	0,78	0,78	0,78	0,84	0,42
14.05.2011	t6	0,73	0,78	0,73	0,73	0,80	0,77	0,76	0,77	0,84	0,41
15.05.2011	t7	0,58	0,69	0,61	0,64	0,62	0,66	0,62	0,71	0,70	0,35
16.05.2011	t8	0,55	0,64	0,57	0,61	0,56	0,63	0,58	0,65	0,62	0,39
17.05.2011	t9	0,50	0,61	0,50	0,57	0,48	0,63	0,52	0,64	0,60	0,46
18.05.2011	t10	0,46	0,59	0,49	0,57	0,50	0,63	0,51	0,59	0,59	0,58
19.05.2011	t11	0,45	0,53	0,47	0,55	0,41	0,58	0,46	0,59	0,54	0,75
20.05.2011	t12	0,50	0,62	0,48	0,59	0,46	0,60	0,48	0,63	0,55	0,67
21.05.2011	t13	0,45	0,66	0,41	0,53	0,35	0,58	0,42	0,56	0,51	0,52
22.05.2011	t14	0,43	0,56	0,4	0,52	0,32	0,53	0,37	0,53	0,49	0,51
22.05.2011	t14	0,43	0,58	0,38	0,51	0,3	0,55	0,38	0,53	0,48	
23.05.2011	t15	0,44	0,59	0,37	0,58	0,28	0,56	0,39	0,54	0,55	0,39
24.05.2011	t16	0,40	0,57	0,38	0,50	0,27	0,55	0,33	0,50	0,48	0,48
25.05.2011	t17	0,33	0,49	0,25	0,49	0,16	0,42	0,23	0,41	0,41	0,59
26.05.2011	t18	0,23	0,49	0,19	0,39	0,12	0,37	0,17	0,42	0,38	0,64
27.05.2011	t19	0,14	0,32	0,10	0,27	0,06	0,31	0,09	0,22	0,32	0,64
28.05.2011	t20	0,18	0,26	0,03	0,22	0,07	0,24	0,07	0,18	0,28	1,01
29.05.2011	t21	0,04	0,25	0,03	0,18	0,02	0,19	0,03	0,12	0,27	0,70
30.05.2011	t22	0,05	0,29	0,03	0,20	0,02	0,15	0,02	0,10	0,25	0,66
31.05.2011	t23	0,08	0,34	0,07	0,23	0,04	0,20	0,06	0,19	0,29	1,12
01.06.2011	t24	0,02	0,29	0,01	0,16	0,01	0,12	0,01	0,06	0,25	0,70
02.06.2011	t25	0,08	0,36	0,08	0,22	0,07	0,20	0,09	0,15	0,27	0,80
03.06.2011	t26	0,00	0,19	0,05	0,12	0,01	0,05	0,05	0,15	0,18	0,85
04.06.2011	t27	0,03	0,31	0,03	0,17	0,02	0,15	0,04	0,11	0,22	0,74
05.06.2011	t28	0,01	0,05	0,10	0,27	0,07	0,22	0,11	0,13	0,19	1,30
06.06.2011	t29	0,06	0,22	0,06	0,16	0,05	0,13	0,02	0,11	0,16	1,58
07.06.2011	t30										
08.06.2011	t31	0,06	0,18	0,06	0,14	0,02	0,13	0,03	0,09	0,06	1,46
09.06.2011	t32	0,04	0,13	0,07	0,13	0,02	0,12	0,03	0,06	0,05	0,84
10.06.2011	t33	0,09	0,20	0,06	0,11	0,10	0,10	0,03	0,08	0,05	0,73
11.06.2011	t34	0,12	0,16	0,04	0,13	0,04	0,10	0,03	0,07	0,05	0,78

**Tab. 7.23:** Redfield-Verhältnis (N-P), berechnet durch die Division der Summe der Nitrat- und Nitrit-Werte mit den Phosphat-Werten.

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1	9,42	7,19	7,51	8,56	7,36	8,01	7,16	6,62	6,82	2,83
08.05.2011	t0	10,27	8,69	9,83	10,57	9,63	9,85	8,84	8,09	9,13	2,27
09.05.2011	t1	11,44	8,57	10,00	11,00	10,00	9,18	9,20	7,22	8,38	2,29
10.05.2011	t2	8,88	6,23	7,00	5,50	7,28	7,44	7,53	6,69	6,47	3,25
11.05.2011	t3	6,27	6,56	5,56	5,18	6,00	6,08	3,60	4,75	5,67	3,78
12.05.2011	t4	5,00	6,11	4,36	5,69	5,73	5,67	4,10	3,73	3,64	5,63
13.05.2011	t5	7,13	7,86	6,83	7,63	6,75	6,00	4,43	5,57	4,63	4,57
14.05.2011	t6	9,02	8,82	9,51	8,44	8,61	7,60	4,54	7,14	5,56	4,74
15.05.2011	t7	6,89	7,27	8,33	8,61	6,89	7,08	4,30	4,52	4,30	8,60
16.05.2011	t8	4,91	5,82	4,36	5,48	4,54	4,12	3,09	3,79	2,76	4,26
17.05.2011	t9	3,38	4,53	2,20	3,91	1,85	3,09	1,29	2,17	1,09	4,53
18.05.2011	t10	3,72	5,44	3,44	5,44	4,66	3,55	2,70	1,52	1,13	9,94
19.05.2011	t11	2,50	3,33	3,17	3,50	2,83	2,57	3,40	1,13	1,80	12,83
20.05.2011	t12	2,00	2,88	2,00	2,33	4,40	0,14	1,20	1,71	1,40	11,00
21.05.2011	t13	2,43	4,80	2,80	2,00	2,25	3,00	2,00	1,00	1,75	7,00
22.05.2011	t14	1,33	1,50	2,60	4,20	2,75	2,60	3,25	1,57	2,00	2,20
22.05.2011	t14	32,59	33,17	34,00	28,00	39,07	26,35	30,00	29,05	33,75	
23.05.2011	t15	28,26	31,94	31,06	28,95	38,50	27,42	33,94	28,26	36,20	1,33
24.05.2011	t16	29,06	28,00	30,25	27,74	32,80	30,81	31,44	27,67	31,63	8,75
25.05.2011	t17	29,47	27,50	34,69	25,42	37,17	33,69	34,46	30,20	33,00	14,33
26.05.2011	t18	37,00	42,00	39,00	44,44	38,00	35,45	47,50	30,00	35,00	6,67
27.05.2011	t19	42,15	36,85	42,87	40,41	39,22	32,04	42,87	35,66	41,65	10,51
28.05.2011	t20	39,32	48,18	51,55	52,44	41,19	56,34	47,52	47,52	46,76	25,04
29.05.2011	t21	42,75	54,48	54,17	46,35	51,02	41,45	48,92	48,42	55,96	38,40
30.05.2011	t22	37,78	44,23	45,70	40,60	41,64	50,00	50,16	44,00	66,00	28,03
31.05.2011	t23	24,95	28,39	27,85	30,59	24,92	44,77	48,52	38,54	59,27	15,66
01.06.2011	t24	32,26	24,97	23,43	26,74	26,39	47,49	48,18	36,34	50,96	24,66
02.06.2011	t25	27,68	21,25	24,02	24,31	28,30	44,04	47,64	34,37	39,49	11,07
03.06.2011	t26	42,50	50,00	36,00	36,67	47,96	42,34	50,00	33,32	42,00	40,00
04.06.2011	t27	23,89	25,41	25,03	24,65	28,85	46,88	44,38	38,37	38,94	16,17
05.06.2011	t28	40,14	35,23	39,52	41,26	38,94	38,01	41,65	33,87	24,25	30,62
06.06.2011	t29	21,45	27,13	26,37	17,51	23,90	36,10	40,59	25,27	21,54	18,17
07.06.2011	t30										
08.06.2011	t31	23,23	22,55	20,64	25,44	27,23	38,23	40,85	28,25	21,05	33,80
09.06.2011	t32	25,45	19,83	19,38	29,07	25,96	35,42	42,47	29,91	22,73	28,77
10.06.2011	t33	21,13	18,17	18,62	36,80	30,03	33,88	41,53	30,29	21,23	32,43
11.06.2011	t34	24,68	27,41	15,80	23,36	17,70	31,15	32,44	24,15	18,00	26,45

**Tab. 7.24:** pCO<sub>2</sub>-Daten (Gisle Nondal), berechnet aus den Werten für DIC und pH, bei insitu-Temperatur und insitu-Salzgehalt (in µatm).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
07.05.2011	t-1										
08.05.2011	t0										
09.05.2011	t1	496,2	329,5	485,0	338,5	501,5	392,5	483,4	503,6	499,8	285,8
10.05.2011	t2	791,5	323,9	770,7	333,9	759,3	385,5	712,8	636,2	761,7	281,9
11.05.2011	t3	895,0	313,0	1059,2	305,4	1181,3	296,6	1320,4	598,6	1898,3	288,4
12.05.2011	t4	855,6	304,3	1033,0	321,5	1405,8	371,1	2049,1	585,2	3207,0	292,2
13.05.2011	t5	937,6	305,9	1262,7	310,9		413,3	2275,7	638,6	3292,7	294,1
14.05.2011	t6										
15.05.2011	t7										
16.05.2011	t8	874,6	314,4	1094,7	320,7	1352,1	401,0	1903,3	608,1	2425,2	301,8
17.05.2011	t9										
18.05.2011	t10	843,8	302,1	1161,9	313,3	1262,0	395,6	1672,6	590,4	2535,4	306,4
19.05.2011	t11	815,5	303,8	1064,2	321,4	1280,0	379,3	1671,4	572,6	2225,3	298,1
20.05.2011	t12	780,6	310,5	1023,4	321,9	1193,5	397,3	1668,7	592,6	2163,1	298,2
21.05.2011	t13										
22.05.2011	t14										
22.05.2011	t14	732,3	328,9	1002,2	332,7	1126,6	412,0	1554,2	573,8	2042,9	300,9
23.05.2011	t15	725,9	317,9	861,8	319,0	962,6	389,9	1257,5	543,5	1652,3	295,2
24.05.2011	t16	677,4	312,3	839,8	321,4	971,8	386,2	1201,9	557,0	1754,6	309,5
25.05.2011	t17	687,0	314,9	850,1	322,6	1038,5	383,4	1172,5	541,9	1653,3	308,9
26.05.2011	t18	662,3	299,4	766,0	312,5	936,5	378,2	1246,2	491,6	1696,0	308,5
27.05.2011	t19										
28.05.2011	t20										
29.05.2011	t21	648,1	303,4	771,0	303,1	862,5	360,4	1066,0	480,9	1456,2	306,2
30.05.2011	t22	564,7	297,8	760,4	299,9	737,5	350,4	1070,7	478,5	1401,5	303,3
31.05.2011	t23	627,1	296,7	721,5	293,9	745,4	346,2	1009,2	464,5	1398,0	312,8
01.06.2011	t24	672,9	317,7	725,5	330,3	804,8	408,1	949,4	488,1	1161,2	311,3
02.06.2011	t25	619,4	299,5	699,3	301,8	818,1	353,6	1031,3	451,8	1358,0	

**Tab. 7.25:** Daten für den Salzgehalt (Kai Schulz).

Datum	Tag	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Fjord
04.05.2011	t-4	31,630	31,629	31,653	31,644	31,697	31,668	31,655	31,639	31,664	31,424
05.05.2011	t-3	31,661	31,656	31,653	31,638	31,712	31,686	31,672	31,652	31,678	31,602
06.05.2011	t-2	31,652	31,642	31,657	31,643	31,716	31,666	31,665	31,645	31,665	31,546
07.05.2011	t-1	31,976	31,962	31,986	31,989	32,043	32,004	31,987	31,971	32,003	31,170
08.05.2011	t0	31,991	31,975	32,002	32,002	32,062	32,015	31,996	31,987	32,015	31,120
09.05.2011	t1	31,992	31,975	32,013	32,015	32,068	32,025	32,014	31,998	32,026	30,713
10.05.2011	t2	31,998	31,952	32,003	32,005	32,057	32,025	32,008	31,994	32,021	30,853
11.05.2011	t3	31,993	31,949	32,002	32,011	32,053	32,026	32,006	31,998	32,012	30,769
12.05.2011	t4	32,003	31,941	32,004	32,010	32,051	32,029	32,002	31,998	32,011	30,651
13.05.2011	t5	31,997	31,932	32,006	32,007	32,048	32,025	32,004	31,998	32,013	30,628
14.05.2011	t6	31,995	31,920	32,005	32,008	32,046	32,026	32,002	31,994	32,012	30,618
15.05.2011	t7	31,997	31,913	32,005	32,005	32,042	32,020	31,985	31,992	32,006	30,742
16.05.2011	t8	31,996	31,915	32,007	32,010	32,048	32,028	32,007	31,998	32,013	30,877
17.05.2011	t9	32,005	31,912	32,012	32,014	32,049	32,030	32,007	31,997	32,015	31,060
18.05.2011	t10	31,995	31,904	32,005	32,011	32,047	32,029	32,006	31,996	32,015	31,096
19.05.2011	t11	31,988	31,891	32,000	32,002	32,035	32,017	31,998	31,986	32,004	30,966
20.05.2011	t12	31,993	31,889	32,003	32,007	32,040	32,021	32,006	31,996	32,016	30,996
21.05.2011	t13	31,993	31,883	32,001	32,005	32,038	32,024	32,005	31,994	32,014	30,691
22.05.2011	t14										
23.05.2011	t15	31,981	31,860	31,997	31,999	32,027	32,017	31,996	31,985	32,004	30,473
24.05.2011	t16	31,967	31,838	31,983	31,984	32,006	32,002	31,974	31,967	31,990	30,597
25.05.2011	t17	31,968	31,831	31,982	31,980	32,002	32,001	31,973	31,965	31,989	30,777
26.05.2011	t18	31,967	31,827	31,985	31,984	32,005	32,004	31,976	31,967	31,992	30,897
27.05.2011	t19	31,963	31,819	31,977	31,977	31,997	31,997	31,968	31,960	31,984	30,826
28.05.2011	t20	31,958	31,813	31,974	31,975	31,991	31,994	31,967	31,953	31,981	30,720
29.05.2011	t21	31,949	31,794	31,965	31,964	31,981	31,986	31,958	31,947	31,973	30,419
30.05.2011	t22	31,939	31,775	31,955	31,952	31,964	31,973	31,944	31,931	31,961	30,437
31.05.2011	t23	31,946	31,772	31,956	31,956	31,968	31,976	31,946	31,936	31,964	30,444
01.06.2011	t24	31,935	31,762	31,950	31,952	31,961	31,970	31,942	31,926	31,953	30,782
02.06.2011	t25	31,884	31,709	31,904	31,905	31,909	31,923	31,900	31,876	31,909	30,573
03.06.2011	t26	31,879	31,703	31,900	31,896	31,899	31,916	31,894	31,874	31,903	30,563







## 8 Danksagung

Als erstes möchte ich meiner Familie danken, ohne die mein Studium nicht möglich gewesen wäre.

Ganz besonders danken möchte ich PD Dr. Hermann W. Bange, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Diplomarbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen.

Der ganzen Abteilung „Chemische Ozeanographie“ möchte ich dafür danken, dass sie mich so herzlich aufgenommen hat.

Ebenfalls ein großes Danke geht an Cathleen Zindler für die Hilfe bei praktischen Fragen und die fachliche Unterstützung sowie die unzähligen Korrekturen und Anmerkungen.

Prof. Dr. Ulf Riebesell und all jenen, die an dem Mesokosmen-Experiment beteiligt waren danke ich für die großartige Erfahrung und die tolle Atmosphäre. Allannah Paul möchte ich besonders danken für die nette und entspannte Gesellschaft auf unserem Zimmer.

Ein weiterer Dank geht an Kai Schulz, Andrea Ludwig, Ana Paulino und Gisle Nondal für das zur Verfügung stellen ihrer Daten.

Stefanie Walter, Tomke Plehn, Astrid Schwabe und Christian Schütt möchte ich besonders danken für ihre hilfreichen Korrekturen und Kommentare

Zu Letzt möchte ich all meinen Freunden für ihre mentale Unterstützung während der ganzen Zeit und die Versorgung mit Nussecken und Tee danken.



## 9 Erklärung

Hiermit erkläre ich, Hannah Lutterbeck, an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Arbeit ist nach Inhalt und Form, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer, durch mich eigenständig erarbeitet und verfasst worden.

Kiel, den 13.02.2012 \_\_\_\_\_

Hannah Lutterbeck