

Berichte
aus dem
Institut für Meereskunde
an der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Nr. 183

CAROTINOIDE ALS BIOGENE MARKER
FÜR BENTHISCHE MAKROALGEN IM SEDIMENT
DER KIELER BUCHT

CAROTENOIDS AS BIOGENIC MARKERS
FOR BENTHIC MACROALGAE IN THE SEDIMENT
OF KIEL BIGHT

von
Doris Abele

1988

DOI 10.3289/IFM_BER_183

Kopien dieser Arbeit können bezogen werden von:
Institut für Meereskunde
Abt. Meeresbotanik
Düsternbrooker Weg 20
2300 Kiel

ISSN 0341-8561

Diese Arbeit ist Teil des Abschlußberichtes für das vom Umweltbundsamt geförderte Forschungsprogramm Eutrophierung der Nord- und Ostsee Wasser 102 04 215
Teilprojekt 18: Carotinoide als biogene Marker für benthische Makroalgen im Sediment der Kieler Bucht

Dissertation der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Kiel, 1988

Zusammenfassung

An vier Stationen unterschiedlicher Sedimenttypen (Sand, Schlicksand, Sandschlick und Schlick) in der Kieler Bucht wurde die Rolle der benthischen Rotalgen im organischen Stoffkreislauf der Sedimente eines marinen Flachwasser-Küstensystems untersucht.

Ein speziell entwickeltes Pigment-Markerkonzept ermöglichte es, den Eintrag benthischer Makroalgen in Sedimentproben von Phytoplanktonmaterial zu unterscheiden.

Als biogene Marker für Phytoplankton wurden die Carotinoide Fucoxanthin und Diatoxanthin (Diatomeen), Peridinin (Dinoflagellaten) und Zeaxanthin (Chrysophyceen) untersucht. Benthische Algen und speziell die quantitativ wichtigste Gruppe der Rotalgen, wurden durch das Carotinoid Lutein nachgewiesen.

Lutein erwies sich als besonders stabil gegenüber chemischer und mikrobieller Zersetzung im Sediment. Dies gilt sowohl während des horizontalen Transportes von Algendetritus (Detritusanalysen), als auch für geologisch kurze Zeiträume nach Deponie des Markers im Sediment (Abbauexperiment und Tiefenprofil).

Von den vier Sedimenttypen weisen die Schlicksedimente mit hohem organischen Gehalt die höchsten Pigment-Konzentrationen auf. Phytoplankton-Markerpigmente spiegeln auf allen Stationen kurzfristige Eintragsereignisse (Blüten) wider, während Lutein im Herbst und Winter nur auf den Schlick-Stationen akkumuliert. Dies reflektiert die kontinuierliche Deponie von horizontal transportiertem Makroalgen-Detritus in den schlickigen Sedimenten der Rinnen.

Auf der Basis des Lutein/Kohlenstoff-Verhältnisses in natürlichem Rotalgen-Detritus wurde die in den Schlick-Sedimenten gemessene Lutein-Akkumulation umgerechnet in Detritus-Kohlenstoff. Demzufolge akkumuliert die Fläche der Sandschlicksedimente in der Kieler Bucht 4.425t Kohlenstoff aus Rotalgen-Detritus ($14t C_{org} km^{-2}a^{-1}$) und die Fläche der Schlicksedimente 11.650t Kohlenstoff ($33t C_{org} km^{-2}a^{-1}$) pro Jahr.

Die Menge des während eines Jahres in der Kieler Bucht neu produzierten Rotalgen-Kohlenstoffs wurde berechnet. Aus den Produktions- ($48.000t C_{org} a^{-1}$) und Depositionswerten ($16.000t C_{org} a^{-1}$) für Rotalgen-Kohlenstoff im Sediment läßt sich eine Menge von 32.000t Kohlenstoff errechnen, die jährlich durch Zersetzung und Tierfraß am Wuchsort sowie während des horizontalen Transportes in den organischen Stoffkreislauf des Systems Kieler Bucht einfließen.

Summary:

Four sampling stations of different sediment type (sand, muddy sand, sandy mud and mud) were chosen to investigate the role of benthic red algae in the organic carbon flow in the sediments of the coastal shallow water ecosystem Kiel Bight.

A pigment marker-concept, specially designed for (the) use in Kiel Bight, opened the possibility for separation to separate macroalgal input from phytoplankton material in sediment samples. The carotenoids fucoxanthin and diatoxanthin (diatoms), peridinin (dinoflagellates) and zeaxanthin (chrysophytes) served as biogenic markers for phytoplankton material. Benthic algae and specially the dominating rhodophytes were marked by the xanthophyll lutein.

The apolar component lutein was shown to be of remarkable stability against chemical and microbial desintegration in sediments. This could be observed during the horizontal transport of algal detritus (detritic samples), as well as for at least short time periods after final deposition in deep muddy sediments (lab experiments and sediment cores).

Of the four different sediments, the muddy sediment with high organic content clearly reveals the highest pigment concentrations. The phytoplankton markers reflect short term bloom inputs at all stations simultaneously, while the rhodophyte marker lutein accumulates during autumn and winter in the two mud stations only. This accumulation shows a continuous deposition of horizontally transported macroalgal debris in the mud sediments of the bottom depressions in Kiel Bight.

On the basis of the lutein/carbon ratio in red algal detritic samples the amount of lutein accumulated in the muddy sediments is calculated as units of detritus-carbon. Thereafter the entire sandy mud area in Kiel Bight (316km²) accumulates a total of 4.425t red algae carbon per year (= 14t OC km⁻² yr⁻¹) and the mud sediment area (355km²) 11.650t of macroalgal carbon (33t OC km⁻² yr⁻¹), respectively.

Moreover, the yearly production of red algae carbon in Kiel Bight could also be calculated on the basis of the lutein accumulation and the lutein/carbon ratio in fresh macrophyte material. Using the production value (48.000t OC yr⁻¹) and the deposition value (16.000t OC yr⁻¹) for red algal carbon, a total of 32.000t OC yr⁻¹ was calculated as organic material lost during horizontal transport between growth site and deposition site of the algae.

This amount of red macrophyte carbon thus directly enters Kiel Bight's carbon cycle and is consumed by the pelagic animals and the fauna inhabiting the sediment seawater boundary layer.

Danksagung

Ich danke Herrn Professor Dr. S.A. Gerlach für seine Anleitung und beständige Förderung dieser Arbeit, seine konstruktive Kritik und viele lebhaft Diskussionen, die wesentlich zu meinem Verständnis für das Fach Meereskunde beigetragen haben.

Herrn Professor Dr. J.L. Duinker danke ich für wertvolle Hilfe bei den vielfältigen analytischen Problemen, die diese Arbeit aufwarf, und für seine wohlwollende Unterstützung und Kritik.

Herr Dr. W. Schramm ermöglichte die fachliche und praktische Durchführung der Arbeit und half mir mit kritischen Diskussionen, meinen wissenschaftlichen Arbeitsstil zu verbessern.

Für das gute Arbeitsklima möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen der Abteilung Meeresbotanik herzlich bedanken.

Frau Prof. Dr. Synnove Liaaen-Jensen und der "Carotinoid-Gruppe" vom Institut für organische Chemie der Norwegischen Technischen Hochschule in Trondheim danke ich für die freundliche Aufnahme und die weitreichende Hilfe bei speziellen Problemen der chromatographischen Trennung von Carotinoiden. Ihre fachliche Unterstützung trug entscheidend zum Gelingen der Arbeit bei.

Herr Dr. Gerd Liebezeit (Universität Hamburg) vermittelte mir die Grundlagen der HPLC-Analytik und gab mir wertvolle Tips bei der Bearbeitung der Sedimentproben. Die Analysen von organischem Kohlenstoff in Sedimenten, die in seinem Labor durchgeführt wurden, waren eine wichtige Hilfe.

Frau Dr. Brigitta Babenerd, Herrn Dr. Helmut Maske sowie Herrn Dr. Rolf Oeschger danke ich für viele freundschaftliche Diskussionen und ihre Hilfe bei der Anfertigung des Manuskriptes.

Die Arbeit wurde finanziert vom Umweltbundesamt im Projekt "Eutrophierung der Nord- und Ostsee" (Teilprojekt Wasser 102 04 215).

Inhalt

	Seite
Zusammenfassung, Summary	1
Danksagung	3
1. Einleitung	6
1.2. Biochemie der Carotinoide	13
1.3. Chemosystematik der Carotinoide	17
2. Material und Methoden	24
2.1. Stationen in der Kieler Bucht	24
2.2. Probennahme	27
2.3. Pigmentextraktion aus den Sedimentproben	27
2.4. Pigment-Trennverfahren	28
2.4.1. Dünnschichtchromatographie (DC)	28
2.4.2. Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie (HPLC)	30
2.5. Identifizierung und Quantifizierung der Pigmente	36
2.6. Abbau von künstlichem Rotalgen-Detritus im Laborexperiment	40
2.6.1. Versuchsaufbau	40
2.6.2. Abbau unter Einfluß der Bodenfauna	43
2.6.3. Abbau in tierfreiem Sediment	44
3. Ergebnisse	46
3.1. Abbau von künstlichem Rotalgen-Detritus in tierfreiem Sediment	46
3.2. Jahresgänge der unspezifischen Biomasse an vier Stationen in der Kieler Bucht	49
3.2.1. Chlorophyll-a	50
3.2.2. β-Carotin	53
3.3. Untersuchung der spezifischen Marker	55

3.3.1.	12m-Station	55
3.3.2.	17m-Station	60
3.3.3.	19m-Station	64
3.3.4.	28m-Station	69
3.4.	Pigmentverteilung in einem Sediment-Tiefenprofil von der 28m-Station, Boknis Eck	75
4.	Diskussion	77
4.1.	Die Bedeutung des Makrophytobenthos in der Kieler Bucht	77
4.2.	Abbildung der Sedimentation von Phytoplankton-Blüten durch chemische Marker im Sediment	79
4.3.	Zeaxanthin - ein Marker für Chrysophyceen in der Kieler Bucht	86
4.4.	Das Rotalgen-Markerpigment Lutein	88
4.4.1.	Stabilität im Laborexperiment	88
4.4.2.	Stabilität in Detritus aus der Kieler Bucht	91
4.4.3.	Stabilität in einem anoxischen Sedimentkern von der 28m-Schlick-Station in der Kieler Bucht	92
4.5.	Anreicherung von Lutein aus Rotalgenmaterial im obersten Zentimeter des Sedimentes der Schlick-Stationen	96
4.5.1.	Lutein-Messungen an der 19m- und an der 28m-Station	96
4.5.2.	Bilanzierung der Kohlenstoff-Deposition und der Kohlenstoff-Produktion durch Rotalgen in der Kieler Bucht	97
4.5.3.	Rotalgen-Deposition an der 19m-Sandschlick-Station	99
4.5.4.	Rotalgen-Deposition an der 28m-Schlick-Station	100
5.	Literatur	107

1. Einleitung

Weltweit stellt das Phytoplankton, nicht zuletzt aufgrund seines hohen Produktion/Biomasse-Verhältnisses von 20:1, die bedeutendste Quelle für organischen Kohlenstoff im marinen Ökosystem dar (SMITH 1981). Nach neueren Auffassungen (NEWELL 1980, SMITH 1981) kann jedoch der Anteil der durch benthische Makroalgen und Seegräser gelieferten Primärproduktion besonders in flacheren Schelfmeeren, wie der Kieler Bucht, von erheblicher Bedeutung sein. Makrophyten gelangen durch horizontalen Transport als errante Pflanzen oder in Form von Detritus von ihrem Wuchsort in den Küstenregionen in tiefere Gebiete (Rinnen und Senken), den Orten der endgültigen Ablagerung und Zersetzung. In antarktischen Tiefseesedimenten wurde Makroalgenmaterial in Mengen bis zu 20g Frischgewicht m^{-2} gefunden (REICHARDT 1987). In der Kieler Bucht scheint Makrophytenmaterial besonders im Winter einen für den Stoffumsatz im Sediment wichtigen Beitrag an organischem Material zu liefern (GRAF et al. 1983, BALZER 1986, LIEBEZEIT 1987).

In vielen, vorwiegend geochemischen Veröffentlichungen werden Bestandteile der mit organischen Lösungsmitteln aus einem Sediment extrahierbaren Lipidfraktion als Marker für die verschiedenen Ablagerungen (marin und terrestrisch) in rezenten oder geologisch alten marinen Sedimenten benutzt. Dabei stehen vor allem petrochemische Gesichtspunkte im Vordergrund.

Die Eignung eines Stoffes als Marker für eine Organismengruppe oder einen bestimmten Eintragsvorgang basiert auf zwei wesentlichen Voraussetzungen. Zunächst muß ein Marker für die betreffende Organismengruppe spezifisch sein und in für den Nachweis ausreichender Menge gebildet werden. Darüber hinaus muß ein Marker stabil gegenüber Abbauvorgängen im Sediment, zumindest jedoch in Form definierter Abbauprodukte meßbar sein.

Zunächst wurde zur Unterscheidung des terrestrischen und marinen Anteils innerhalb der organischen Fraktion eines Sedimentes die Stoffgruppe der n-Alkane als Marker benutzt. Dabei wurde das Vorkommen von n-Alkanen mit hoher Kettenlänge ($> C-30$) auf einen Eintrag von terrestrischem Pflanzenmaterial zurückgeführt, während kürzere n-Alkane ($< C-17$) in marinen Phytoplanktonalgen dominieren und daher als Hinweis auf einen Eintrag durch diese Organismen interpretiert wurden (BLUMER 1971). In neueren Arbeiten werden zunehmend Biolipide wie Steroide (BRASSELS & EGLINTON 1986), Carotinoide (REPETA & GAGOSIAN 1981, 1987) und Chlorophylle (CARPENTER et al. 1986) als Marker zur Unterscheidung des Eintragsanteils verschiedener Organismengruppen benutzt. Darüber hinaus werden Lignine und Huminstoffe als Marker für Gefäßpflanzenmaterial im Sediment untersucht (WILSON et al. 1985), da diese Gerüstsubstanzen nahezu nicht abgebaut werden.

Speziell für die Untersuchung der verschiedenen pflanzlichen Einträge in das Sediment des Meeresbodens zogen verschiedene Autoren Algenpigmente heran (SCHWENDINGER & ERDMAN 1963, PEAK et al. 1974, WATTS et al. 1977, HAJIBRAHIM et al. 1978, LIEBEZEIT & BARTEL 1983, RIDOUT et al. 1984).

In Arbeiten aus dem limnischen Bereich (ZÜLLIG 1982, GUILIZZONI et al. 1983) wurden erstmalig im Sediment abgelagerte Pigmente als Marker für Material von unterschiedlichen Phytoplanktonklassen benutzt. Diagenetische Vorgänge im Sediment wurden von diesen Autoren nicht berücksichtigt, da ihre Untersuchungen sich auf erdgeschichtlich kurze Zeiträume bezogen, in denen allenfalls frühdiagenetische Prozesse eine Rolle spielen.

Die Veränderung von Carotinoiden und Chlorophyllpigmenten aus Pflanzenmaterial im marinen System wurde im wesentlichen im Zusammenhang mit der Frage nach der Entstehung von Petroleumkohlenwasserstoffen untersucht (BYERS & ERDMAN

1981): Aus welchen biogenen Molekülen entstehen diese Kohlenwasserstoffe und welche Organismengruppen lieferten das biologische Ausgangsmaterial? In diesem Zusammenhang interessierte auch der Abbauweg, dem solche biogenen Moleküle in der Wassersäule und im Sediment unterliegen.

LOUDA & BAKER (1986) geben eine ausführliche Darstellung der im marinen System ablaufenden Chlorophyll-Abbauwege. In der Pflanzenzelle werden durch Zellsäuren Mg^{2+} -Ionen aus Chlorophyllmolekülen gelöst. Es entsteht das magnesiumfreie Pigment Pheophytin. Pheophytin ist jedoch nach neueren Erkenntnissen kein Abbauprodukt im Sinne von "nicht mehr funktionsfähig", sondern ist auch in jeder lebenden Pflanzenzelle enthalten und fungiert dort als Elektronenakzeptor bei der Photosynthese (LIBBERT 1987). Der Abbau des Chlorophylls verläuft jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit immer über die Zwischenstufe Pheophytin, aus der durch eine enzymatisch katalysierte Esterspaltung (Chlorophyllase) das Chlorophyll-Abbauprodukt Pheophorbid und der langkettige Alkohol Phytol entstehen. Diese Reaktion hängt mit der Chlorophyllase-Aktivität in einer Pflanze zusammen und läuft daher artspezifisch unterschiedlich schnell ab. Die Esterspaltung (Pheophytin \rightarrow Pheophorbid + Phytol) stellt offenbar eine unspezifische Reaktion dar, mit der heterotrophe Organismen den Abbau organischer Verbindungen in der Wassersäule einleiten.

LOUDA & BAKER (1986) untersuchten Diatomeenkulturen und fanden neben dem Chlorophyll-a nur 6% Pheophytin-a in einer frisch angesetzten Diatomeenkultur. Im Gegensatz dazu wies dieselbe Kultur nach zweimonatiger anaerober Dunkelhaltung ($20^{\circ}C$) kein intaktes Chlorophyll-a mehr auf, weil dieses zu 66% in Pheophytin-a und zu 32% Pheophorbid-a umgewandelt worden war. Das Chlorophyll-a/Chlorophyll-c Verhältnis betrug in der frischen Kultur 33:1, während die gelagerten Zellen ein Verhältnis von 7:1 aufwiesen. Sie

zeigen damit einen deutlichen Chlorophyll-a-Abbau bei einer geringen Abnahme der Chlorophyll-c-Konzentration.

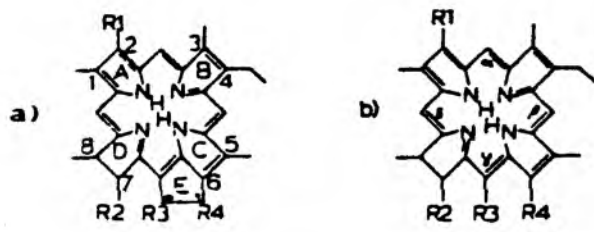
Zu diesen alterungsbedingten Änderungen der Pigmentzusammensetzung kommen auf dem Weg durch die Wassersäule noch die durch Tierfraß (Zooplankter) bedingten Veränderungen hinzu. 95-99% der primär produzierten Chlorophyll- und Pheophytin-Moleküle werden heterotroph abgebaut (CONOVER et al. 1986).

Sedimentfallen, die unterhalb der euphotischen Zone verankert werden, enthalten häufig große Mengen des Abbauproduktes Pheophorbid. In Tiefseegebieten mit dichten Zooplanktonpopulationen ist der Pheophorbid-Gehalt in Fallenmaterial oft größer als die Gesamtmenge des noch vorhandenen Chlorophyll-a und Pheophytin (LOUDA & BAKER 1986). Pheophorbid entsteht also nicht nur durch Alterungsprozesse in den Zellen selber, sondern überwiegend durch Zooplanktoneinwirkung in der Wassersäule.

Die Annahme, Chlorophyll-a werde beim Abbau in der Wassersäule stöchiometrisch mit einer Effizienz von 100% in Pheophorbid überführt (SHUMAN & LORENZEN 1975), ist jedoch durch neuere Untersuchungen widerlegt worden. WANG & CONOVER (1986) und CONOVER et al. (1986) zeigten, daß der Abbau des Chlorophylls durch Zooplanktonfraß zum großen Teil zu farblosen Abbauprodukten führt, die spektralphotometrisch und fluorimetrisch nicht nachweisbar sind. CONOVER et al. (1986) fanden eine Reduktion der fluorimetrisch meßbaren Chlorophyllderivate nach Verdauung durch Copepoden um 90-99%. DALEY (1973) zeigte, daß durch Kulturen von Krebsen (Daphnien) und von Flagellaten (Ochromonas spec.) die Chloropigmente zu 70% "absorbiert" wurden.

Vom Pheophorbid aus werden das Porphyrin-Ringsystem und der Phytolrest getrennt weiter abgebaut. Aus dem Pheophorbid entstehen durch oxidative Spaltung des isocyclischen Rings IV zunächst Purine und Chlorine, die im weiteren Verlauf der

Diagenese in farblose Abbauprodukte umgewandelt werden. Vom Phytol ist bekannt, daß es von marinen Copepoden, die Chlorophyll als direkte Nahrungsquelle verwenden, in den Kohlenwasserstoff Pristan umgewandelt wird. Pristan lagern sie in ihren Fettkörper ein und können es direkt zur Energiegewinnung (α -Oxidation) nutzen (MANTOURA, pers. Mittlg.).



a) PHORBIOIDES, DPEP-series: (RING-E PRESENT)/C#	R1	R2	R3	R4
	2	7	10	9
Pheophytin-a	V	Pr-phy	H ₂ COOCH ₃	=O
PPa	V	Pr	H ₂ COOCH ₃	=O
PPa- allomer	V	Pr	H ₂ COOCH ₃	=O
7E7DP-PYRO-PPa	V	E	H,H	=O
9-OD-7E7DP-PYRO-PPa	V	E	H,H	H ₂ OH
MESO-PYRO-PPa	E	Pr	H,H	=O
DOMPPa	E	Pr	H,H	H,H
DPE (7,8dideH)	E	Pr	H,H	H,H
DPEP (7,8dideH)	E	E	H,H	H,H
Bacteriopheophytin-a (3,4dihydro)	COOCH ₃	Pr-phy	H ₂ COOCH ₃	=O
b) CHLORINSETIO-series: (RING-E ABSENT)/C#	R1	R2	R3	R4
	2	7	8	6
PURPURIN-18	V	Pr	O=C—O—CO	CO
PURPURIN-7	V	Pr	COCOOH	COOH
CHLORIN-e6	V	Pr	CH ₂ COOH	COOH
CHLORIN-p6	V	Pr	COOH	COOH
ETIOPORPHYRIN-III (7,8dideH)	E	E	H	Ethyl

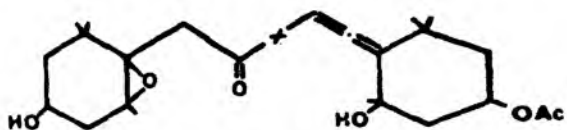
Abb. 1:
Strukturen von Tetrapyrrolpigmenten (nach LOUDA & BAKER 1986). V=Vinyl; E=Ethyl; Pr=Propionsäure; Phy=Phytol; DP=despropio; PD=oxydeoxo; pp-a= Pheophorbid a; DOMPP-a= Deoxomesopyropheophorbid a; DPE= deoxophylloerythrin; DPEP= Deoxophylloerythroetioporphyrin.

Neben der routinemäßigen Erfassung der Chlorophyll-a-Konzentration als Maß für die pflanzliche Primärproduktion im Meer, werden seit einigen Jahren Carotinoide als Marker zur Unterscheidung verschiedener Gruppen von Primärproduzenten herangezogen (JEFFREY 1974).

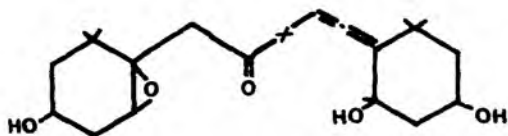
Carotinoide werden in allen marinen und terrestrischen Pflanzen synthetisiert. Darüber hinaus gibt es spezielle Carotinoide auch in Bakterien (Spheroidenon u.a.) und manchen Zooplanktonorganismen, die mit der pflanzlichen Nahrung aufgenommene Carotinoide in tierische Sekundärcarotinoide umwandeln (z.B. Astaxanthin bei Crustaceen). Die gesamte im Meer synthetisierte Menge dieser Pigmente macht nach Schätzungen von BYERS & ERDMAN (1981) nicht weniger als 1% der organischen Fraktion der marinen Biomasse aus.

Eine Verwendung von Carotinoiden als Biomasse-Indikatoren in Analogie zum Chlorophyll-a wurde diskutiert, da die Konzentrationen einzelner wichtiger Carotinoide, wie Fucoxanthin und Peridinin, in den Algen proportional zur Konzentration des Chlorophyll-a sind (KOKA & SONG 1978). Hauptsächlich erfolgt die Bestimmung der Carotinoide jedoch, um verschiedene Algengruppen voneinander unterscheiden zu können (JEFFREY 1974, WATTS et al. 1977, ZÜLLIG 1982). Dabei macht man sich die chemische Vielfalt innerhalb dieser Stoffgruppe zu Nutze. Bestimmte Carotinoide können als charakteristische Marker für eine Algenklasse oder eine Gruppe von Algen gewertet werden, und aus ihrem Vorkommen in einem Extrakt kann auf das Vorkommen der entsprechenden Algengruppe in der untersuchten Probe rückgeschlossen werden. (Zur Chemosystematik der Algen vgl. Kapitel 1.3).

Carotinoide unterliegen nach dem Absterben der Pflanzenzelle oxidativem und photochemischem Abbau in der Wassersäule. Dieser resultiert meist im Verlust von konjugierten Doppelbindungen und damit der lichtabsorbierenden Eigenschaften der Pigmente. In einer der wenigen Arbeiten zur Diagenese von Carotinoiden untersuchten REPETA & GAGOSIAN (1984) den Abbau von Fucoxanthin in der Wassersäule unter dem Einfluß von Tierfraß. Der Abbau beginnt mit der Esterspaltung einer funktionellen Gruppe des Fucoxanthins, wobei der Alkohol Fucoxanthinol entsteht.



Fucoxanthin



Fucoxanthinol

Im peruanischen Auftriebsgebiet, in dem diese Untersuchungen durchgeführt wurden, gelangt nur noch ca. 50% des in der euphotischen Zone produzierten Fucoxanthins intakt auf die Sedimentoberfläche in 240m Wassertiefe. Der Rest wird in Fucoxanthinol umgewandelt. Interessant dabei ist, daß der Abbau des Chlorophylls zum Pheophorbid ebenfalls über eine Esterspaltung verläuft. Nach REPETA & GAGOSIAN (1987) stellt die durch heterotrophe Organismen katalysierte Esterspaltung eine unspezifische Reaktion dar, die den Abbau verschiedenster organischer Esterverbindungen, wie Chlorophylle, Wachse, Triglyceride, Sterolester und Carotinoide, einleitet.

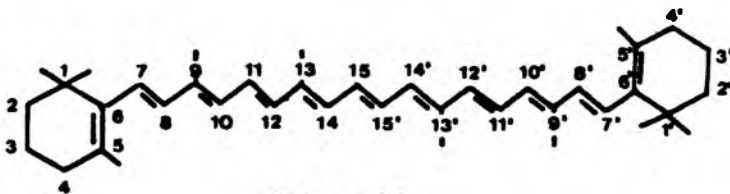
Ein Großteil der über die Pigmentdiagenese im Sediment durchgeführten Untersuchungen beziehen sich auf Tiefseegebiete. REPETA & GAGOSIAN (1987) untersuchten Sediment vom peruanischen Kontinentalschelf. Dabei konnten 37 der etwa 200 Pigmentpeaks identifiziert, d.h. strukturell aufgeklärt werden, und Abbauprodukte der eingetragenen Phytoplanktoncarotinoide bestimmt werden. Aus der Abwesenheit von Fucoxanthin, Peridinin und Diadinoxanthin in den Sedimentproben schlossen die Autoren, daß diese Pigmente im Sediment über ein 5,6-Epoxid als Zwischenstufe zu farblosen Abbauprodukten umgewandelt werden.

Im Sediment scheinen rein chemische Reaktionen für den weiteren Abbau der Carotinoide verantwortlich zu sein. Unpolare Carotinoide mit einfachen (Lutein, Zeaxanthin) oder ohne funktionellen Gruppen (β -Carotin), sind stabiler als polarere Carotinoide wie Fucoxanthin, Peridinin oder Diatoxanthin, die reaktive funktionelle Gruppen enthalten.

Die ältesten Sedimente, aus denen intakte Carotinoide isoliert wurden, sind etwa eine Million Jahre alt (TIBBETS 1980). FOGG & BELCHER (1961) berechneten "halflife"-Werte von 20.000 Jahren für sedimentiertes Lutein in einem eutrophierten Süßwassersee. Über die Existenz carotino-
idabbauender Bakterien im Sediment liegen bisher keine Erkenntnisse vor.

1.2. Biochemie der Carotinoide

Carotinoide, die gelb-roten Pflanzenpigmente, sind ihrer chemischen Natur nach Isoprenoidlipide. Sie sind aus aktivierter Essigsäure aufgebaut und fettlöslich (lipophil) und können daher mit organischen Lösungsmitteln aus Geweben oder Sedimenten extrahiert werden. Charakteristisch für diese Stoffklasse ist ein Kohlenwasserstoff-Grundgerüst aus 18 C-Atomen mit konjugierten Doppelbindungen und terminanten Cyclohexyl- oder Cyclohexenylgruppen.



β-Carotin

Carotinoide können in den photosynthetisch aktiven Geweben von terrestrischen und marinen Pflanzen sowie von einigen photosynthetisch aktiven Bakterien aus Isoprenoid-Grundbausteinen aufgebaut werden.

Tierische Organismen wandeln mit der Nahrung aufgenommene Carotinoide in andere chemische Substanzen um. So ist z.B. β-Carotin als Provitamin A bekannt, da es im tierischen Organismus in Vitamin A umgewandelt wird.

Carotinoide absorbieren die Energie der sichtbaren Strahlung im Bereich zwischen 400 und 500nm. Ihre Funktion in der

Pflanzenzelle besteht in der Absorption von Photonen und in der Weiterleitung der aufgenommenen Energie in Richtung der photochemischen Reaktionszentren (PS I und PS II). In entgegengesetzter Richtung verläuft der Energiefluß dann, wenn Carotinoide als "Energiequencher" (= "Energievernichter") die Zerstörung der Pigmente in den Reaktionszentren bei hoher Photoneneinstrahlung verhindern.

Carotinoide, die beim Absterben der Pflanzen oder bei der Extraktion im Labor aus der Thylakoidmembran herausgelöst werden, haben keine Möglichkeit, aufgenommene Energie weiterzuleiten und so in den energetischen Grundzustand zurückzukehren. Deshalb sind isolierte Carotinoide ausgesprochen labil gegenüber Belichtung und hohen Temperaturen.

Bei der Biosynthese entsteht aus 3 Mol aktivierter Essigsäure (Acetyl-CoA) über die Zwischenprodukte Mevalonsäure und Isopentenyl-Diphosphat (=aktiviertes Isopren) 1 Mol Tetraprenyl-Diphosphat. Unter Abspaltung von 2 Mol Pyrophosphat wird aus 2 Mol Tetraprenyl-Diphosphat die farblose Carotinoidvorstufe Phytoen gebildet (Abb. 2).

Aus dem Phytoen entstehen durch stufenweise Dehydrierung, Cyclisierung, Oxidation oder Hydroxylierung Carotine und Xanthophylle als chemische Untergruppen der Carotinoide. Sauerstoffhaltige Xanthophylle entstehen aus den Carotinen durch Hydroxylierung in para-Stellung zur Kohlenstoffkette.

z.B.: α-Carotin -----> Lutein
β-Carotin -----> Zeaxanthin

Carotine

Xanthophylle

Alle Chlorophylle und die meisten Carotinoide liegen in der Pflanzenzelle nicht als isolierte Moleküle, sondern in Form von Pigment-Protein-Komplexen vor. Solche Komplexe enthalten Chlorophyll-a, manche weisen zusätzlich Chlorophyll-b und c und ein bis mehrere Carotinoide auf. Die Pigmente, die

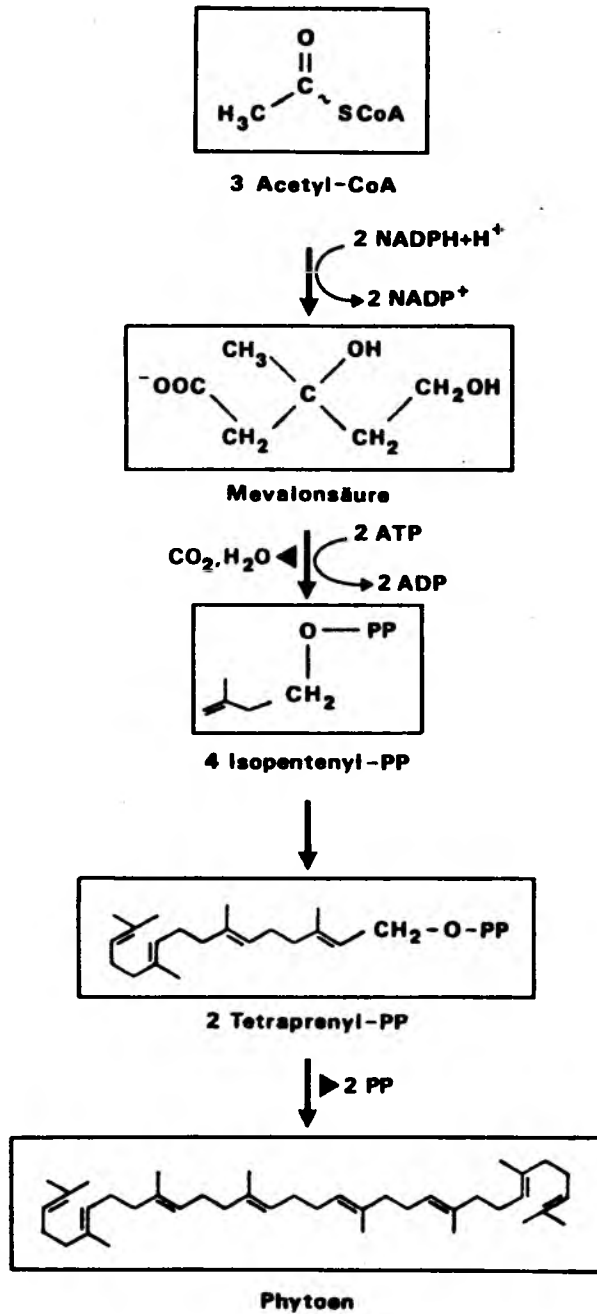


Abb. 2: Biosynthese von Carotinoiden in der Pflanzenzelle

offenbar in die Proteine eingebettet sind - und nicht auf der Oberfläche der Komplexe sitzen - sind nicht kovalent gebunden, sondern durch hydrophobe (Van der Waals-Kräfte) und hydrophile (polare) Anlagerungen mit den Aminosäuren-Seitenketten der Proteine assoziiert.

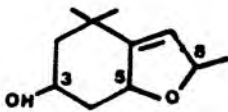
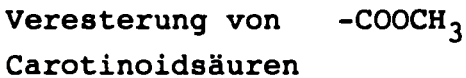
Carotinoide bilden keinen Bestandteil der photosynthetischen Reaktionszentren (PS I und PS II), sondern übernehmen als Antennenpigmente die Funktion, Photonenenergie einzufangen ("light harvesting complex") und in Richtung der Reaktionszentren weiterzuleiten. Die Weiterleitung der Energie geschieht dabei über Resonanztransfer (induktive Resonanz).

Bei dieser Art der Energieleitung werden keine Elektronen transferiert, sondern elektromagnetische Schwingungen von einem Molekül auf ein räumlich benachbartes Pigmentmolekül übertragen. Räumliches Ziel dieses Transfers sind die beiden Reaktionszentren der Photosynthese, d.h. die Orte, an denen angeregte Elektronen von einem Elektronendonator auf ein Akzeptormolekül übertragen werden.

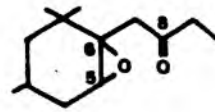
Die wesentliche Voraussetzung für diese Art der Energieleitung zwischen benachbarten Pigmentmolekülen besteht in der Überlappung des Fluoreszenzspektrums eines angeregten Moleküls mit dem Absorptionsspektrum des anzuregenden Moleküls. Carotinoide zeigen im Gegensatz zu den Chlorophyllen keine sichtbare Fluoreszenz. Hier ist der Vorgang, bei dem ein Elektron durch Absorption eines Photons auf ein höheres Energieniveau gehoben wird, von welchem es dann unter Abgabe von Wärme- und Strahlungsenergie (Fluoreszenz) in den Grundzustand zurückkehrt, nicht meßbar. Wahrscheinlich ist, daß der Energieübertragungsvorgang bei den Carotinoiden in einer wesentlich kürzeren Zeitspanne abläuft, als dies bei den fluoreszierenden Chlorophyllen der Fall ist. Die kurze Anregungszeit reicht dennoch aus, um die Energieübertragung von Molekül zu Molekül zu gewährleisten.

1.3 Chemosystematik der Carotinoide

Die Möglichkeiten einer Modifikation des chemischen Grundgerüsts der Carotinoide sind vielfältig. Dazu gehören Veränderungen der Kohlenstoffkette und Reduktion von Doppelbindungen, sowie die Einführung von sauerstoffhaltigen funktionellen Endgruppen (Xanthophylle) und Epoxidierung.



5,8-Epoxide



5,6-Epoxide

Eine umfassende Chemosystematik der Carotinoide in Algen gibt LIAAEN-JENSEN (1977).

Die hohe Diversität der Carotinoide in den unterschiedlichen Algenklassen, verglichen mit Landpflanzen, war die Grundlage für die Idee, zusätzlich zu morphologischen und physiologischen Unterscheidungsmerkmalen, Carotinoide als chemosystematische Marker für die verschiedenen Algenklassen heranzuzie-

hen. Insgesamt wurden bis 1977 60 verschiedene Carotinoide in Algen nachgewiesen und strukturell aufgeklärt. Später wurde diese grundlegende Zusammenfassung durch Spezialbefunde ergänzt.

Tabelle 1 zeigt die wichtigsten Carotinoide für die in der Kieler Bucht relevanten Algenklassen. Für die Untersuchung des Eintrags planktischer und benthischer Algen in das Sediment wäre es wünschenswert, auf spezifische Marker für jede einzelne Algengruppe zurückgreifen zu können. Der untenstehenden Zusammenstellung ist jedoch zu entnehmen, daß die meisten Pigmente in mehreren Algengruppen gefunden werden.

Tabelle 1:
Carotinoidmuster relevanter Algenklassen aus der Kieler Bucht. CYP=Cyanophyceen, RHP=Rhodophyceen, PHP=Phaeophyceen, CHLP=Chlorophyceen, DIA=Diatomeen, DIN=Dinoflagellaten, CHRP=Chrysophyceen.

Pigment	CYP	RHP	PHP	CHLP	DIA	DIN	CHRP
Fucoxanthin			+		+		+
Lutein		+		+			
Peridinin						+	
Zeaxanthin	+			+			+
Violaxanthin			+	+			
β -Carotin	+	+	+	+	+	+	+
Neoxanthin				+			
Echinenon	+						
Diatoxanthin			+		+		

So ist z. B. Lutein, das als Marker verwendete Hauptcarotinoid von Rotalgen, auch in Grünalgen und höheren Pflanzen enthalten, zu denen das Seegrass Zostera marina zählt. Für die Untersuchung von Markern ist es daher wichtig, saisonale und regionale Aspekte mit in Betracht zu ziehen. Chlorophyceen kommen in der Kieler Bucht nur als benthische Formen vor. Ihr Auftreten ist demnach räumlich auf den schmalen oberen Littoralbereich, und zeitlich auf die

Frühjahrs- bzw. Frühsommermonate (März bis Juli) begrenzt. Quantitativ spielen sie für den Eintrag in die Sedimente in der Kieler Bucht keine Rolle. Das bedeutet, daß der Marker Lutein hier als spezifisch für Rotalgen und Seegräser angesehen werden kann, wobei der Bestand an Seegraswiesen auf etwa 1% der vorhandenen Algenbiomasse geschätzt wird (GERLACH 1986). Auch andere Algengruppen, wie Cryptophyceen und Haptophyceen, spielen in der Kieler Bucht keine Rolle. Cyanophyceen und Chrysophyceen sind saisonal begrenzt vorhanden und bilden, nach neueren Untersuchungen, vor allem im Sommer Blüten (JOCHEM, pers. Mittlg.).

Unter Berücksichtigung solcher saisonalen und regionalen Aspekte kann ein "Carotinoid-Markerkonzept" entwickelt werden, das es ermöglicht, den Eintrag benthischer und planktischer Primärproduzenten in das Sediment der Kieler Bucht getrennt zu verfolgen. Dieses für die Kieler Bucht entwickelte Konzept wird im Folgenden dargestellt. Es basiert auf den vorhandenen Literatur-Daten bezüglich der Pigmentverteilung innerhalb einzelner Algenklassen. Wichtig für diese Beurteilung waren die Aspekte:

- Spezifität und quantitative Bedeutung des Markers unter den in der Kieler Bucht herrschenden Verhältnissen
- Stabilität des Markers in der Wassersäule und im Sediment
- Probleme der Analytik.

Carotinoide sind chemisch labile Stoffe. Ihre Haltbarkeit wird entscheidend beeinträchtigt durch die abiotischen Faktoren

- Sauerstoff
- hohe Temperaturen
- Licht

In Sedimenten von Süßwasserseen und im Meer werden Carotinoide bei niedrigen Temperaturen, im Dunkeln und aufgrund des zumeist geringen Sauerstoffgehalts im Sediment weitgehend konserviert. Die Untersuchungen des Abbaus von Carotinoiden durch Tiere und Bakterien in Sediment und Wassersäule stehen dagegen noch in den Anfängen.

In geochemischen Untersuchungen wurde immer wieder auf die Stabilität der sauerstofffreien Carotine im Gegensatz zu den Xanthophyllen hingewiesen (MAXWELL & WATTS 1977, GOODWIN 1980). Eine Erklärung ist in der hohen chemischen Reaktivität der funktionellen Gruppen der Xanthophylle zu sehen, wohingegen Carotin eine chemisch inerte Struktur aufweist.

Im Folgenden werden die Carotinoide, die in der vorliegenden Arbeit als Marker untersucht werden, einzeln behandelt:

β-Carotin

β-Carotin ist in allen Pflanzen enthalten und wurde deshalb als unspezifischer Marker eingestuft. Die Konzentrationen von β-Carotin in marinen Algen sind niedriger als in Landpflanzen und liegen bei etwa 0.1 mg g^{-1} Algentrockengewicht (GOODWIN 1980). Der Gehalt dieses Pigmentes in der Oberflächenschicht eines marinen Sedimentes ist dementsprechend gering.

β-Carotin ist unter günstigen Bedingungen stabil gegenüber chemischen Abbauprozessen im Sediment. Die Konzentrationsänderung dieses Markers in einem anoxischen und biologisch ungestörten Sedimentprofil spiegelt deshalb die Verteilung der organischen Substanz innerhalb dieses Sedimentes wider. Im Vergleich mit β-Carotin läßt sich die Stabilität anderer Pigmente z.B. in einem Sedimentprofil beurteilen. β-Carotin ist ein wichtiger Marker, insbesondere für geochemische Untersuchungen geologisch alter Sedimente.

Eine Trennung der apolaren Carotine von den polareren Xanthophyllen mittels chromatographischer Verfahren ist einfach zu erzielen, jedoch lassen sich die einzelnen Carotine (β -Carotin, α -Carotin und β - ϵ -Carotin) nur mit speziellen Methoden getrennt erfassen.

Fucoxanthin

Fucoxanthin ist in der Kieler Bucht spezifisch für Diatomeen. Daneben enthalten benthische Braunalgen vergleichsweise geringere Konzentrationen dieses Pigmentes (5.4mg g⁻¹TG Diatomeen, 3.0mg g⁻¹TG Braunalgen; nach GOODWIN 1980). Darüber hinaus ist die Produktionsleistung der Braunalgen im Verhältnis zur Biomasse (P/B) wesentlich geringer (P/B = 1), als die der Phytoplankter (P/B = 20) (SMITH 1981). Fucoxanthin wurde deshalb als Phytoplanktonmarker angesehen, der überwiegend aus Diatomeen stammt.

Dinoflagellaten enthalten nach GOODWIN (1980) kein Fucoxanthin. So konnte dieses Pigment auch in Dinoflagellatenkulturen aus der Kieler Bucht nicht nachgewiesen werden (MASKE, pers. Mittlg.)

Die hohe Konzentration dieses Pigmentes in den Diatomeen läßt erwarten, daß Fucoxanthin in gut isolierbarer Menge im Sediment gefunden werden kann.

Der Marker Fucoxanthin mit seinen reaktiven funktionellen Gruppen ist relativ unbeständig gegenüber den chemischen Abbauprozessen in der Wassersäule und im Sediment. Verschiedene Abbauprodukte wie Isofucoxanthinol sind aus neueren Arbeiten bekannt (REPETA & GAGOSIAN 1984).

Diatoxanthin

Diatoxanthin ist ein spezifisches Diatomeen-Pigment, das jedoch in den Algen verglichen mit Fucoxanthin in nur geringer Konzentration vorliegt. So beträgt der Diatoxanthin-Gehalt einer frischen Diatomeenkultur nur etwa 10% der Fucoxanthin-Konzentration (KLEIN, pers. Mittlg.).

Diatoxanthin und das Monoepoxid Diadinoxanthin bilden ein Redoxpaar, welches die Pflanzenzelle durch Absorption überschüssiger Photonenenergie vor photooxidativer Zerstörung bewahrt (AITZETMÜLLER et al. 1968).

Über die geochemische Haltbarkeit von Diatoxanthin liegen keine Untersuchungen vor. Da der Abbau von Carotinoiden im Sediment jedoch häufig mit einer Epoxidbildung beginnt, ist die Haltbarkeit dieser nicht-epoxidischen Form als eher kurz einzuschätzen. In geologisch alten Sedimenten konnte Diatoxanthin bisher nicht nachgewiesen werden.

Peridinin

Peridinin ist ein spezifisches Pigment der Dinoflagellaten. Es kommt jedoch auch in Kulturen nur in relativ geringen Konzentrationen vor (0.5 mg g^{-1} Algentrockengewicht, GOODWIN 1980).

Ein weiteres Problem liegt darin, daß die Peridinin enthaltenden Ceratien, die wichtigsten blütenbildenden Dinoflagellaten der Kieler Bucht, ihren Zellulosepanzer schon in der Wassersäule verlieren (NOJI et al. 1986). Dieser Verlust könnte im oxidativen und lichtinduzierten Abbau von Peridinin bereits in der Wassersäule resultieren.

Lutein

Lutein kann in der Kieler Bucht als Rotalgenmarker verwendet werden. Aufgrund seiner relativ einfachen Struktur mit zwei terminanten Hydroxygruppen als einzigen reaktiven Gruppen ist seine Stabilität gegenüber chemischen und mikrobiellen Abbauvorgängen im Sediment vermutlich ähnlich hoch, wie die des stabilen Markers β -Carotin.

Zeaxanthin

Zeaxanthin läßt sich in der Kieler Bucht als Marker für Chrysophyceen-Plankton, vor allem Distephanus, verwenden. Dieses Pigment erwies sich im Vergleich mit β -Carotin als geochemisch geringfügig instabiler. WATTS & MAXWELL (1977) fanden eine deutliche Abnahme der Zeaxanthin-Konzentration in einem langen Sedimentkern (Deep-Sea Drilling Project) über einen Zeitraum von 340.000 Jahren. Gleichwohl war Zeaxanthin deutlich stabiler als z. B. Fucoxanthin oder Diatoxanthin, Pigmente, die in geologisch alten Sedimenten nicht mehr nachgewiesen werden können.

2. Material und Methoden

2.1. Stationen in der Kieler Bucht

Für die in situ-Untersuchung der Makrophyten-Deposition im Sediment der Kieler Bucht wurden vier Feldstationen ausgewählt. An diesen Stationen wurden zu den gleichen Terminen auch von anderen Arbeitsgruppen Untersuchungen vor allem des Planktons und der Biologie des Sedimentes durchgeführt. Die genauen Positionsdaten der Feldstationen sind auf der Sediment-Tiefenkarte (vgl. Abb. 3; nach BABENERD & GERLACH 1987) vermerkt. Die Stationen 1, 2, und 3 liegen auf dem Profil Gabelsfach West. Die Stationstiefen wurden so gewählt, daß jeweils ein anderer Sedimenttyp erfaßt werden konnte:

Gabelsfach West	12m-Station, Sand	54°32.0'N;	10°18.5' E
	17m-Station, Feinsand	54°32.7'N;	10°16.6' E
	19m-Station, Schlick	54°33.4'N;	10°13.94' E
Boknis Eck	28m-Station, Schlick	54°33.3'N;	10° 5.7' E

Die vierte Station lag in 28m Tiefe vor Boknis Eck im "Hausgartengebiet" des ehemaligen Sonderforschungsbereich 95. Diese Station repräsentiert annähernd die maximale Wassertiefe der Kieler Bucht. In dieser Senke sammelt sich organisches Material von mindestens zwei Seiten: vom Hang bei Boknis Eck, der sehr steil bis in diese Tiefe hin abfällt und aus Richtung der 6m bis 12m aufragenden Bänke Gabelsfach und Stoller Grund.

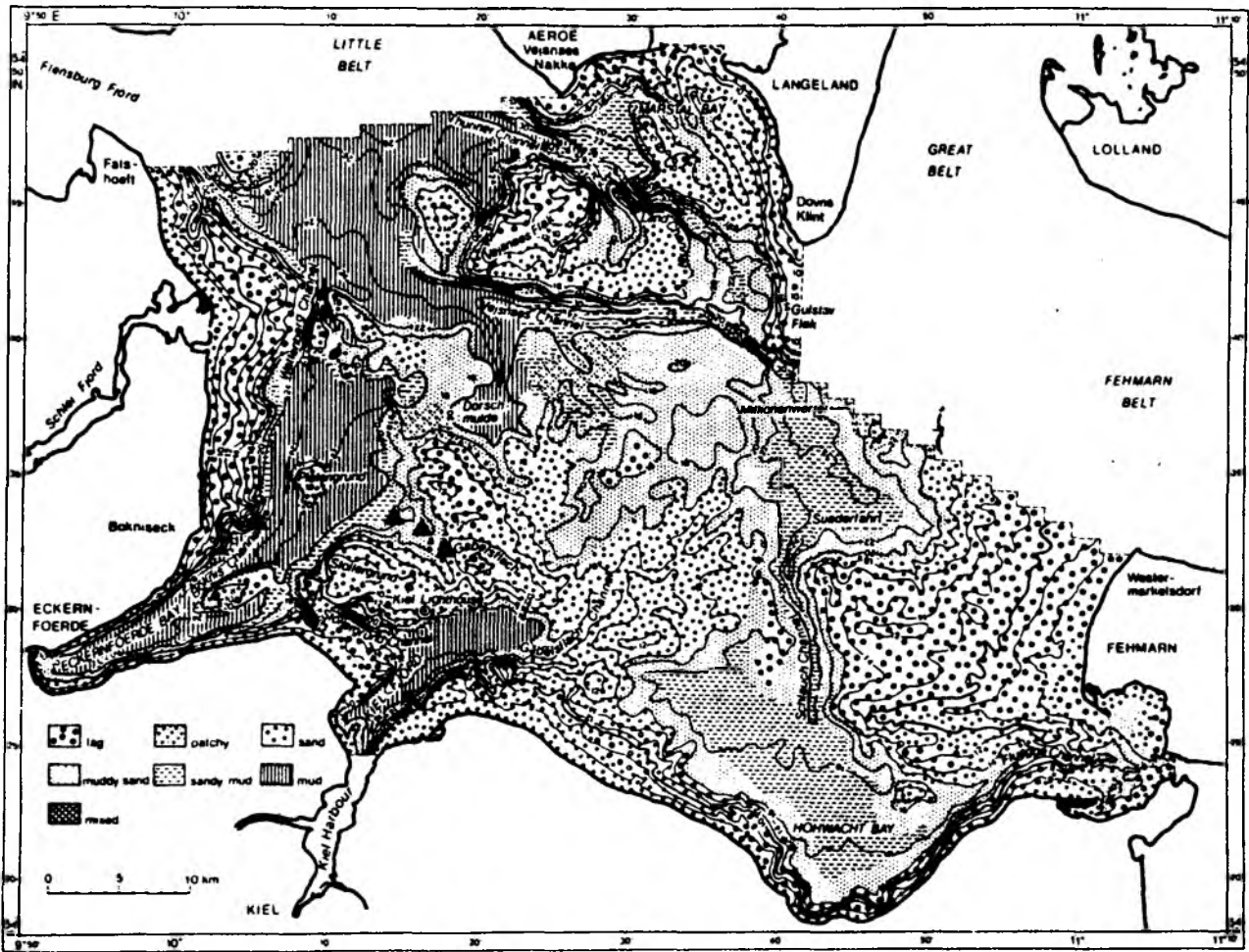


Abb. 3:
 Sedimenttiefenkarte der Kieler Bucht nach BABENERD & GERLACH (1987). Durch markiert ▲ sind die vier Untersuchungsstationen auf dem Gabelsflach (12m, 17m und 19m) und vor Boknis Eck (28m).

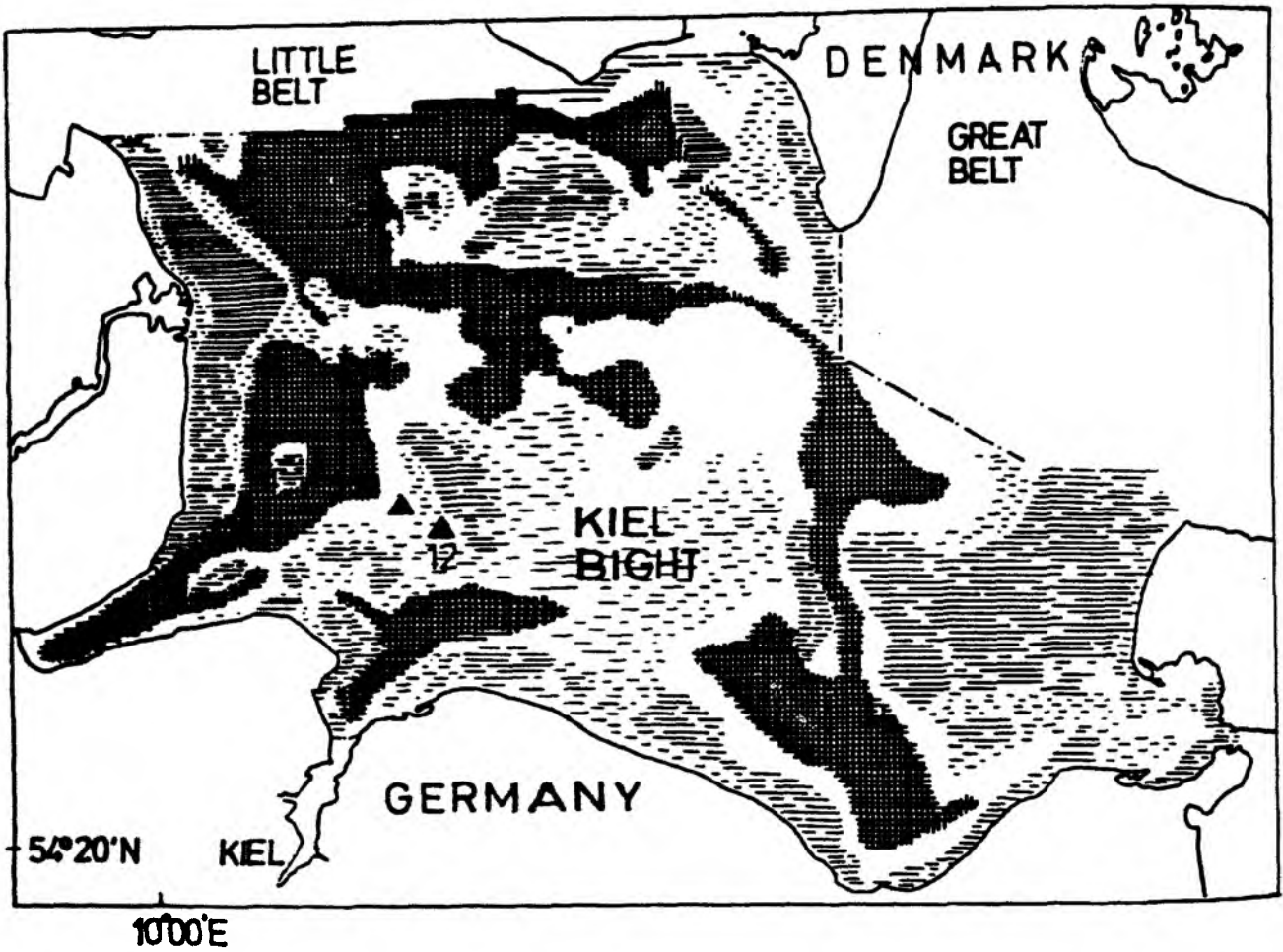




Abb. 4:
 Substratflächenkarte der Kieler Bucht nach ABELE & SCHRAMM
 (1988, in press).

 Durch Makrophyten (benthische Algen und Seegras)
 bewachsene Flächen (Restsedimente und Sandsedi-
 mente)

 Flächen ohne Makrophytenbewuchs (Schlick- und
 Sandschlicksedimente unterhalb 16m Wassertiefe)

2.2. Probennahme

Für die in situ-Untersuchungen der Sedimente aus der Kieler Bucht wurden in der Zeit vom 7.5.1986 bis zum 30.3.1987 auf 22 Schiffsausfahrten Proben genommen.

An der 17m- und der 28m-Station wurde das Sediment mit einem Reineck-Kastengreifer gewonnen. Aus dem Kasten wurden mit Stechröhren (\varnothing : 6cm) Sedimentkerne entnommen. Der oberste Zentimeter wurde abgeschnitten, in ein 25ml Glasgefäß überführt und bis zur Extraktion bei -18°C tiefgefroren. An der 12m- und an der 19m-Station wurden die Proben aus einem Van Veen-Backengreifer entnommen. Dazu wurden mit kurzen, etwa 8cm langen Plexiglasrohren von 6cm Innendurchmesser, kurze Sedimentkerne genommen. Von diesen Kernen wurde der oberste Zentimeter abgeschnitten und bis zur Extraktion ebenfalls bei -18°C tiefgefroren.

Der Sedimentoberflächenfilm aus frisch sedimentiertem Material geht bei einer Probennahme mit dem Backengreifer zum größten Teil verloren. Das bedeutet, daß die Proben aus 12m- und vor allem von der 19m-Station nur bedingt mit den Proben der beiden anderen Stationen vergleichbar sind, bei denen durch den Reineck-Kastengreifer eine schonendere Behandlung der Oberflächenschicht erreicht wurde.

2.3. Pigmentextraktion aus den Sedimentproben

Das feuchte Sediment wurde in einem 100ml Erlenmeyerkolben eine Stunde lang mit dem Extraktionsgemisch (Aceton : Methanol 3:1) gerührt.

Anschließend wurden die Proben filtriert (Papierfilter) und das Sediment auf dem Filter so lange mit Extraktionsgemisch gespült, bis der Extrakt farblos war. Zur Bestimmung des

Trockengewichts wurden die Sedimentproben nach der Extraktion 2 Tage bei 60°C getrocknet und gewogen.

Die organischen Lösungsmittel wurden im Rotationsverdampfer aus dem Rohextrakt entfernt. Aus dem wässrigen Rückstand wurden die Pigmente durch dreimaliges Ausschütteln mit n-Hexan extrahiert. Durch die n-Hexan-Extraktion werden die Pigmente von polaren Substanzen aus dem Sediment getrennt (Löslichkeit Wasser in n-Hexan = 0.01%). Anschließend wurden die drei Hexanextrakte vereinigt und das organische Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und unter Stickstoff entfernt.

Die extrahierten Pigmente wurden in ein definiertes Volumen Aceton von 1-3ml aufgenommen und bis zur Analyse bei -18°C im Dunkeln und unter Stickstoff aufbewahrt. Die Extraktion erfolgte im Eisbad und im Dunkeln, um eine thermische oder lichtbedingte Zerstörung der gelösten Pigmente zu verhindern.

2.4. Pigment-Trennverfahren

2.4.1. Dünnschichtchromatographie (DC)

Eine Trennung von Pigmenten aus pflanzlichen Geweben wurde bisher mit dünn- (DC) und säulenchromatographischen Verfahren erreicht (JEFFREY 1968, 1974, HAGER & MEYER-BERTENRATH 1966, 1967; ZÜLLIG 1982). HALLEGRAEFF & JEFFREY (1985) veröffentlichten ein Verfahren, bei dem mit Celluloseplatten gute Trennungen der Chlorophyll-a-Abbauprodukte Pheophytin und Pheophorbid aus marinem Phytoplankton erzielt wurden.

In der vorliegenden Arbeit wurden dünn- (DC) und säulenchromatographische Verfahren zur Vortrennung von Sedimentextrakten und zur Trennung von Carotinoid-Isomeren eingesetzt.

Das Prinzip chromatographischer Verfahren beruht auf der Verteilung der zu trennenden Moleküle zwischen einer stationären Phase (Kieselgel, Zucker usw.) und einer mobilen Phase, einem Gemisch verschiedener organischer und anorganischer Lösungsmittel. Die Trennung beruht auf dem Verteilungsgleichgewicht zwischen der Adsorption der Pigmentmoleküle an der festen und der Löslichkeit in der mobilen Phase.

Im Folgenden werden zwei verschiedene DC Systeme beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit benutzt wurden:

DC-System I

Merck DC-Alufolien

"Kieselgel 60 ohne Fluoreszenzindikator"

Schichtdicke 0.2mm

Art. 5553 Merck, Darmstadt

Flüssige Phase: 20-40% Aceton in Hexan

DC-System II

Festphase: Alkali Platten nach BJØRNLAND & AGUILAR-MARTINEZ (1976). Die Platten wurden aus den aufgelisteten Chemikalien im Labor hergestellt. Sie dienen zur präparativen Abtrennung der sauren Chlorophylle, die auf diesen Platten ausgefällt und beim Lauf zurückgehalten werden. Alkalilabile Carotinoide wie Fucoxanthin und Peridinin können jedoch ohne Schädigung getrennt werden.

Dieses System wurde zur Trennung der Carotinoidisomere Lutein und Zeaxanthin benutzt, die auf "reversed-phase"-Säulen nicht getrennt werden können.

Zusammensetzung der festen Phase :

Kieselgel G	Merck 7731	14g
Kieselgur	Merck 8119	16g
Ca(OH) ₂	Riedel de Haen 12038	9g
MgO ₂	Baker 1123	9g

Die aufgelisteten Substanzen wurden mit 105ml Aqua dest. verrührt und dann auf fettfreie Glasplatten aufgetragen. Die Schichtdicke betrug 0.3mm.

Anschließend wurden die Platten 15 Minuten an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet und weitere 8 Stunden bei 120°C im Trockenschrank aktiviert.

Flüssige Phase für das DC-System II:

Petroleumbenzin (Sdp.: 60°-80°C) : Aceton : Methanol
im Mischungsverhältnis 55 : 42 : 3 Vol.%

Die auf den Dünnschichtplatten vorgetrennten Pigmente können mit einem Spatel von der Glasplatte oder der Alufolie abgelöst und quantitativ in peroxidfreien Ether oder Aceton überführt werden. Die Wiederfundraten lagen bei diesem Verfahren zwischen 70 und 90% für die verschiedenen Pigmentstandards.

2.4.2. Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie (HPLC)

Bei der Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie (HPLC) werden organische Lösungsmittel unter hohem Druck (bis zu 300bar) durch eine Stahlsäule gepumpt, die mit der festen Phase gefüllt ist. Als feste Phasen werden meist modifizierte Kieselgelpartikel sehr geringer Korngröße und daher großer chromatographisch wirksamer Oberfläche verwendet. Durch die Kombination von hohem Druck und großer Oberfläche der festen Phase wird erreicht, daß ein Substanzgemisch auf der relativ kurzen Strecke von 25cm Säulenlänge viele aufeinander folgende Verteilungsschritte durchläuft. Das Resultat ist eine

wesentlich schärfere Trennung, als sie mit dünn-schichtchromatographischen Verfahren erreichbar wäre.

In der Literatur werden im wesentlichen zwei Verfahren der HPLC-Trennung von Pigmenten beschrieben. Zum einen die Trennung auf "normal-phase"-Säulen mit Gradientenelution von Aceton in Hexan (HAJIBRAHIM et al. 1978, BOON et al. 1981, RIDOUT et al. 1984). Bessere und schnellere Trennungen werden auf "reversed-phase"-Säulen mit verschiedenen Lösungsmittelgradienten erzielt (LIEBEZEIT 1980, BRAUMANN & GRIMME 1981, MANTOURA & LLEWELLYN 1983). In der vorliegenden Arbeit wurde das Verfahren nach MANTOURA & LLEWELLYN (1983) übernommen und in modifizierter Form für die Trennung der Sedimentextrakte angewendet.

HPLC-Methode I:

Säule: RP-C 18, Spherisorb ODS II, 5µm, 250mm x 4,6mm
Lösungsmittel A 30% H₂O in MeOH
Lösungsmittel B 100% MeOH
Gradient: 20% B nach 100% B in 15 Minuten
100% B (isokratisch) 15 Minuten
Flußrate: 1.6 ml min⁻¹
Druck: maximal 3800psi (266bar)

Das von MANTOURA & LLEWELLYN (1983) zur besseren Trennung der sauren Chlorophylle eingeführte Ionenpaarreagenz (Tetrabutylamoniumacetat) zeigte keinen Einfluß auf die Trennung der Carotinoide und wurde deshalb nicht verwendet. Das verwendete HPLC-System setzte sich aus den folgenden Einzelgeräten zusammen:

Hochdruckpumpen: Constametric I und Constametric III

Fa. LDC, Milton Roy

Gradientenmischer und Mischzelle (Vol. 8µl), Milton Roy

Probenaufgabeventil Rheodyne 7125 mit 100µl Probenvolumen

Detektoren:

Schoeffel FS 970-Fluorometer

Anregungswellenlänge 390nm, Corning 7-51 primary filter,

Emissionswellenlänge 580nm, cut-off filter

Schoeffel Spectroflow 757-Photometer, Meßwellenlänge 440nm

Shimadzu UV-160-UV-Vis Spektralphotometer

Meßwellenlängen: 475nm, 436nm

Spektren: 350nm - 700nm

Servogor-Zweikanalschreiber zur parallelen Registrierung von Fluoreszenz und Absorption.

Einkanalintegrator CR-3A, Fa. Shimadzu, zur Auswertung der photometrischen Messung. Für die Berechnungen wurden die Peakhöhen zu Grunde gelegt.

Das verwendete Gradientensystem wurde von MANTOURA & LLEWELLYN (1983) vor allem zur Trennung von Pigmenten in Planktonfilterproben verwendet. Solche Proben enthalten wenige spezifische Carotinoide sowie die Chlorophylle und deren Abbauprodukte. Die in Abb. 5 und 6 wiedergegebenen Chromatogramme zeigen, daß Extrakte aus Makroalgen ebenfalls problemlos getrennt werden konnten. Die Trennung von Sedi-mentextrakten, die eine große Fülle von Pigmenten und Abbauprodukten enthalten können, ist jedoch problematisch.

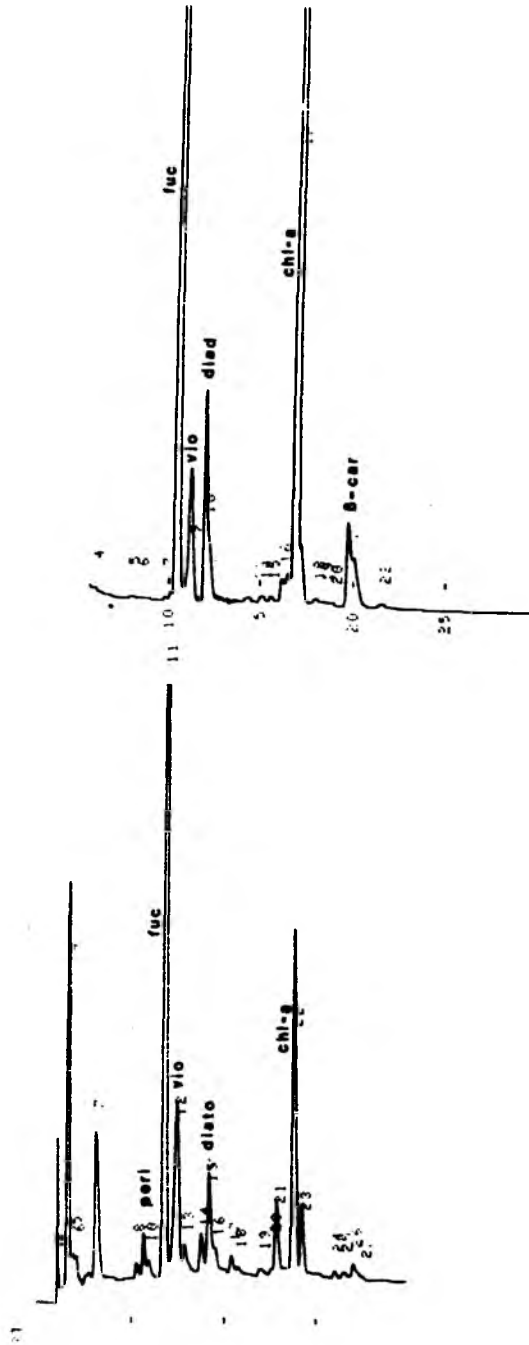


Abb. 5:
 Chromatographische Trennung eines Braunalgen-Extraktes (*Fucus vesiculosus*) (oben) und eines Sedimentextraktes (12m-Sand-Station) vom Oktober 1986 (unten). Chromatographische Bedingungen: Lösungsmittel A: 30% Wasser, 70% MeOH. Lösungsmittel B: 20% Aceton, 80% MeOH. 15 Min.: 0%B--> 100%B, 10 Min.: 100% B (isokratisch); Flußrate: 1.6ml / Min. fuc: Fucoxanthin, vio: Violaxanthin, diad: Diadinoxanthin, diato: Diatoxanthin, peri: Peridinin, chl-a: Chlorophyll-a

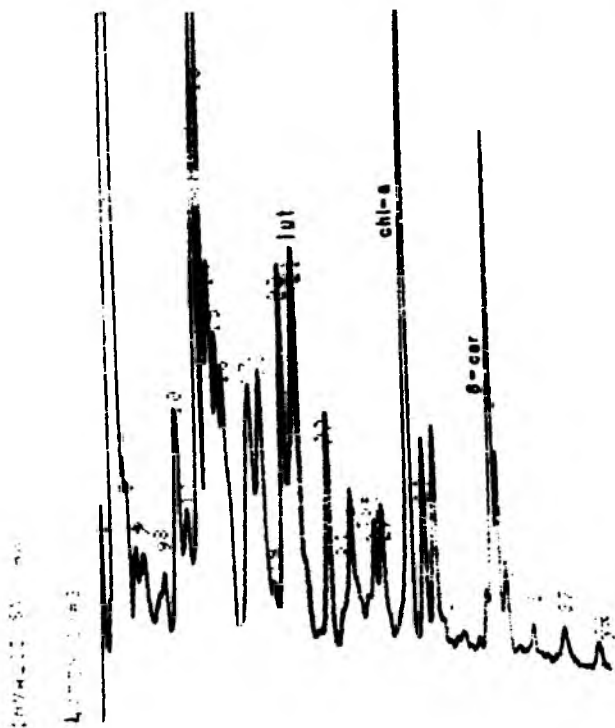
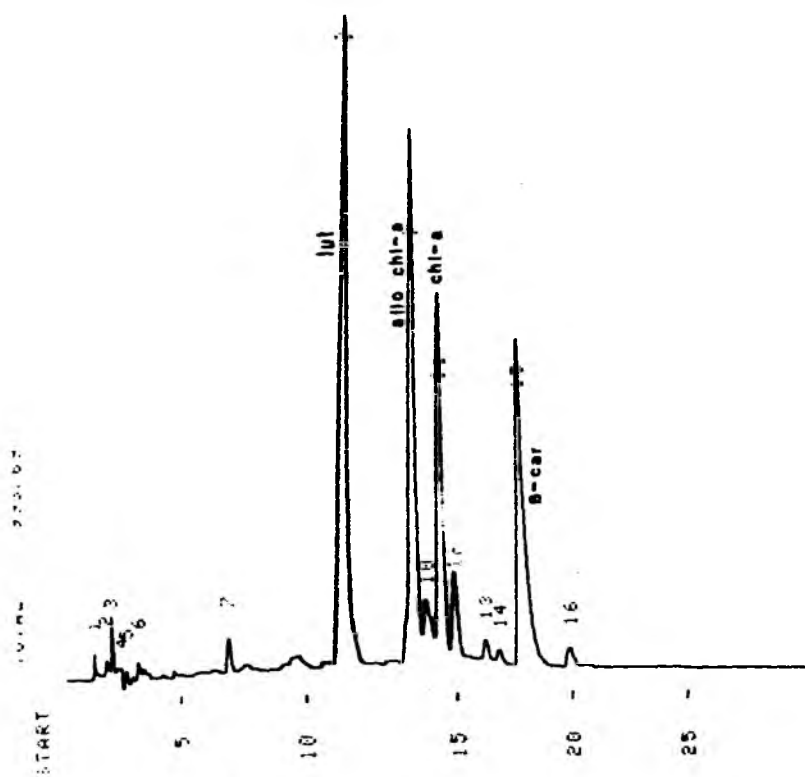


Abb. 6: Chromatographische Trennung eines Rotalgen-Extraktes (oben) und eines Sedimentextraktes (28m Schlick-Station) vom Oktober 1986 (unten).

Chromatographische Bedingungen: wie Abb. 5.
 fuc: Fucoxanthin, vio: Violaxanthin, diad: Diadinoxanthin,
 diato: Diatoxanthin, peri: Peridinin, lut: Lutein, chl-a:
 Chlorophyll-a, chl-b: Chlorophyll-b

Als Derivate der Carotinoide können vor allem deren cis-Isomere (z.B. cis-Lutein) auftreten, die mit den Carotinoiden gemeinsam eluieren und zu "Schultern" an den entsprechenden Peaks führen.

Der β -Carotin-Peak enthält häufig die beiden Formen β - β - und β - ξ -Carotin, die auf "reversed-phase"-Säulen nicht getrennt werden können und deshalb einen breiten Peak bilden. Auf die Trennung der Isomere Lutein und Zeaxanthin, die ebenfalls auf diesen Säulen nicht zu erreichen ist, soll später eingegangen werden.

Die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten ist bei diesem HPLC-Verfahren nicht vergleichbar mit gaschromatographischen Trennmethoden. Neuere Techniken, wie die in der Entwicklung befindlichen "critical-phase" Säulen, die Kohlendioxid als feste Phase enthalten, werden in Zukunft bessere Trennleistungen ermöglichen.

Um eine sichere Identifizierung der wichtigsten Pigmente zu erreichen, wurden Sedimentextrakte aus der Kieler Bucht im Institut für Organische Chemie an der Universität Trondheim in Norwegen, auf zwei weiteren HPLC-Systemen getrennt. Die fraglichen Substanzen wurden auf allen drei Systemen mit authentischen Standards identifiziert und quantifiziert.

HPLC-Methode II

Säule:	Spherisorb 5-CN	(200mm x 4.5mm)
Lösungsmittel:	76 % Hexan	
	17 % Isopropylacetat	
	7 % Aceton	
	0.1% MeOH	
Flußrate:	1.5ml min ⁻¹	

HPLC-Methode III

Säule: Spherisorb Si (500mm x 4.5mm)

Lösungsmittel und Flußrate: wie Methode II

2.5. Identifizierung und Quantifizierung der Pigmente

Zur Identifizierung der untersuchten Pigmente wurden authentische Standards verwendet. Standards für die Carotinoide α -Carotin, β -Carotin, Echinenon, Fucoxanthin, Lutein und Zeaxanthin wurden freundlicherweise vom Schweizer Forschungslabor der Firma Hoffmann LaRoche, Basel, zur Verfügung gestellt.

Für die Chlorophylle-a und b wurden kommerzielle Standards der Firma Sigma benutzt, aus denen durch Ansäuern die entsprechenden Pheophytin-Komponenten hergestellt werden konnten. Chlorophyll-c wurde aus der Braunalge Fucus vesiculosus isoliert. Pigmente, für die keine Standards zur Verfügung standen, konnten anhand ihrer Spektren im sichtbaren Bereich identifiziert werden.

Die Quantifizierung einiger Pigmente erfolgte mit Standardlösungen. Sedimentextrakte, welche die Isomere Lutein und Zeaxanthin enthielten, wurden vor der Messung dünnschichtchromatographisch mit dem DC-System II vorgetrennt. Dazu wurden die Extrakte der Parallelproben vereinigt und der Gesamtextrakt dünnschichtchromatographisch getrennt. Die einzelnen Carotinoidbanden wurden nach erfolgter Trennung quantitativ in Aceton-Methanol-Extraktionsmittel oder in peroxidfreiem Ether gelöst und die Konzentrationen der beiden Pigmentfraktionen mit der HPLC-Methode I gemessen.

Zur Quantifizierung von Pigmenten, für die keine Standards zur Verfügung standen, wurden deren Spektren im sichtbaren Bereich verwendet. Dazu wurden die auf den Dünnschichtplatten getrennten Pigmente in peroxidfreiem Ether gelöst und das Spektrum von 380 bis 700nm mit einem Spektralphotometer aufgenommen.

Aus der maximalen Extinktion innerhalb des gemessenen Spektrums kann die Konzentration eines Pigmentes im Etherextrakt nach folgender Formel berechnet:

$$\text{mg Carotinoid/Extrakt} = \frac{10 \times V \times A}{E^{1\%} \times L}$$

V = Volumen der Probe

L = Lichtweg

$E^{1\%}$ = Extinktionskoeffizient einer 1%igen Lösung der Substanz bei 1cm Lichtweg

$$A = \frac{\text{max. Extinktion} \times \text{Schreiberbreite}}{100}$$

Die Wiederfundraten bei dieser Vortrennung lagen aufgrund der verschiedenen technisch notwendigen Einzelschritte nur zwischen 50% und 80%. Deshalb wurde das Verhältnis aus der Messung der beiden Einzelkomponenten auf den Gesamtpeak Σ Lutein + Zeaxanthin in der Originalmessung umgerechnet und auf diese Weise die tatsächliche Konzentration der beiden Pigmente ermittelt.

Tabelle 2:

Absorptionsspektren der Chlorophylle und einige Chlorophyll-Abbauprodukte. Angegeben sind zunächst Literatur-Werte (MANTOURA & LLEMELLYN 1983) und darunter die eigenen Messungen.

	Chl-a	Chl-b	Chl-c	Pheophytin-a	Chlorophyllide
λ_{max} (nm)	410,430,663	595,642	452,586,634	533,609,667	410,430,663
Lösungsmittel	90% Aceton	Ether	Methanol	Ether	90% Aceton
λ_{max} (nm)	410,430,663	594,652	452		
eigene Messung					
Lösungsmittel	Aceton	Aceton	Aceton		

Identifikation durch Vergleichsmessung mit authentischer Standardsubstanz in folgenden Verfahren:

HPLC I	+	+
HPLC II		
HPLC III		
DC I	+	+
DC II		

Tabelle 3:

Absorptionsspektren der wichtigsten untersuchten Carotinoide. Angegeben sind zunächst Literatur-Werte (MANTOURA & LLEWELLYN 1983) und darunter die eigenen Messungen. Zea: Zeaxanthin, β -Car: β -Carotin, Peri: Peridinin, Fuco: Fucoxanthin, Diato: Diatoxanthin

	Lutein	Zea	β -Car	Peri	Fuco	Diato
λ_{max} (nm)	(418),444,474	445,475	449,475	467	(426),449,(456)	(425),449,(465)
Lösungsmittel	Methanol	Methanol	Ethanol	Methanol	Ethanol	Ethanol
λ_{max} (nm)	(425),448,476	450,481	452		448	
eigene Messungen						
Lösungsmittel	Aceton	Methanol	Aceton		Aceton	

Identifikation durch Vergleichsmessung mit authentischer Standardsubstanz in folgenden Verfahren:

HPLC I	+	+	+		+	
HPLC II	+	+	+	+	+	+
HPLC III	+	+	+	+		
DC I					+	+
DC II	$r_f:0.75$	$r_f:0.45$				

2.6. Abbau von künstlichem Rotalgen-Detritus im Laborexperiment

2.6.1. Versuchsaufbau

Im Experiment wurde der Abbau von Rotalgen-Detritus in einem Sandsediment aus der Kieler Bucht über einen Zeitraum von 10 Wochen untersucht. Für den Versuch wurde das Sediment von der 17m-Station Gabelsflach West verwendet, weil dort zur Zeit des Experimentes im Sommer nur geringe Mengen Detritus im Sediment enthalten sind, und diese Station die größte Dichte tierischer Besiedelung aufweist. Zur Hälterung der Versuchskerne im Labor wurde ein 2000 Liter Aquarium (1m x 2m x 1m) verwendet, dessen Boden etwa 20cm hoch mit Sediment von der Versuchsstation bedeckt war und das mit Seewasser gefüllt war.

Das zur Hälterung der Kerne und zur Herstellung des künstlichen Detritus verwendete Seewasser wurde nach Filtration (Papierfilter) auf die Versuchstemperatur von 10°C gebracht. Ein Kühlaggregat mit angeschlossenem Temperaturfühler hielt die Temperatur konstant.

Für den Wasseraustausch stand ein zweites 2000 Liter Aquarium als Reservoir zur Verfügung, das ebenfalls filtrierte Seewasser von der 17m-Station enthielt. Die beiden Becken waren durch eine Pumpe verbunden, die Wasser aus dem Vorratsbecken in das Versuchsbecken pumpt. Über einen Heber zwischen den Becken wurde der Rückfluß in das Vorratsbecken geleitet und der Wasserspiegel ca. 60cm über dem Sediment konstant gehalten.

Das Sediment wurde zwei Wochen vor Versuchsbeginn in das Aquarium gefüllt, um der Bodenfauna die Möglichkeit zu geben, die natürlichen Verhältnisse wieder herzustellen.

Die Sedimentkerne wurden mit dem Kastengreifer an der 17m-Station genommen. Die verwendeten Plexiglasrohre hatten einen Innendurchmesser von 5cm (Kernoberfläche 19.6cm²) und eine Länge von 10cm. Mit diesen Rohren wurden etwa 6cm lange Sedimentsäulen gewonnen, die mit dem überstehenden Wasser noch am selben Tag in das Versuchsaquarium eingesetzt wurden.

Die Kernrohre steckten etwa 2cm tief in dem umgebenden Bodensediment und waren nach unten und oben offen, so daß ein Austausch zwischen der Sedimentoberfläche und dem Hälterungswasser stattfinden konnte. Ebenso konnten Tiere aus dem umgebenden Bodensediment in die Kerne einwandern.

Die Versuchskerne lieferten definierte Probenflächen bei gleichzeitigem Erhalt der natürlichen Sedimentschichtung. Vor Versuchsbeginn wurden die Kerne einen Tag lang an die im Versuchsaquarium herrschenden Verhältnisse angepaßt.

Der für die Versuche verwendete künstliche Rotalgen-Detritus wurde aus frischem Algenmaterial hergestellt. Die Algen wurden mit filtriertem Seewasser gewaschen, von epiphytisch lebender Makrofauna (Ascidien und Schwämme) befreit und maschinell zerkleinert. Das gehäckselte Material wurde über ein Sieb mit 1000µm Maschenweite gegeben und die Fraktion größer 1000µm verworfen.

Danach alterte das Material 3 Tage in filtriertem Seewasser und im Dunkeln bei 10°C, um die leicht lösliche Fraktionen zu entfernen. Am vierten Tag wurde der künstliche Detritus nochmals gesiebt (Maschenweite 250µm) und mit filtriertem Seewasser gespült. Die Größenfraktion zwischen 250µm und 1000µm wurde für die Abbauversuche verwendet. Der Verlust an organischen Kohlenstoff über 3 Tage "Auslaugzeit" betrug ca. 10% .

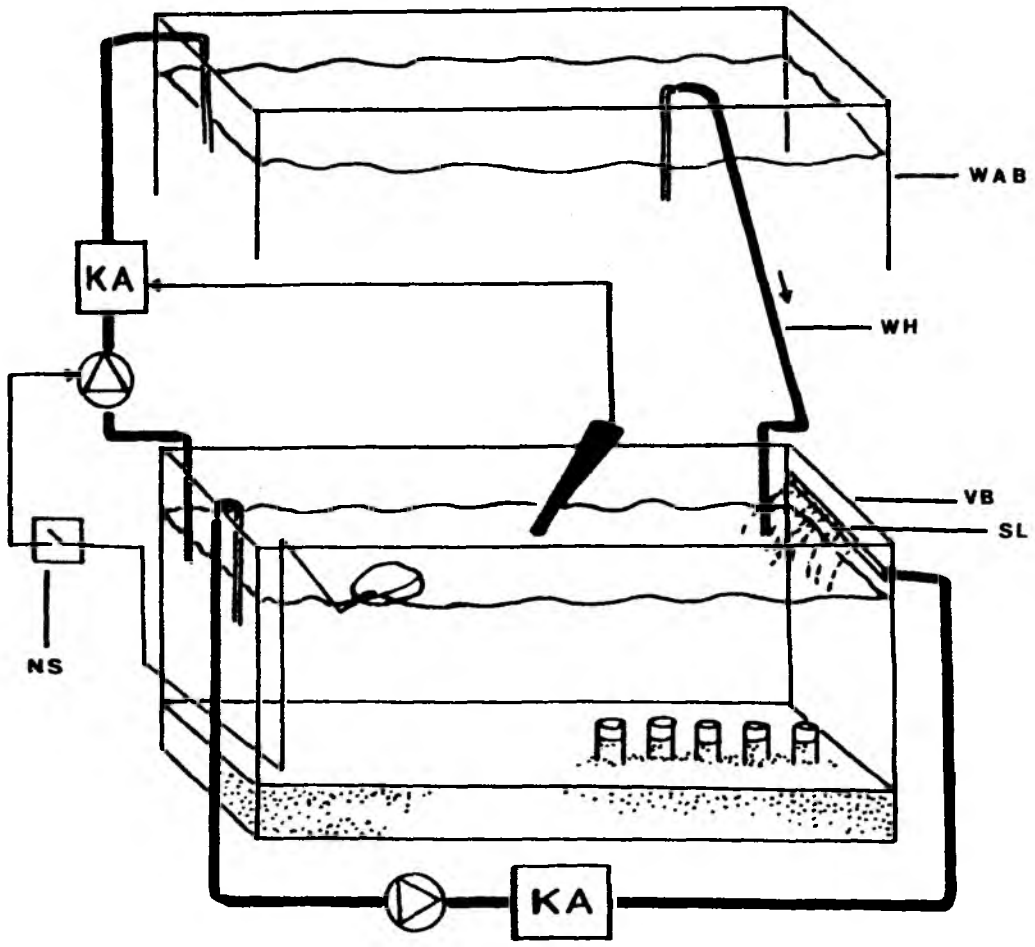




Abb. 7:
 Versuchsaufbau für die Laborexperimente.
 WAB: Wasseraustauschbecken (2000 l), VB: Versuchsbecken (2000 l), WH: Wasserheber, SL: Sprudelleiste, NS: Niveauschalter, KA: Kühlaggregat,  : Pumpe,  Schlauch (Ø=1.5cm)

2.6.2. Abbau unter Einfluß der Bodenfauna

Zu Versuchsbeginn wurden definierte Mengen Algendetritus (= 31mg organischer Kohlenstoff) auf die Oberfläche der Kerne gegeben. Kontrollkerne ohne Zugabe von künstlichem Detritus waren innerhalb des Aquariums durch einen PVC Kasten von den Versuchskernen isoliert. Sie wurden aus einem separaten Reservoir mit filtriertem Seewasser versorgt, um einen Eintrag von organischem Material aus den Versuchskernen zu unterbinden (Versuchsaufbau vgl. Abb. 7).

Die Probennahme erfolgte nach 1, 2, 3, 6 und 10 Wochen Versuchsdauer. Dabei wurden jeweils ein Kontrollkern und drei parallele Versuchskerne entnommen.

Untersucht wurden zwei Schichten des oberen Teils der Sedimentkerne (0-1.5cm und 1.5-3cm Sedimenttiefe). Die jeweils gleichen Tiefen-Horizonte der drei Parallelkerne wurden vereinigt und aus der Mischprobe fünf Unterproben für die Trockengewichtsbestimmung und die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs entnommen.

Die Proben für die Messung des organischen Kohlenstoff-Gehaltes wurden getrocknet und homogenisiert. Die Analyse wurde von Dr. LIEBEZEIT, Geologisch-Paläontologisches Institut der Universität Hamburg, mit einem Infrarot CO₂-Meßgerät (Oil Show Analyser, Fa. Delsi Instr.) nach dem Standardverfahren von ESPITALIE et al. (1977) durchgeführt. Drei weitere Unterproben (Probenvolumen: 5cm³) dienten zur Messung der im Sediment verbliebenen Pigmentmarker mittels HPLC.

Eindeutige Ergebnisse wurden bei diesem Vorversuch nicht gewonnen und sind deshalb auch im Ergebnissteil nicht dargestellt. Offensichtlich war jedoch die Bodenfauna dieses Sandsedimentes in der Lage, innerhalb kürzester Zeit (Stunden bis wenige Tage) große Mengen von aufgetragenem Rotalgen-Detritus zu verwerten.

2.6.3. Abbau in tierfreiem Sediment

Im Vergleich zu dem Vorversuch (2.6.2.) sollte ein in tierfreiem Sediment durchgeführtes Experiment Aufschluß über den Einfluß der Tiere beim Abbau des künstlichen Detritus geben.

Zu diesem Zweck wurde Sediment der 17m-Station über 18 Stunden in flüssigem Stickstoff tiefgefroren. Die anschließende mikroskopische Untersuchung durch Dr. JENSEN (Institut für Meereskunde, Kiel) zeigte, daß weder die Makro- noch die Meiofauna überlebt hatte. Über die Oberfläche der Versuchskerne wurde nach dem Einsetzen in das Versuchsaquarium eine Planktongaze mit einer Maschenweite von $20\mu\text{m}$ gezogen. Auf diese Gaze wurden 5cm^3 tierfreies Sediment vermischt mit 750mg des künstlich hergestellten Detritus aufgebracht. Über den Kern wurde dann eine zweite $20\mu\text{m}$ Planktongaze gezogen. Durch die beiden Gazen wurde das aufgebrachte, tierfreie Sediment-Detritusgemisch vor dem Abbau durch im Bodensediment und in den Kernen lebende Tiere geschützt (vgl. Abb. 8).

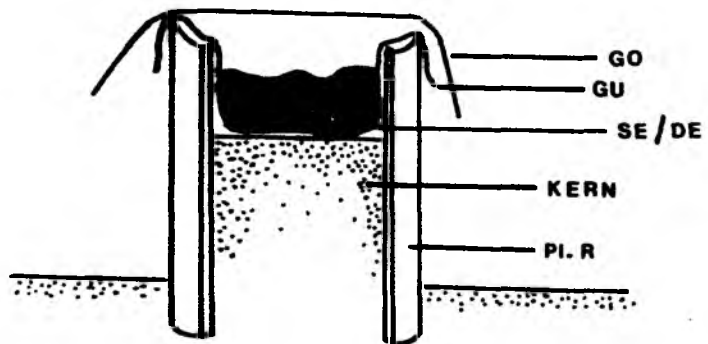


Abb. 8:
Versuchskern aus Experiment II mit tierfreiem Sediment.
GO: obere Gaze, GU: untere Gaze, SE/DE: tierfreies Sediment-Detritus Gemisch (Schichtdicke 0.25cm), Pl.R.: Plexiglasrohr

Auch nach 6 und 10 Wochen Versuchszeit waren keine Nematoden oder andere Vertreter von Meio- und Makrofauna in die durch Gaze geschützten Sedimente eingewandert. Direkt unter der Gaze war im Vergleich zum umgebenden Sediment eine auffallend große Dichte von Nematoden zu beobachten (JENSEN, pers. Mittlg.).

Die Probennahme erfolgte nach 1, 2, 3, 6 und 10 Wochen. Dazu wurden 2 parallele Versuchskerne entnommen, und das gesamte zwischen den Gazen befindliche Sediment-Detritusgemisch jedes einzelnen Versuchskerns auf seinen Gehalt an Pigmenten untersucht. Nach 6 und 10 Wochen wurde jeweils ein zusätzlicher Kern zur Untersuchung auf Meiofauna entnommen.

3. Ergebnisse

3.1. Abbau von künstlichem Rotalgen-Detritus in tierfreiem Sediment

Untersucht wurde der Abbau der Pigmente aus künstlichem Rotalgen-Detritus in einer 0.25cm starken Sediment-Detritus-Schicht zwischen zwei Planktongasen auf der Oberfläche der Versuchskerne. Die Ergebnisse der Messungen von Lutein, Chlorophyll-a und Fucoxanthin (aus epiphytischen Diatomeen) sind in Tabelle 4 und in Abb. 9 wiedergegeben.

Chlorophyll-a zeigte von allen untersuchten Pigmenten die höchste Ausgangskonzentration ($5.9 \mu\text{g g}^{-1}$ Sediment TG), als auch den schnellsten Abbau. Innerhalb der ersten 4 Wochen nahm die Konzentration dieses Pigmentes um 50% ($3.1 \mu\text{g g}^{-1}$ Sediment TG Woche⁻¹) ab. Danach verlief der Abbau des Chlorophylls langsamer und nach 10 Wochen betrug die Konzentration im Sediment noch $1.5 \mu\text{g g}^{-1}$ TG. Das heißt, daß nach Ablauf der vierten Woche insgesamt nur noch $2 \mu\text{g}$ Chlorophyll-a g^{-1} Sediment TG bis zum Ende des Experimentes abgebaut wurden. Dies entspricht einer Abbaurrate von $0.3 \mu\text{g g}^{-1}$ Sediment TG Woche⁻¹ (=2% der Ausgangskonzentration). Der Abbau des Chlorophylls verläuft demnach von der vierten Woche an 10fach langsamer, als direkt nach Aufgabe des künstlichen Detritus auf die Sedimentoberfläche.

Der Chlorophyllabbau in tierfreiem Sediment läßt sich als chemische Reaktion erster Ordnung nach der Gleichung

$$\frac{-d [\text{chl-a}]}{dt} = k_1 [\text{chl-a}]$$

beschreiben. Die berechneten Werte liegen bis auf den Punkt nach zwei Wochen Versuchsdauer auf einer Geraden (Abb. 10).

Der Proportionalitätsfaktor ist dabei die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Reaktion. Die Kinetik erster Ordnung ergibt eine Halbwertszeit von etwa drei Wochen für den Abbau von Chlorophyll-a in tierfreiem Sediment.

Die Carotinoide Lutein und Fucoxanthin zeigten innerhalb der zehnwöchigen Versuchszeit keinen vergleichbaren Konzentrationsrückgang. Während die Lutein-Konzentration überhaupt nicht abnahm, zeigte das Diatomeenpigment Fucoxanthin einen Konzentrationsrückgang um insgesamt 30% über den Versuchszeitraum.

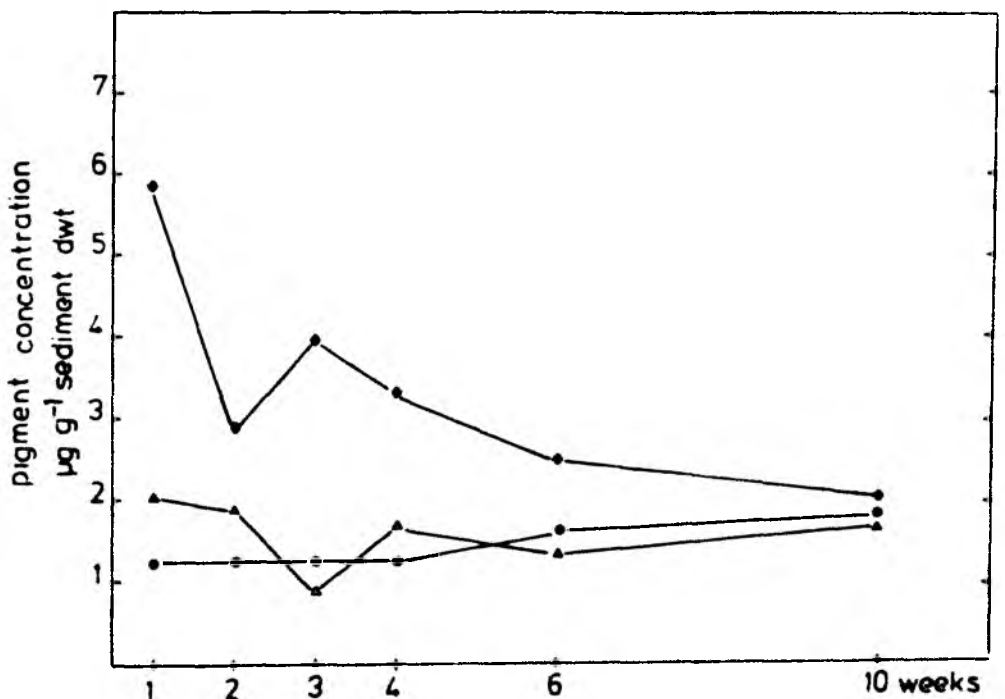


Abb. 9: Änderungen in den Konzentrationen der Pigmente Chlorophyll-a (◆—◆), Lutein (●—●) und Fucoxanthin (Δ—Δ) in tierfreiem Sediment über 10 Wochen Versuchsdauer. Werte in $\mu\text{g g}^{-1}$ TG-Sediment. Versuchszeit Juli bis September 1986.

Tabelle 4:
 Konzentrationsänderungen der untersuchten Pigmente im Laborexperiment. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils zwei Einzelmessungen. Daten in $\mu\text{g g}^{-1}\text{TG Sediment}$. Als "Sollwert" ist der rechnerisch mit dem Rotalgen-Detritus zugegebene Pigmentwert (in $\mu\text{g g}^{-1}\text{TG}$) angegeben.

Versuchswoche	Chl-a	Lutein	Fucoxanthin
	$\mu\text{g g}^{-1}\text{TG Sediment}$		
Sollwert:	20.3	4.9	3.2
1	5.9	1.22	2.05
2	2.8	1.14	1.92
3	4.0	1.17	0.82
4	3.4	1.44	1.69
6	2.56	1.62	1.38
10	1.5	1.81	1.73

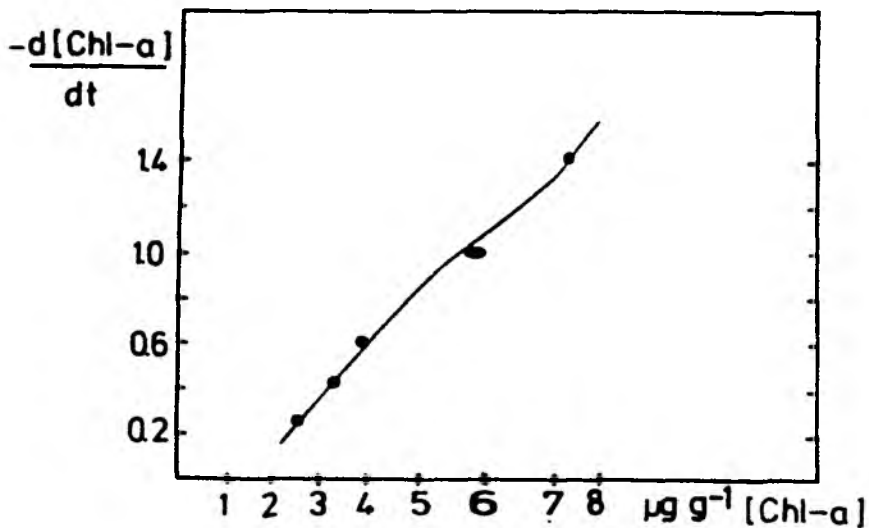


Abb. 10:
 Kinetik des Chlorophyll-a-Abbaus in tierfreiem Sediment über einen Zeitraum von 10 Wochen.

Tabelle 5:
 Kinetik des Chlorophyll-a-Abbaus in tierfreiem Sediment über einen Zeitraum von 10 Wochen. Werte in $\mu\text{g Chlorophyll-a g}^{-1}\text{ TG tierfreies Sediment}$

Versuchswoche	Chlorophyll-a-Konzentration	Chlorophyll-a-Abbaurrate
	$[\text{Chl-a}]$ $\mu\text{g g}^{-1}$	$-\frac{d[\text{Chl-a}]}{dt}$
0	7.3	1.4
1	5.9	0.95
2	2.8	--
3	4.0	0.6
4	3.4	0.42
6	2.56	0.27
10	1.5	--

3.2. Jahresgänge der unspezifischen Biomasse an vier Stationen in der Kieler Bucht

Die Pigmente und ihre Markercharakteristik sind in Tabelle 6 aufgelistet. Es wird unterschieden zwischen "unspezifischen Markern", die das Vorhandensein pflanzlicher Biomasse im Sediment generell widerspiegeln, und den "spezifischen Markern", die Rückschlüsse auf den Eintrag einer bestimmten Algengruppen erlauben.

Tabelle 6:
Pigmente im Sediment der Kieler Bucht und ihre Bedeutung als Indikatoren für die verschiedenen marinen Pflanzengruppen.

Marker	Indikatorbedeutung
Chlorophyll-a β-Carotin	unspezifische Marker für pflanzliche Biomasse

Fucoxanthin	Phytoplankton-Markerpigment aus planktischen und benthischen Diatomeen. Dieses Pigment ist in geringerer Menge auch in benthischen Braunalgen zu finden.
Diatoxanthin	spezifisch für planktische und für benthische Diatomeen
Peridinin	spezifisch für Dinoflagellaten
Zeaxanthin	unspezifischer Marker für Chrysophyceen; ebenfalls enthalten in Cyanophyceen, Braunalgen und Chlorophyceen

Chlorophyll-b	in der Kieler Bucht spezifisch für benthische Grünalgen und <u>Zostera marina</u>
Lutein	spezifisch für Rotalgen
Violaxanthin	unspezifischer Marker für Braunalgen und Chlorophyceen; wird in der absterbenden Pflanze schnell in Zeaxanthin umgewandelt

3.2.1. Chlorophyll-a

Die höchsten Chlorophyll-a-Konzentrationen waren in der Regel an der Sandschlick-Station in 19m-Wassertiefe anzutreffen (Abb. 11).

Zu Beginn der Messungen am 3. April 1986 waren die Chlorophyll-a-Gehalte an allen Stationen niedrig. Anfang Mai stiegen die Werte an der 12m- und an der 17m-Station leicht, an den beiden Schlickstationen in 19m- und 28m-Wassertiefe jedoch deutlich an. Die Sommermonate (Juni bis September 1986) waren gekennzeichnet durch ein deutliches Chlorophyll-a-Maximum zwischen Ende Juni und Mitte Juli an allen Stationen. Dabei erreichten die Chlorophyll-a-Konzentrationen auf der 28m-Station die höchsten Jahreswerte. Danach fielen die Werte steil ab und blieben während der Monate Juli und August auf einem sehr geringen Niveau.

Im Herbst (September - Dezember 1986) wurden auf den Sand-Stationen in 12m- und in 17m-Wassertiefe zwei getrennt auftretende Chlorophyll-a-Maxima mit Absolutwerten von zum Teil mehr als 100mg m^{-2} in der obersten 1cm starken Sedimentschicht gemessen. Das erste dieser Maxima war sehr ausgeprägt während des gesamten Monats Oktober an beiden Stationen nachzuweisen. Auf der 12m-Station wurde im November ein weiterer Chlorophyll-Peak gemessen. Während dieser Zeit waren die Chlorophyll-a-Gehalte an allen anderen Stationen bereits im Abnehmen begriffen.

An der 19m- und an der 28m-Station war ebenfalls ein deutliches, kurzfristiges Maximum der Chlorophyll-a-Konzentrationen Ende September/ Anfang Oktober zu erkennen. Die Werte gingen an beiden Stationen schnell zurück. Im November wurden nur noch niedrige Chlorophyll-a-Gehalte in den Schlicksedimenten gemessen. Während an der 28m-Station ein zweiter Chlorophyll-a-Peak im Herbst ausblieb, stiegen die Werte an der 19m-Station im Dezember noch einmal kurzzeitig an.

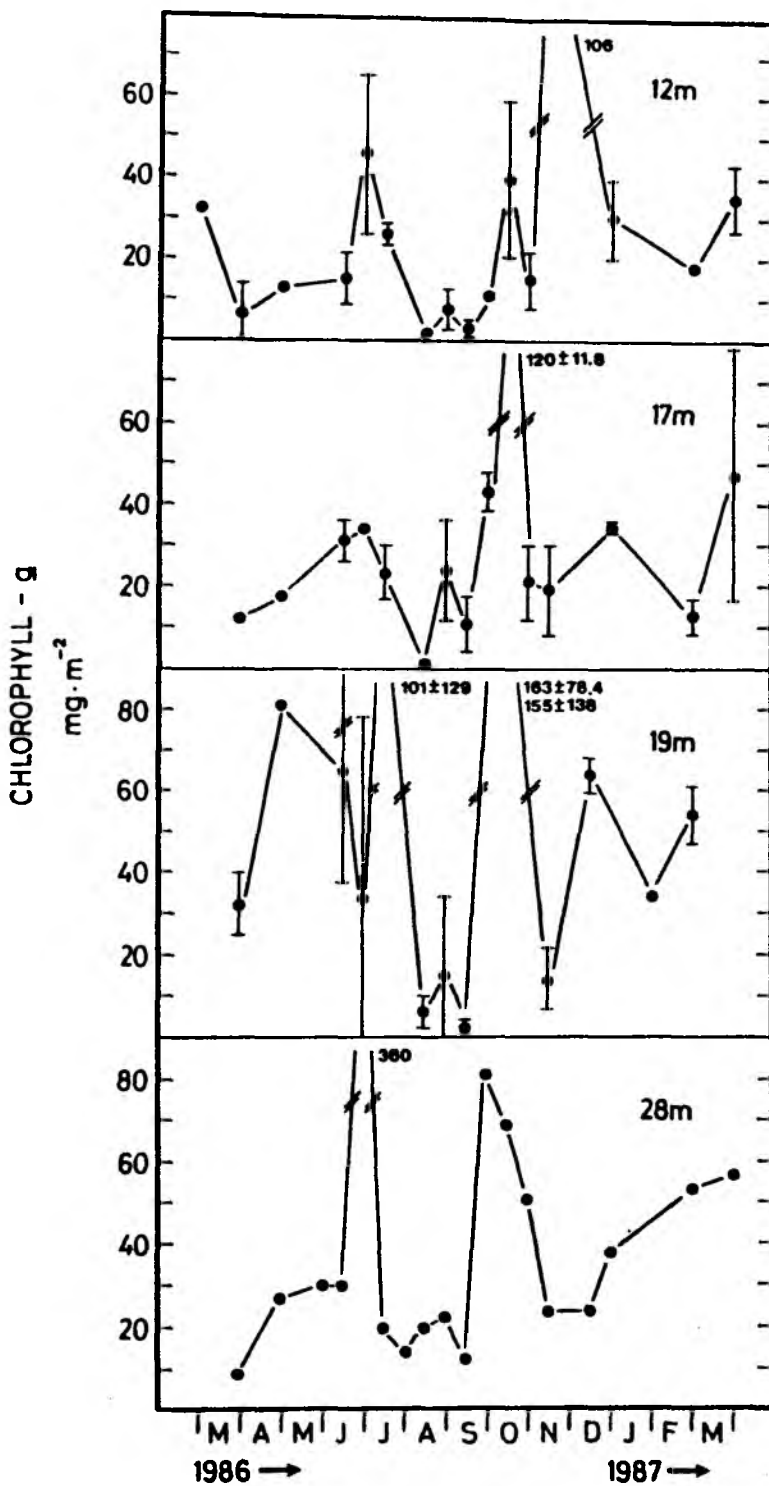


Abb. 11:
 Jahresgang des unspezifischen Markers Chlorophyll-a im obersten Sedimentzentimeter der vier Untersuchungsstationen. Werte in mg m⁻². Probenahme von April 1986 bis März 1987

Während der Wintermonate (Januar - März 1987) zeigten die Chlorophyll-a-Kurven wieder ein einheitliches Bild für die 12m-, die 17m- und die 19m-Station auf dem Gabelsfeld. Die Konzentrationen waren relativ niedrig und nahmen im Februar leicht zu. An der 28m-Station in der Boknis Eck-Rinne war demgegenüber ein stetiger Anstieg der Chlorophyll-a-Werte von Januar bis März zu beobachten. Die Konzentrationen lagen im März 1987 zwischen 50 und 60mg m⁻² und waren damit etwas höher als die Werte zu Beginn der Messungen im April 1986.

Tabelle 7:
Konzentration des unspezifischen Markers Chlorophyll-a im Oberflächensediment (0-1cm) der vier Dauerstationen.
Werte in mg m⁻²

Datum	12m	17m	19m	28m
Febr.86	31.7	-	-	-
3. 4.86	6.1	11.6	32.3	9.0
7. 5.86	12.6	16.5	81.8	27.0
27. 5.86	-	-	-	30.0
2. 6.86	-	-	-	32.1
16. 6.86	14.8	31.2	65.2	30.0
30. 6.86	46.2	34.0	33.0	360.0
14. 7.86	26.2	23.1	101.0	19.5
8. 8.86	-	-	-	13.5
25. 8.86	0.1	0.1	6.0	20.0
1. 9.86	7.5	23.5	15.2	22.5
8. 9.86	2.6	10.4	1.7	12.0
25. 9.86	10.8	42.9	155.0	81.0
13.10.86	39.8	120.4	163.0	69.0
27.10.86	15.2	20.6	-	51.0
12.11.86	106.1	18.8	13.8	24.0
15.12.86	-	-	64.3	24.0
8. 1.87	29.4	33.5	-	37.5
26. 1.87	-	-	33.6	-
25. 2.87	18.0	12.5	53.7	54.0
30. 3.87	34.5	46.7	-	57.0

3.2.2. β -Carotin

Wie das Chlorophyll-a ist auch β -Carotin in jeder Pflanze enthalten. Es kann deshalb ebenfalls als unspezifischer Marker im Sediment gemessen werden. Dabei ist von Vorteil, daß β -Carotin aufgrund seiner chemischen Struktur ohne sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen sehr stabil gegenüber dem vergleichsweise leicht abbaubaren Chlorophyll-a ist. Da der β -Carotin-Gehalt in Algen im Vergleich zum Chlorophyll-a jedoch sehr gering ist, sind die im Sediment nachgewiesenen Mengen dieses Pigments auch sehr viel kleiner (vgl. Tabelle 8 und Abb. 12).

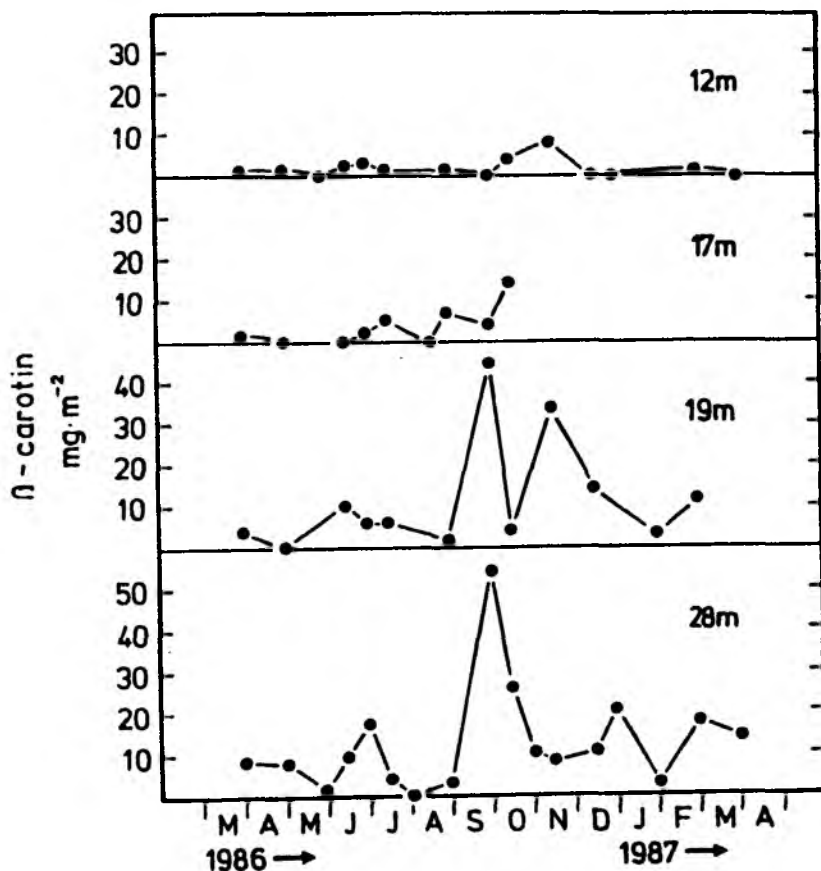


Abb. 12:
Jahresgang des unspezifischen Markers β -Carotin im obersten Sedimentzentimeter der vier Untersuchungsstationen. Werte in mg m^{-2} . Probennahme von April 1986 bis März 1987

Wie beim Chlorophyll-a traten die höchsten β -Carotin-Konzentrationen in den Schlicksedimenten in 19m- und in 28m-Wassertiefe auf.

Die Frühjahrsproben ergaben für alle Stationen niedrige Werte. Während der Sommermonate war Mitte bis Ende Juni ein Maximum zu erkennen. Dieses korrelierte mit dem deutlich ausgeprägten Sommermaximum des Chlorophyll-a.

Im Oktober stiegen die Konzentrationen an den beiden Schlick-Stationen deutlich an. An der 19m-Station waren zwei deutlich getrennte Maxima zu messen. Das erste Maximum zeichnete sich Anfang Oktober ab. Ihm folgte ein zweiter β -Carotin-Peak im November. Auf der 28m-Station war demgegenüber nur im Oktober ein einzelnes Maximum nachzuweisen.

Tabelle 8 :
Konzentration des unspezifischen Markers β -Carotin im Oberflächensediment (0-1cm) der vier Dauerstationen.
Werte in mg m^{-2}

Datum	12m	17m	19m	28m
3. 4.86	0.7	1.1	3.9	8.1
7. 5.86	0.7	0.1	0.0	8.1
27. 5.86	0.0	-	-	1.2
2. 6.86	-	-	-	0.0
16. 6.86	1.5	0.0	9.7	9.3
30. 6.86	3.0	2.2	6.0	17.4
14. 7.86	1.5	5.0	5.5	4.2
8. 8.86	-	-	-	0.0
25. 8.86	-	0.6	1.5	3.0
1. 9.86	0.8	6.7	1.5	3.0
8. 9.86	0.0	1.6	1.3	2.1
25. 9.86	0.0	4.0	44.8	54.3
13.10.86	4.3	14.5	4.4	25.8
27.10.86	-	0.0	-	10.5
12.11.86	8.5	0.0	34.2	8.4
15.12.86	0.0	-	14.0	10.5
8. 1.87	0.0	0.0	-	20.4
26. 1.87	-	-	3.2	3.0
25. 2.87	0.7	0.0	12.2	18.6
30. 3.87	0.0	0.0	-	14.4

Im Winter (Januar - März 1987) waren die β -Carotin-Konzentrationen an den beiden Schlick-Stationen ebenfalls geringfügig höher als zu Beginn der Untersuchungen im April 1986.

3.3. Untersuchung der spezifischen Marker

3.3.1. 12m-Station

Die 12m-Station am Hang Gabelsflach West ist die Station mit der geringsten Wassertiefe. Sie ist gekennzeichnet durch sandiges, oxisches Sediment. Der Wassergehalt des Sedimentes beträgt 20% ($\phi = 0.39$); der Gehalt an organischer Materie ist sehr gering und macht nur etwa 0.3% vom Trockengewicht aus (EVERSBERG, pers. Mittlg.).

Die Station befindet sich in einem Gebiet der Kieler Bucht, in welchem Erosionsvorgänge die Akkumulation sedimentierenden organischen Materials unterbinden (SEIBOLD et al. 1971). Die Durchlichtung der Wassersäule ist in dieser Tiefe, vor allem in den Frühjahrsmonaten, ausreichend für eine Besiedlung der Sedimentoberfläche durch benthische Diatomeen (SOMMER, pers. Mittlg.).

Aufgrund der günstigen Licht- und Substratverhältnisse (Steine) finden sich an dieser Station dichte Rotalgenbestände (BREUER, pers. Mittlg.).

Im Vergleich mit den untersuchten Schlicksedimenten ist sowohl die Abundanz, als auch die Bestandsdichte der tierischen Besiedelung sehr hoch (vgl. Tabelle 9).

Tabelle 9 :

Abundanz der tierischen Besiedelung des Sedimentes der
12m-Station nach BREY & GRAF, unveröff. Daten

Gabelsflach 12m (06.05.1985)

5 VanVeen-grabs 0.1m³

Species	sample	1	2	3	4	5	Abundance	
							N/m ²	S.D.
MOLLUSCA								
<i>Arctica islandica</i>		3	5	4	3	3	36	9
<i>Astarte borealis</i>		2	2	5	4	4	34	13
<i>Cardium fasciatum</i>		3	0	2	1	1	14	11
<i>Corbula gibba</i>		3	5	1	5	8	44	26
<i>Macoma baltica</i>		51	40	55	46	35	454	81
<i>Mya arenaria</i>		4	1	1	0	1	14	15
<i>Mysella bidentata</i>		112	114	52	125	104	1014	330
<i>Phaxas pellucidus</i>		1	0	0	0	0	2	-
<i>Hydrobia</i> sp.		57	30	27	30	32	352	120
<i>Onoba striata</i>		1	0	0	0	1	4	-
POLYCHAETA								
<i>Ampharete</i> sp.		3	3	3	5	3	34	9
<i>Anaitides maculata</i>		2	2	2	4	1	22	11
<i>Chaetozone setosa</i>		0	4	0	0	0	8	-
<i>Eteone longa</i>		4	5	4	4	7	46	13
<i>Harmothoe sarsi</i>		8	4	2	1	7	44	30
<i>Nephtys</i> spp.		1	4	1	2	4	24	15
<i>Pectinaria koreni</i>		+	1+	+	+	+	++	-
<i>Polydora</i> spp.		2	0	0	0	0	4	-
<i>Pygospio elegans</i>		229	238	89	175	178	1818	593
<i>Scoloplos armiger</i>		30	14	17	33	22	232	82
<i>Spio filicornis</i>		10	15	8	7	9	98	31
CRUSTACEA								
<i>Corophium insid.</i>		3	1	1	4	6	30	21
<i>Diastylis rathkei</i>		0	5	4	4	2	30	20
<i>Eudorellopsis</i> def.		0	1	0	0	0	2	-
<i>Gastrosaccus</i> spin.		1	0	0	1	2	8	-
<i>Phoxocephalus holb.</i>		42	27	37	27	28	322	69
OTHERS								
<i>Edwardsia</i> sp.		0	0	0	1	2	6	-
Nemertini spp.		0	0	0	1	0	2	-
<i>Sipunculida</i> sp.		1	1	0	2	0	8	-
TOTAL.							4706	

Chlorophyll-c konnte nachgewiesen, jedoch nicht quantifiziert werden.

Während der Frühjahrsmonate April und Mai wurde das Diatomeenpigment Fucoxanthin nur in geringen Konzentrationen gemessen. Chlorophyll-b und Peridinin waren nicht nachweisbar.

In den Sommermonaten Juni bis Juli 1986 wurden hohe Werte für die unspezifischen Markerpigmente Chlorophyll-a und β -Carotin gemessen (Abb. 11 und 12). Um diese Zeit war ein Fucoxanthin-Maximum zu beobachten. Dieses Pigment erreichte am 30. Juni 1986 die höchste Konzentration innerhalb des Jahresganges an dieser Station.

Das Dinoflagellaten-Pigment Peridinin war gleichzeitig vorhanden, jedoch in nur geringer Konzentration (6 und 7mg m⁻²). Chlorophyll-b, das in der Kieler Bucht nur in Seegräsern und benthischen Grünalgen vorkommt, wurde ebenfalls während der Sommerperiode nachgewiesen. Die am 30. Juni gemessene Konzentration von 20mg m⁻² ist für dieses leicht abbaubare Pigment hoch und weist eine hohe Standardabweichung innerhalb der Parallelproben auf. Im August war die Konzentration aller untersuchten Pigmente an dieser Station generell niedrig (vgl. Tabelle 10 und Abb. 13).

Von Anfang September an stiegen die Fucoxanthin- und die Peridinin-Werte wieder. In den Monaten Oktober bis Dezember 1986 ließen sich für beide Pigmente zwei getrennte Maxima nachweisen. Die Werte des Fucoxanthins waren dabei etwas geringer als im Sommer. Die Peridinin-Konzentrationen waren in der Größenordnung vergleichbar mit den Sommerwerten.

Im Winter (Januar-März 1987) blieb der Fucoxanthin-Gehalt auf einem niedrigen Niveau. Das Dinoflagellaten-Pigment Peridinin war von Januar 1987 an fast nicht mehr nachweisbar. Die Carotinoide Lutein und Violaxanthin, die Makroalgenmaterial kennzeichnen, wurden an dieser Station zu keinem Zeitpunkt der Meßserie nachgewiesen, obwohl es sich um einen Rotalgenstandort handelt.

Der Gehalt an Makrophyten-Detritus im Sediment der 12m-Station ist gering. Da es sich um ein Erosionsgebiet mit reinem Sandsediment handelt, werden Makroalgenstücke sehr schnell weiter transportiert. Die endgültige Deposition und der Abbau finden erst in den tiefer gelegenen Schlickgebieten statt.

Beim Sieben des Sedimentes ($100\mu\text{m}$) fanden sich trotzdem kleinere Makroalgenreste. Diese Thallusstücke ließen sich eindeutig als Rotalgenreste identifizieren. Analysen der Pigmente zeigten, daß noch kein Abbau stattgefunden haben konnte, da das Verhältnis von Pigmentgehalt (Chlorophyll-*a* und Lutein) zu Naßgewicht, sich nicht von dem der lebender festsitzender Rotalgen unterschied.

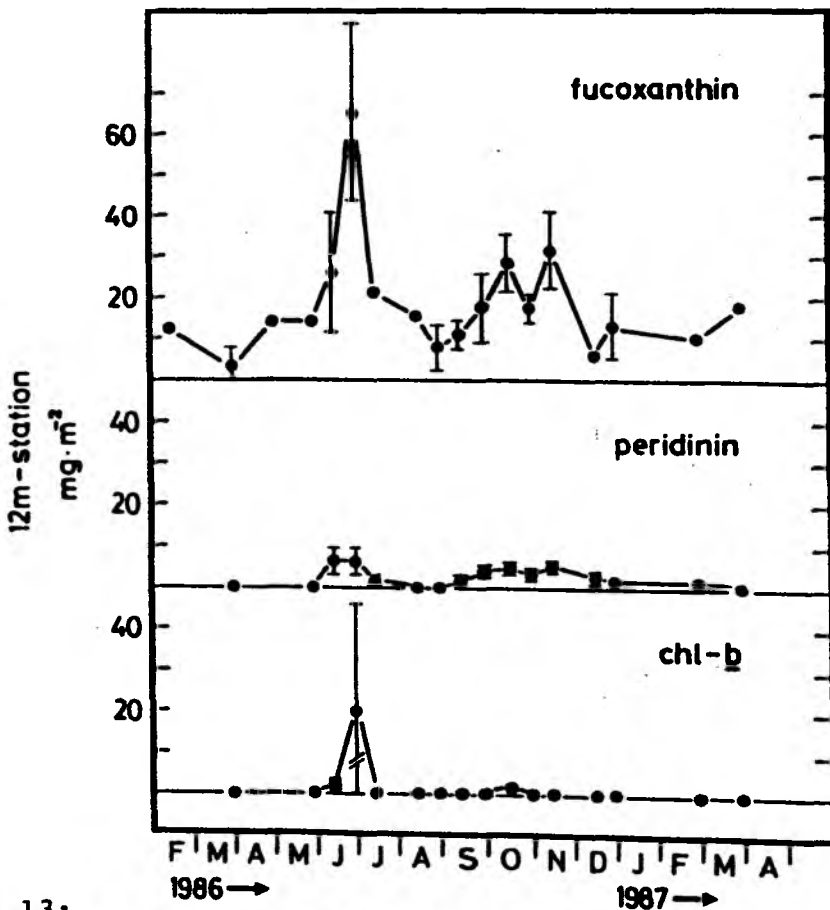


Abb. 13: Jahresgänge der spezifischen Markerpigmente Fucoxanthin, Peridinin und Chlorophyll-*b* im obersten Sedimentzentimeter der 12m-Sand-Station, Gabelsflach-West. Werte in $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$. Probenahme von April 1986 bis März 1987

In einigen Fällen, besonders nach Stürmen im Sommer und Herbst, wurden große Mengen erranter Rotalgenthalli mit dem Backengreifer erfaßt. Dabei handelte es sich um losgerissene vollständige Pflanzen, die nicht an Ort und Stelle abgebaut, sondern durch horizontalen Transport in tiefere Rinnensysteme verbracht werden. Bei der Probennahme für die Pigmentuntersuchungen wurden vereinzelt auf den Kernen liegende große Algenstücke entfernt.

Tabelle 10:
Konzentrationen der spezifischen Markerpigmente im Oberflächensediment (0-1cm) der 12m-Station. Werte in mg m^{-2}

Datum	Fucoxanthin	Peridinin	Chlorophyll- <i>b</i>
Febr. 86	12.4	-	-
3. 4.86	2.6	-	-
7. 5.86	14.0	-	-
27. 5.86	14.0	-	-
16. 6.86	26.0	6.6	2.2
30. 6.86	64.7	6.2	20.0
14. 7.86	20.7	0.3	7.3
8. 8.86			
25. 8.86			
1. 9.86	7.5	-	1.5
8. 9.86	10.6	0.3	1.5
25. 9.86	17.0	4.2	1.4
13.10.86	28.4	4.5	1.4
27.10.86	17.3	3.3	-
12.11.86	31.2	4.7	1.5
15.12.86	5.7	1.4	-
8. 1.87	12.6	0.7	-
26. 1.87	12.8	0.7	-
25. 2.87	10.2	0.7	0.9
30. 3.87	18.0	-	-

3.3.2. 17m-Station

Die 17m-Station liegt am Hang Gabelsflach West. Das Sediment besteht hier aus Feinsand mit einem Wassergehalt von 50% ($\phi = 0,53$) und einem hohen Schlickanteil. Der Gehalt an organischem Material macht etwa 0.5% des Sedimenttrockengewichtes aus. Im Frühjahr und im Winter herrschen an der Station oxische Bedingungen in der Sediment/Wasser-Grenzschicht und in den obersten Sedimentbereichen (Redoxpotential $>300\text{mV}$). Im Sommer können im obersten Sedimentzentimeter anoxische Bedingungen ($<100\text{mV}$) auftreten (FORSTER, pers. Mittlg.).

Benthische Diatomeen auf der Sedimentoberfläche wurden hier nur noch sporadisch gefunden (SOMMER, pers. Mittlg.). Im Unterschied dazu trafen GRANELI & SUNDBÄCK (1986) im Kattegat in 14 bis 16m Wassertiefe auf die höchste Biomasse benthischer Diatomeen und die höchste jährliche Produktion des Mikrophytobenthos. Rotalgenbestände sind an dieser Station nicht vorhanden.

Das Sediment der 17m-Station zeigt die dichteste tierische Besiedelung innerhalb des untersuchten Profils. Tabelle 11 gibt die Abundanz der Arten an der Station wieder.

Die Pigmente Lutein und Zeaxanthin waren hier nur in geringen Mengen nachweisbar, so daß sich eine dünnschicht-chromatographische Trennung der beiden Isomere mit dem in Kapitel 2.4.1. beschriebenen Verfahren (DC-System II) nicht durchführen ließ. Die beiden Pigmente werden deshalb als Σ Lutein + Zeaxanthin wiedergegeben.

Die Chlorophyll-a- (Abb. 11) und Fucoxanthin-Konzentrationen (Abb. 14) zeigen im Sediment dieser Station einen parallelen Verlauf. Neben diesen beiden quantitativ bedeutendsten Komponenten ist Σ Lutein + Zeaxanthin, und in geringen Mengen auch das Carotinoid Violaxanthin vorhanden.

Tabelle 11:

Abundanz der tierischen Besiedelung des Sedimentes der
17m-Station nach BREY & GRAF, unveröff. Daten

Gabelsflach 17m (06.05.1985)

5 VanVeen-grabs 0.1m²

Species	sample	1	2	3	4	5	Abundance	
							N/m ²	S.D.
MOLLUSCA								
<i>Actica islandica</i>		15	6	6	9	3	78	46
<i>Astarte</i> spp.		0	6	4	3	3	32	20
<i>Cardium fasciatum</i>		0	0	0	0	1	2	-
<i>Corbula gibba</i>		0	0	0	0	2	4	-
<i>Macoma baltica</i>		18	11	7	9	11	112	42
<i>Macoma calcarea</i>		7	5	5	7	13	74	33
<i>Modiolaria discors</i>		1	0	0	0	0	2	-
<i>Mya truncata</i>		1	0	0	0	1	4	-
<i>Mysella bidentata</i>		28	20	8	25	39	240	113
<i>Syndosmya alba</i>		1	0	0	1	1	9	-
<i>Hydrobia</i> sp.		1	0	0	0	0	2	-
<i>Onoba striata</i>		2	0	0	0	0	4	-
POLYCHAETA								
<i>Ampharete</i> sp.		3	3	4	3	1	50	11
<i>Anaitides maculata</i>		0	2	1	1	0	8	-
<i>Aricidea jeffr.</i>		1	1	0	0	0	4	-
<i>Harmothoe sarsi</i>		2	1	4	0	8	30	32
<i>Nephtys</i> spp.		6	6	7	6	6	62	5
<i>Notomastus lateric.</i>		2	1	0	2	0	10	10
<i>Pectinaria koreni</i>		20	33	24	39	26	284	76
<i>Pherusa plumosa</i>		0	0	0	1	0	2	-
<i>Pholoe minuta</i>		0	3	2	3	1	18	13
<i>Polydora</i> spp.		13	18	17	29	19	192	29
<i>Pygospio elegans</i>		3	4	4	2	1	28	13
<i>Scoloplos armiger</i>		3	6	3	5	2	48	19
CRUSTACEA								
<i>Corophium insid.</i>		1	3	2	3	2	22	8
<i>Diastylis rathkei</i>		115	75	59	84	119	904	259
<i>Phoxocephalus holb.</i>		0	0	0	1	0	2	-
OTHERS								
<i>Edwardsia</i> sp.		2	0	1	0	0	6	-
<i>Molgula</i> sp.		0	1	0	0	4	10	17
<i>Nemertini</i> spp.		0	0	1	0	0	2	-
TOTAL							2245	

Zu Beginn der Messungen am 3. April 1986 lagen sämtliche Pigmente nur gering konzentriert vor. Während der Frühjahrsmonate April und Mai stiegen die Werte für Fucoxanthin an, und blieben bis in den Sommer (Juli) hinein auf einem konstant hohen Niveau. In den Monaten Mai und Juni war auch Σ Lutein + Zeaxanthin meßbar. Im Juli gingen sowohl die Fucoxanthin-Konzentrationen, als auch die Werte von Σ Lutein + Zeaxanthin zurück, während im August die Pigmentkonzentrationen an dieser Station erneut minimal waren.

Anfang September stiegen Fucoxanthin und Zeaxanthin geringfügig an. Diesem Peak folgte ein erneutes deutlicheres Maximum beider Pigmente am 13. Oktober. Gleichzeitig wurden neben hohen Fucoxanthin- und Peridinin-Gehalten die höchsten Σ Lutein + Zeaxanthin-Werte innerhalb des Jahresganges der Station gemessen. Anfang Oktober ließen sich darüber hinaus die instabilen Pigmentmarker Violaxanthin und Chlorophyll-b nachweisen, die frisch eingetragenes Pflanzenmaterial markieren. Im November waren, mit Ausnahme des Peridinin, die Konzentrationen aller Pigmente sehr gering. Während der Wintermonate Januar bis März 1987 traten nur die Pigmente Chlorophyll-a und Fucoxanthin in meßbarer Konzentration auf. Beide Pigmente zeigten steigende Tendenz im März 1987. Σ Lutein + Zeaxanthin, sowie Chlorophyll-b und der Braunalgenmarker Violaxanthin waren während der Wintermonate nicht mehr nachweisbar.

Auch an dieser Station ließ sich Rotalgen-Detritus im Sediment nachweisen. Dabei handelte es sich im wesentlichen um Thallusstücke fädiger Makroalgen der Gattungen Polysiphonia, Rhodomela und Ceramium, die in der Kieler Bucht häufig auftreten. Die Thallusstücke waren gut erhalten und zeigten keine Veränderung in der Pigmentzusammensetzung.

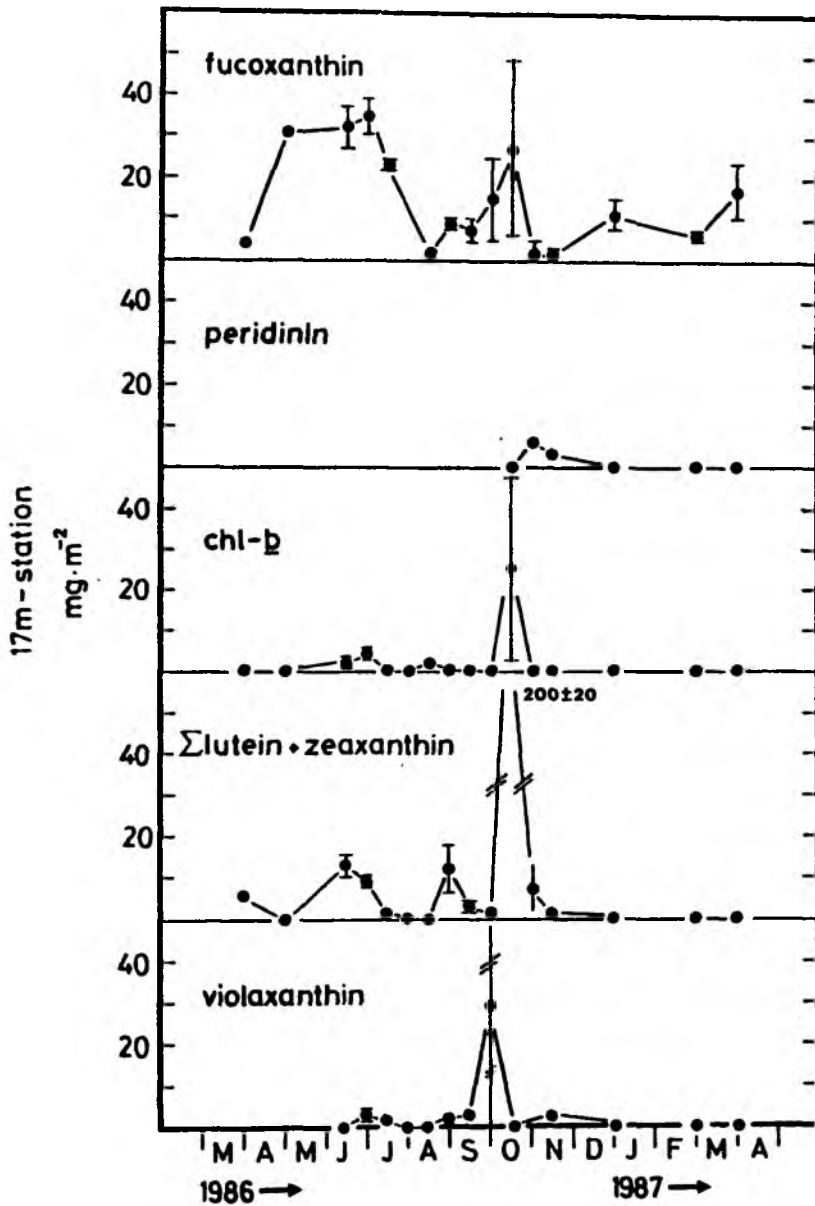


Abb. 14:
 Jahresgänge der spezifischen Markerpigmente Fucoxanthin, Peridinin, Chlorophyll-*b*, Σ Lutein + Zeaxanthin und Viola-xanthin im obersten Sedimentzentimeter der 17m-Schlicksand-Station, Gabelsflach-West. Werte in mg m⁻². Probennahme von April 1986 bis März 1987

Tabelle 12:
 Konzentrationen der spezifischen Markerpigmente im Oberflächensediment (0-1cm) der 17m-Station. Werte in mg m⁻²
 fuco: Fucoxanthin, perid: Peridinin, chl-b: Chlorophyll-b,
 lut+zea: E Lutein und Zeaxanthin, vio: Violaxanthin

Datum	fuco	perid	chl-b	lut+zea	vio
3. 4.86	4.2	0.0	0.0	6.3	0.0
7. 5.86	30.6	0.0	0.0	0.0	0.0
27. 5.86	-	-	-	-	-
16. 6.86	32.4	0.0	1.9	13.2	0.0
30. 6.86	35.0	0.0	4.0	9.0	3.4
14. 7.86	23.1	0.0	0.0	1.0	0.4
8. 8.86	-	-	-	-	-
25. 8.86	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
1. 9.86	9.0	0.0	0.0	12.3	0.2
8. 9.86	7.4	0.0	+	3.4	2.3
25. 9.86	14.7	0.0	0.0	0.7	29.0
13.10.86	27.1	0.0	24.7	200.0	0.0
27.10.86	0.8	5.9	0.0	7.0	0.0
12.11.86	0.8	3.5	0.0	1.2	2.0
15.12.86	-	-	-	-	-
8. 1.87	10.8	0.0	0.0	0.0	0.0
26. 1.87	-	-	-	-	-
25. 2.87	5.7	0.0	0.0	0.0	0.0
30. 3.87	17.1	0.0	0.0	0.0	0.0

3.3.3. 19m-Station

Das Sediment dieser Station am Gabelsflach West besteht aus Sandschlick (Anteil der feinkörnigen <63µm-Fraktion: 45%, SCHMAGER, pers. Mittlg.) mit einem relativ hohen Wassergehalt von 60% des Feuchtgewichtes ($\phi = 0.80$). Den größten Teil des Jahres sind die oberen Sedimentzentimeter oxisch. Während der Sommermonate kann es allerdings zu anoxischen Verhältnissen auch in der Sedimentoberfläche kommen.

Eine pflanzliche Besiedelung des Sedimentes durch benthische Diatomeen oder Makroalgen ist hier nicht mehr anzutreffen.

An der 19m-Station leben deutlich weniger Tiere als an den beiden flacher gelegenen Probenorten. Dominierend sind der flächenbesiedelnde Polychaet Polydora ciliata, ein Opportunist, der Sedimente nach Sauerstoffmangel neu besiedelt. Häufig sind auch die Muscheln Arctica islandica und Mvsella bidentata (vgl. Tabelle 13).

Tabelle 13:

Abundanz der tierischen Besiedelung des Sedimentes der
19m-Station nach BREY & GRAF, unveröff. Daten

Gabelsflach 19m (06.05.1985)

5 VanVeen-grabs 0.1m²

Species	sample	1	2	3	4	5	Abundance	
							N/m ²	S.D.
MOLLUSCA								
<i>Arctica islandica</i>		0	1	2	0	3	12	13
<i>Macoma baltica</i>		0	1	0	2	1	8	-
<i>Macoma calcarea</i>		1	0	4	1	0	12	16
<i>Mya truncata</i>		0	1	0	0	0	2	-
<i>Mysella bidentata</i>		6	7	12	1	26	104	96
POLYCHAETA								
<i>Ampharete</i> sp.		1	0	0	0	1	4	-
<i>Anaitides maculata</i>		3	3	4	4	0	28	16
<i>Eteone longa</i>		1	0	0	0	0	2	-
<i>Euchone papillosa</i>		0	0	0	1	0	2	-
<i>Harmothoe sarsi</i>		1	1	6	3	2	26	21
<i>Nephtys</i> spp.		4	2	6	2	2	32	18
<i>Notomastus lateric.</i>		0	3	1	0	0	8	-
<i>Paraonis</i> sp.		1	0	0	1	0	4	-
<i>Pectinaria koreni</i>		1	5	2	1	3	24	17
<i>Pholoe minuta</i>		1	0	0	1	1	6	-
<i>Phyllodocida</i> sp.		0	0	0	2	0	4	-
<i>Polydora</i> spp.		18	0	5	38	2	126	158
<i>Scoloplos armiger</i>		3	1	1	0	0	10	12
<i>Syllida</i> sp. juv.		0	0	1	0	0	2	-
<i>Terebellides stroemi</i>		0	1	0	1	0	4	-
CRUSTACEA								
<i>Diastylis rathkei</i>		50	63	55	113	79	720	254
<i>Gastrosaccus</i> spin.		0	0	0	0	1	2	-
<i>Pontoporeia</i> fem.		1	0	0	0	0	2	-
OTHERS								
<i>Asterias rubens</i>		0	1	0	0	0	2	-
<i>Edwardsia</i> sp.		0	0	0	0	2	4	-
<i>Halicryptus</i> spin.		0	1	1	0	0	4	-
<i>Nemertini</i> spp.		2	0	0	0	0	4	-
<i>Tunicata</i> sp.		1	0	0	0	0	2	-
TOTAL							1160	

Die Meßreihe endete an dieser Station bereits im Februar 1987.

Lutein und Zeaxanthin wurden dünnschichtchromatographisch vorgetrennt und anschließend mit HPLC quantifiziert (Abb. 15).

Die Daten aus den Frühjahrsmonaten März bis Mai 1986 zeigten für die Phytoplanktonpigmente Fucoxanthin und Peridinin sehr niedrige Werte. Demgegenüber ließen sich Lutein und vor allem Zeaxanthin deutlich nachweisen.

Während der Sommermonate (Juni bis September 1986) traten die höchsten Fucoxanthin- und Peridinin-Werte insgesamt auf. Fucoxanthin zeigte zwei Maxima im Sommer, von denen das erste im Juni die höchsten Konzentrationen aufwies. Das zweite Maximum im Juli war begleitet von einem deutlichen Anstieg der Peridinin-Werte. Im Juni war zeitgleich mit diesem zweiten Maximum ein kurzfristiger Anstieg der Konzentrationen von Zeaxanthin und Violaxanthin und Chlorophyll-b zu beobachten.

Tabelle 14.:

Konzentrationen der spezifischen Markerpigmente im Oberflächensediment (0-1cm) der 19m-Station. Werte in mg m⁻²
 fuco: Fucoxanthin, peri: Peridinin, chl-b: Chlorophyll-b,
 lut: Lutein, zea: Zeaxanthin, vio: Violaxanthin

Datum	fuco	perid	chl-b	lut	zea	vio
3. 4.86	4.8	0.0	0.0	12.5	25.7	0.0
7. 5.86	15.8	0.0	0.0	2.2	4.4	1.3
27. 5.86						
16. 6.86	59.8	0.0	3.1	13.2	26.9	6.7
30. 6.86	30.0	1.0	13.2	6.5	11.5	4.0
14. 7.86	41.8	26.8	7.1	5.9	10.5	0.8
8. 8.86						
25. 8.86	2.1	0.0	0.0	1.5	2.5	1.0
1. 9.86	8.8	0.0	0.0	3.3	4.8	0.7
8. 9.86	5.6	0.0	0.0	2.5	4.5	0.4
25. 9.86	43.1	0.0	42.2	17.6	36.5	0.0
13.10.86	23.1	1.6	22.0	22.7	16.1	0.1
27.10.86						
12.11.86	25.8	16.8	12.0	37.2	37.8	8.4
15.12.86	11.9	2.2	21.6	44.8	22.1	8.6
8. 1.87						
26. 1.87	14.3	3.6	1.4	18.9	10.1	0.0
25. 2.87	27.3	7.4	0.0	26.4	10.6	0.0

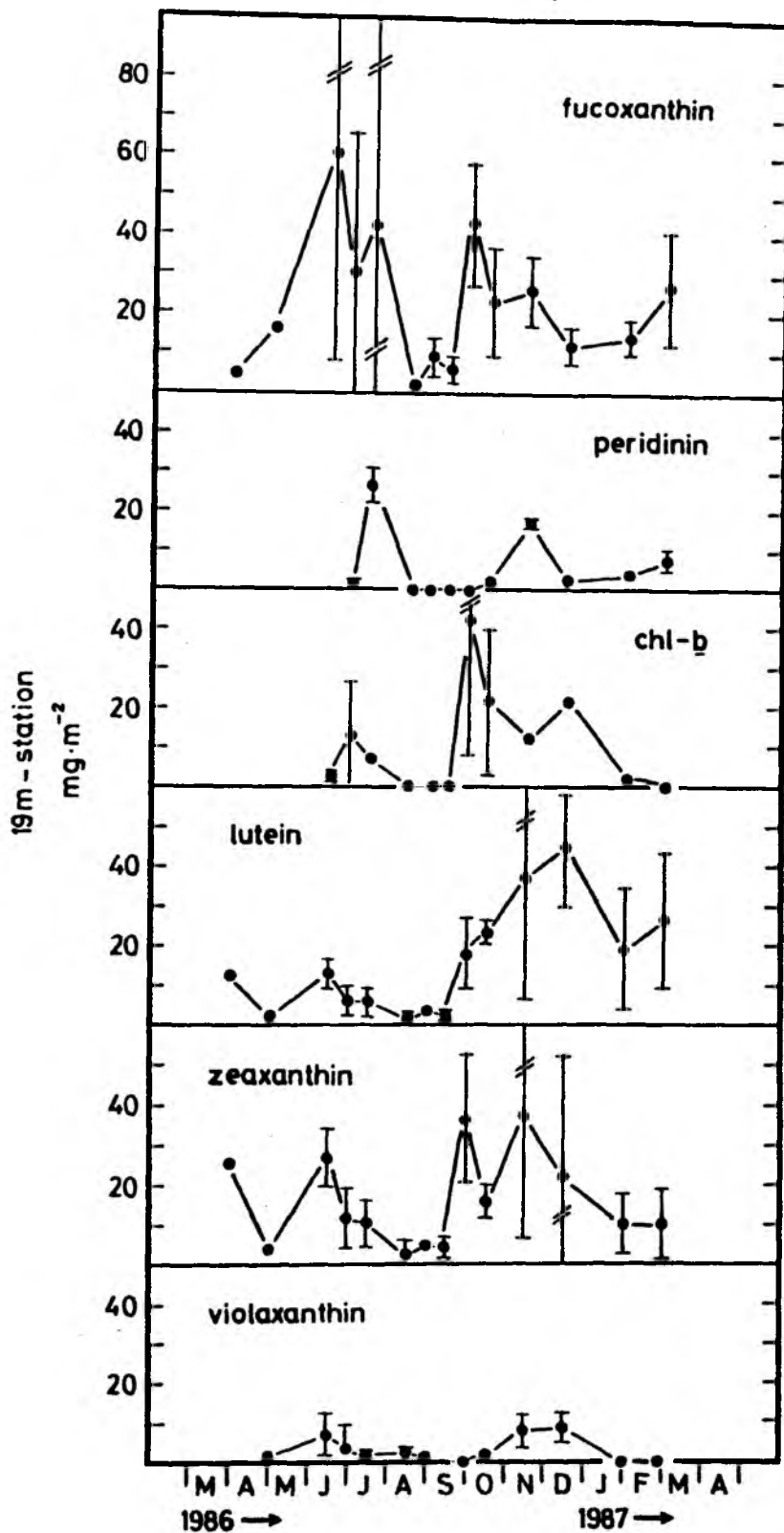


Abb. 15:
 Jahresgänge der spezifischen Markerpigmente Fucoxanthin, Peridinin, Chlorophyll-b, Lutein, Zeaxanthin und Viola-xanthin im obersten Sedimentzentimeter der 19m-Sandschlick-Station, Gabelsflach-West. Werte in mg m⁻². Probennahme von April 1986 bis März 1987

Charakteristisch für die Herbstsituation (September bis Dezember 1986) waren zwei aufeinander folgende Pigmentmaxima. Der erste Peak Anfang Oktober trat bei den Konzentrationen der Pigmente Fucoxanthin, Zeaxanthin und Chlorophyll-b parallel auf. Diese drei Pigmente stiegen Anfang Oktober schnell und deutlich an und gingen bis Mitte des Monats auf niedrigere Werte zurück.

Das zweite Ereignis mit einem Maximum am 12. November betraf vor allem die Planktonmarker Peridinin und Zeaxanthin, war insgesamt jedoch weniger ausgeprägt als das erste.

Die Chlorophyll-a-Konzentration war Mitte November gering, und auch die Fucoxanthin-Kurve stieg in dieser Zeit nicht erneut an. Die Chlorophyll-b-Werte waren zwar nicht vergleichbar mit den hohen, Anfang Oktober festgestellten Werten, jedoch war dieses labile Pigment während des gesamten Herbstes an der 19m-Station meßbar.

Im Herbst begannen die Lutein-Konzentrationen zu steigen. Von Anfang Oktober bis Mitte Dezember betrug die Zunahme insgesamt etwa 30mg Lutein m^{-2} Oberflächensediment.

Der Fucoxanthin-Gehalt des Sedimentes war im Winter (Januar bis März 1987) zunächst sehr niedrig. Zum Ende der Messungen im Frühjahr begannen die Konzentrationen dieses Pigmentes jedoch zu steigen. Das Dinoflagellaten-Pigment Peridinin blieb im Winter und im Frühjahr ohne Konzentrationsanstieg. Chlorophyll-b ging ebenfalls auf die Nachweisgrenze zurück. Bemerkenswert ist, daß die steigenden Lutein-Werte der Herbstmessungen im Winter eine leicht rückläufige Tendenz zeigten. Die Konzentration dieses Markers nahm im Winter um etwa 30% gegenüber dem im Herbst gemessenen Spitzenwert von 50mg m^{-2} Sedimentoberfläche ab. Die verbleibende Luteinkonzentration war jedoch weiterhin deutlich höher als die der anderen Pigmente während des Winters und fiel auch zum Ende der Messungen im Frühjahr nicht weiter ab. Im Gegensatz zum Lutein zeigte Zeaxanthin eine deutlich abnehmende Tendenz im Winter.

3.3.4. 28m-Station

Diese Station nimmt eine Sonderstellung innerhalb des bearbeiteten Profils ein, da sie 10sm von den drei auf dem Gabelsflach gelegenen Stationen entfernt in der Boknis Eck-Rinne liegt.

Mit einer maximalen Tiefe von 28m stellt diese Station eine "Auffangmulde" dar, in der sich Material sammelt, welches von den Hängen bei Boknis Eck im Westen und vom Gabelsflach im Osten herabtransportiert wird.

Das Sediment der Station besteht aus Schlick mit einem relativen Wasseranteil bis zu 70% (0.3g Sedimenttrockengewicht cm^{-3}). Daraus errechnet sich eine Porosität (ϕ) von 0.85. Im Gegensatz zu den Sandsedimenten beträgt der Anteil der feinkörnigen Partikelfraktion (Silt und Ton: $\phi < 63\mu\text{m}$) 95%; der Anteil an Grob- und Feinsand macht demgegenüber nur etwa 5% aus (WEIGELT 1985). An dieser Station in der Rinne führen hohe Sedimentationsraten (ERLENKEUSER et al. 1974: 1.4mm a^{-1} , BALZER 1986: 3.1mm a^{-1}) zur Akkumulation feinkörnigen Materials. Dieser Akkumulation von sedimentiertem Material wirkt zeitweilig die strömungsbedingte Resuspension von Sediment entgegen.

Der organische Gehalt des Sedimentes beträgt an dieser Station 4-5% des Trockengewichts (BALZER et al. 1987), ist also wesentlich höher, als auf den anderen untersuchten Stationen.

Nach NEWELL (1963) nimmt der Gehalt an organischem Material (Kohlenstoff und Stickstoff) im Sediment mit kleiner werdender Partikelgröße zu. Dabei spielt zumindest bezüglich des Stickstoffgehaltes die große Gesamtoberfläche der Partikel in einem feinkörnigen Sediment eine Rolle. Bezogen auf ein bestimmtes Sedimentvolumen ist die Adsorptionsfläche für organisches Material in Schlicksedimenten also besonders hoch.

Im Winter kann die Sauerstoffkonzentration im obersten

Zentimeter für kurze Zeit ansteigen. Ansonsten herrschen an dieser Station über das ganze Jahr sub- bzw. anoxische Verhältnisse auch in der Sedimentoberfläche.

Das Sediment wird von wenigen Tierarten besiedelt, die tolerant gegenüber Sauerstoffmangel sind. Dazu gehören die Muschel Arctica islandica, vor allem aber Capitelliden (Capitella capitata) und Spioniden (Polydora ciliata), seltener sind auch kleine Priapuliden (Halicryptus spinulosus) zu finden (vgl. Tabelle 15).

Tabelle 15:

Abundanz der tierischen Besiedelung des Sedimentes der 28m-Station nach BREY & GRAF, unveröff. Daten

Gabelsflach 28m (06.05.1985)

5 VanVeen-grabs 0.1m³

Species	sample	1	2	3	4	5	Abundance	
							N/m ²	S.D.
MOLLUSCA								
Arctica islandica		0	0	0	2	2	8	-
POLYCHAETA								
Anaitides maculata		1	0	0	0	0	2	-
Capitella capitata		0	0	1	0	2	6	-
Harmothoe sarsi		4	5	2	3	3	34	12
Pectinaria koreni		0	1	0	0	0	2	-
Polydora spp.		12	23	9	6	5	110	73
CRUSTACEA								
Diastylis rathkei		7	1	8	10	20	92	66
OTHERS								
Halicryptus spin.		1	0	1	0	0	4	-
TOTAL							260	

Die Probennahme an dieser Station begann am 3. April 1986 und endete am 30. März 1987. Die Sedimenttrockengewichte wiesen hier so große Abweichungen innerhalb der Parallelproben auf, daß kein Jahresgang der Porosität für das Oberflächensediment bestimmt werden konnte. Zur Umrechnung der Werte

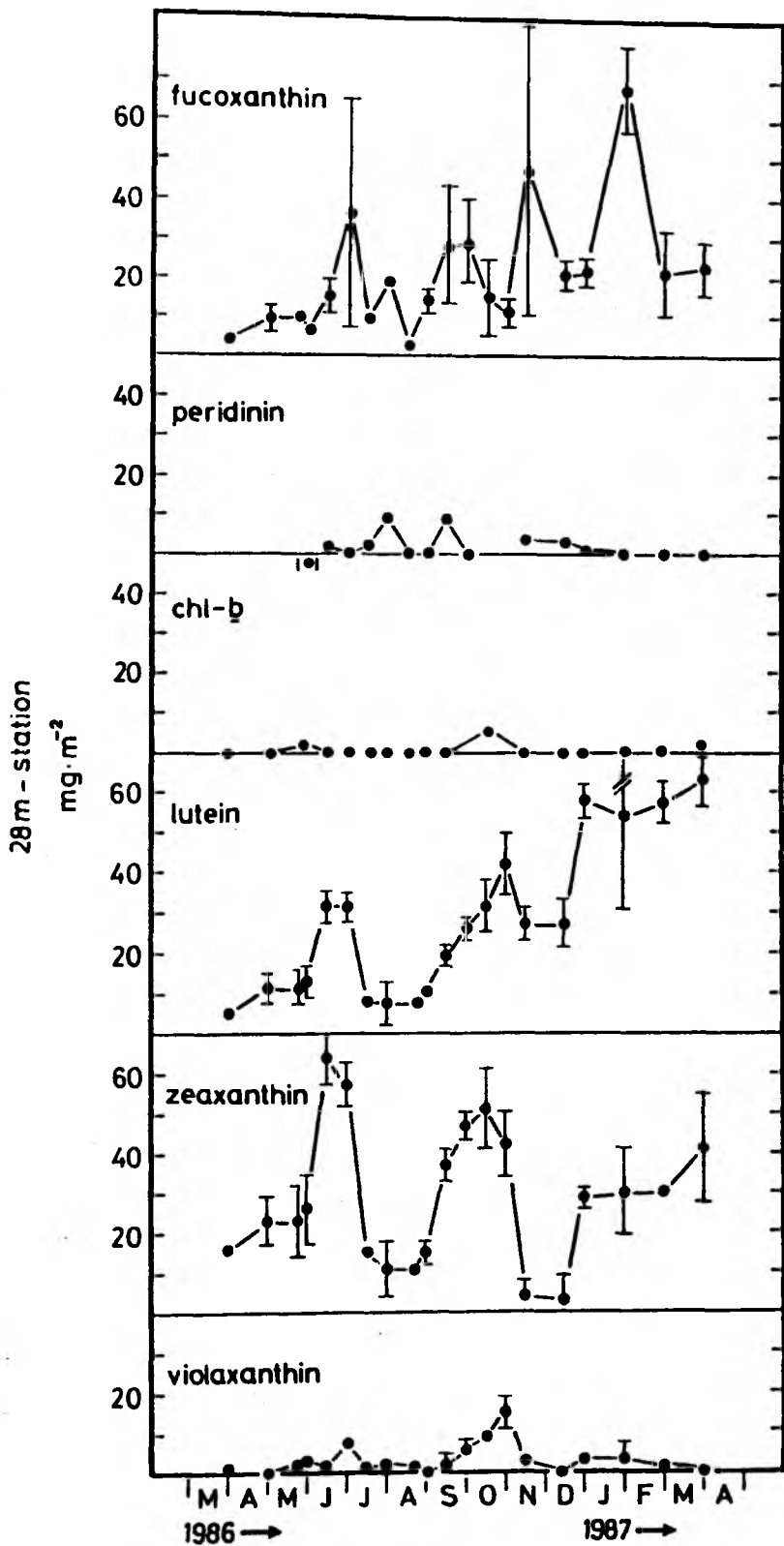


Abb. 16:
 Jahresgänge der spezifischen Markerpigmente Fucoxanthin, Peridinin, Chlorophyll-*b*, Lutein, Zeaxanthin und Viola-xanthin im obersten Sedimentzentimeter der 28m-Schlick-Station, Boknis Eck. Werte in mg m⁻². Probennahme von April 1986 bis März 1987.

Tabelle 16:

Konzentrationen der spezifischen Markerpigmente im Oberflächensediment (0-1cm) der 28m-Station. Werte in mg m^{-2}
 fuco: Fucoxanthin, peri: Peridinin, chl-b: Chlorophyll-b,
 lut: Lutein, zea: Zeaxanthin, vio: Violaxanthin

Datum	fuco	diato	perid	Chl b	lut	zea	vio
3. 4.86	4.4	0.0	0.0	0.0	4.8	15.6	0.6
7. 5.86	9.3	2.0	0.0	0.0	11.4	22.8	0.0
27. 5.86	9.6	7.8	0.0	1.3	11.4	22.8	1.8
2. 6.86	6.3	0.0	0.0	51.3	12.9	25.8	3.0
16. 6.86	15.3	9.9	1.2	0.0	31.8	63.9	1.9
30. 6.86	36.0	16.8	0.0	0.0	31.5	56.7	7.5
14. 7.86	9.6	0.0	1.8	0.0	8.1	15.0	0.3
8. 8.86	19.2	6.6	9.3	0.0	7.5	10.5	1.1
25. 8.86	2.5	1.9	-	0.0	7.5	10.5	0.3
1. 9.86	13.8	7.5		0.0	10.2	15.3	0.0
8. 9.86	28.5	1.0	8.7	0.0	19.5	36.9	1.5
25. 9.86	29.7	0.0	0.0	0.0	26.4	47.4	5.4
13.10.86	14.7	12.0	0.0	6.0	31.5	50.7	9.0
27.10.86	11.1	6.0	0.0	0.0	42.0	42.0	15.0
12.11.86	46.8	16.5	3.6	0.0	27.0	3.6	2.4
15.12.86	21.0	7.8	3.3	0.0	27.0	3.3	0.0
8. 1.87	21.3	0.0	0.9	0.0	58.0	28.8	2.7
26. 1.87	68.1	21.3	0.0	0.0	54.0	30.0	3.0
25. 2.87	21.0	31.5	0.0	0.0	57.0	-	0.8
30. 3.87	22.5	+	0.0	2.0	62.7	41.1	0.0

von $\mu\text{g Pigment g}^{-1}$ Sediment auf mg Pigment m^{-2} und zur Bilanzierung des Rotalgeneintrags, wurde ein Mittelwert von $0.3\text{g Sediment TG cm}^{-3}$ von Mai 1986 (EVERSBERG, pers. Mittlg.) zugrunde gelegt. Saisonale Schwankungen der Sedimentdichte bzw. des Wassergehaltes blieben bei den Berechnungen unberücksichtigt.

Zu Beginn der Messungen, in den Frühjahrsmonaten April und Mai 1986, waren die Konzentrationen aller Pigmente niedrig. Im Sommer während der Monate Juni und Juli zeichnete sich deutlich ein Maximum für die Pigmente Chlorophyll-a, Fucoxanthin, Zeaxanthin und Diatoxanthin ab.

Gleichzeitig wurden geringfügig höhere Lutein-Konzentrationen und ein einzelner, sehr hoher Chlorophyll-b-Wert gemessen. Anfang August war ein Maximum der Phytoplankton-

Markerpigmente Fucoxanthin und Peridinin zu messen, während Ende August die Konzentrationen beider Pigmente wieder sehr gering waren. Im September stiegen die Fucoxanthin- und die Peridinin-Werte erneut an. Peridinin zeigte in den Monaten August bis September die höchsten Konzentrationen innerhalb des Jahresganges.

Im September begann die Luteinkonzentration langsam und die Zeaxanthinkonzentration schnell zu steigen. Chlorophyll-b wurde nicht mehr nachgewiesen.

Während des Herbstes (Oktober bis Dezember 1986) zeigte sich ein deutliches Maximum bei den Diatomeen-Pigmenten Fucoxanthin und Diatoxanthin. Peridinin erreichte demgegenüber nur noch geringe Konzentrationen. Zeaxanthin und Violaxanthin hatten im Herbst ein Maximum Mitte Oktober. Beide Pigmente gingen Mitte November 1986 bis auf Werte unter 5mg m^{-2} zurück. Chlorophyll-b war ebenfalls nur Mitte Oktober deutlich zu messen.

Lutein nahm von Anfang September bis Ende Oktober 1986 um ca. 35mg m^{-2} zu. Danach ging die Konzentration dieses Pigmentes im Oberflächensediment innerhalb eines Zeitraumes von nur zwei Wochen um 15mg m^{-2} zurück und blieb dann bis Mitte Dezember 1986 auf einem Konzentrationsniveau zwischen 30 und 40mg m^{-2} .

Die Messungen aus den Wintermonaten (Januar bis März 1987) ergaben wiederum ein deutliches Maximum des Diatomeen-Markers Fucoxanthin. Das Diatomeenpigment Diatoxanthin stieg ebenfalls von Mitte Januar bis Ende Februar auf einen Wert von über 30mg m^{-2} an. Demgegenüber war Peridinin am 8. Januar 1987 kaum, und im weiteren Verlaufe des Winters nicht mehr meßbar.

Eine erneute deutliche Zunahme während der Wintermonate zeigte das Rotalgenpigment Lutein. Dieses Pigment, dessen Konzentration in der Sedimentoberfläche von September an fast kontinuierlich gestiegen war, nahm zwischen Januar und März 1987 nochmals um 30mg m^{-2} zu. Am Ende des Unter-

suchungszeitraumes am 30. März 1987 betrug die Lutein-Konzentration im Oberflächensediment der 28m-Station ca. 65mg m^{-2} .

Betrachtet man die in Abb. 16 dargestellten Kurven für die 28m-Station, so stellt der über die Herbst- und Wintermonate zunehmende Trend bei Lutein eine Besonderheit dar. Keines der anderen Pigmente zeigte einen mit Lutein vergleichbaren Konzentrationsanstieg. Die Zeaxanthinwerte waren verglichen mit Lutein niedriger und gingen im November und Dezember bis auf die Nachweisgrenze zurück. Chlorophyll-b war während des Winters nicht meßbar.

Aus dem Sediment der 28m-Station wurden Rotalgen- und wenige Seegrasreste ausgesiebt. Es handelte sich bei den Rotalgenstücken um sehr kleine, dem optischen Anschein nach im Abbau begriffene Reste. Die im Winter (Januar) ausgesiebten Stücke enthielten deutlich mehr Lutein g^{-1} TG, als der im Herbst (November) und im Frühjahr (April) an der selben Station ausgesiebte Detritus (vgl. Tabelle 17).

Tabelle 17:

Ergebnisse der Pigmentanalysen von Rotalgendetritus aus dem Sediment der 28m-Station. Das Sediment wurde mit einem Backengreifer entnommen, so daß der Detritus aus einer etwa 10cm tiefen Sedimentschicht stammt. Werte in $\mu\text{g Pigment g FG}^{-1}$

Datum	Lutein	Chl- <u>a</u>	β -Carotin

$\mu\text{g g FG}^{-1}$			

12.11.86	14.2	-	-
8. 1.86	96.0	+	+
9. 4.86	10.0	32.0	1.2

3.4. Pigmentverteilung in einem Sediment-Tiefenprofil von der 28m-Station, Boknis Eck

In einem 23cm langen Sedimentkern von der 28m-Station wurde die Konzentrationsabnahme einzelner wichtiger Pigmente mit der Sedimenttiefe gemessen. Die Konzentration der einzelnen Pigmente in $\mu\text{g cm}^{-3}$ für die untersuchten Horizonte sind in Tabelle 19 wiedergegeben.

Tabelle 18 enthält ein Wassergehalts-Profil derselben Station. Diese Daten stammen vom Dezember 1987. Für die Messung des Wassergehaltes wurden Feuchtsedimentproben von 5cm^3 Volumen vor und nach der Trocknung gewogen.

Tabelle 18:

Wassergehalt des Sedimentes der 28m-Station Boknis Eck. Die Werte beziehen sich auf jeweils 1cm^3 Feuchtvolumen. Daten vom Dezember 1987

Sed.tiefe	FG	TG	Wassergehalt	Porosität
cm	g cm^{-3}	g cm^{-3}	% vom FG	(Φ)
0- 1	1.4 ± 0.08	0.22 ± 0.02	84	0.93
1- 2	1.4 ± 0.01	0.24 ± 0.002	83	0.93
2- 3	1.4 ± 0.02	0.25 ± 0.004	83	0.93
4- 5	1.4 ± 0.01	0.32 ± 0.001	78	0.90
7- 8	1.5 ± 0.02	0.36 ± 0.006	75	0.88
10-11	1.5 ± 0.01	0.36 ± 0.006	75	0.88
12-13	1.4 ± 0.02	0.38 ± 0.008	73	0.87
15-16	1.5 ± 0.02	0.40 ± 0.004	73	0.87
20	1.5 ± 0.006	0.38 ± 0.002	74	0.87

Der Wassergehalt des Sedimentes ist in der Oberflächenschicht besonders hoch und nimmt bis in eine Sedimenttiefe von 20cm um 10% ab. Bei der Berechnung der Pigmentdaten als mg cm^{-3} in einer 1cm dicken Schicht aus den Originaldaten ($\mu\text{g g}^{-1}$) wurde diese Änderung des Wassergehaltes berücksichtigt.

Das Tiefenprofil der Chlorophylle und des Pheophytins sowie des Fucoxanthins zeigt einen deutlichen Konzentrationsrückgang bereits im zweiten Zentimeter unterhalb der Sedimentoberfläche. Darunter nahmen die Konzentrationen dieser Pigmente langsamer ab. In 18cm Sedimenttiefe sind die Konzentrationen aller 4 Pigmente gering und liegen unter $1\mu\text{g cm}^{-3}$.

Tabelle 19:
Pigmentverteilung über ein Tiefenprofil der 28m-Station, Boknis Eck vom September 1986. Horizonte in cm Sedimenttiefe. Werte in $\mu\text{g cm}^{-3}$ Sediment, PPY = Pheophytin-a

Horizont	Chl-a	PPY	Chl-b	Fuco	Lut	β -Carotin
0- 1	6.9	2.3	0.78	0.9	5.5	0.11
2	1.3	0.33	0.08	0.1	3.57	0.07
5- 6	1.0	-	-	0.26	3.9	0.12
8-10	0.7	0.40	-	0.11	3.0	0.06
14-15	0.6	0.36	-	0.08	2.0	0.03
16	0.4	0.31	-	0.03	0.88	0.02
18	0.2	0.13	-	0.02	1.04	0.03

Dagegen verläuft das Konzentrationsprofil der unpolaren Carotinoide Lutein und β -Carotin wesentlich flacher, das heißt, der Gehalt dieser Pigmente im Sediment nimmt mit der Tiefe deutlich langsamer ab als der des Fucoxanthins. Der Unterschied zeigt sich besonders deutlich in dem Horizont direkt unter der Sedimentoberfläche, wo Lutein und β -Carotin im Vergleich zu den anderen Pigmenten nur sehr langsam abnehmen.

Die Sedimentationsrate beträgt an der 28m-Station 1.4mm a^{-1} (ERLENKEUSER et al. 1974). Eine Sedimentsäule von 18cm repräsentiert damit eine Zeitspanne von fast 130 Jahren, wobei jedoch aufgrund von Resuspension und Bioturbation eine kontinuierliche Zunahme des Alters von Zentimeter zu Zentimeter nicht erwartet werden kann.

4. Diskussion

4.1. Bedeutung des Makrophytobenthos im Kohlenstoffkreislauf der Kieler Bucht

Weltweit besiedeln marine Makrophyten, also benthische Algen und Seegräser, nur weniger als 1% des gesamten Meeresbodens. Trotz vergleichsweise höherer Dichte der Makrophytenbestände, steht einer globalen Jahresproduktion von $20 \cdot 10^9$ t Phytoplanktonkohlenstoff (PPC) eine Menge von nicht mehr als $1 \cdot 10^9$ t Makroalgenkohlenstoffs gegenüber (SMITH 1981). Diese globale Relation (20:1) gilt jedoch nicht für Küstengebiete, den Standorten der Makrophytenbestände. In der Kieler Bucht (Westliche Ostsee) beträgt die Phytoplanktonproduktion ca. 400.000 t Kohlenstoff jährlich (berechnet nach VON BODUNGEN 1975). Die Produktion der Algenbestände und der Zostera-Wiesen in diesem Gebiet wurde von verschiedenen Autoren geschätzt (MEYER 1983, GERLACH 1986, BREUER & SCHRAMM 1988, in press.). Die Probleme solcher Abschätzungen liegen in der inhomogenen Verteilung der Bestände in einem Areal mit komplizierter Bodenmorphologie und in den Veränderung des Phytals innerhalb weniger Jahre. Die Jahresproduktion des Phytals in der Kieler Bucht beträgt, hochgerechnet nach den Angaben von MEYER (1983), insgesamt 170.000 t Trockengewicht. Bei einem Kohlenstoffanteil von 30% errechnet sich daraus eine Jahresproduktion von 51.000 t Kohlenstoff durch Makrophyten. Das entspricht etwa 15% der durch das Phytoplankton produzierten Kohlenstoffmenge. Den Hauptanteil der produzierten Substanz liefern dabei die Rotalgen, die ganzjährig ausgedehnte Bestände im sublittoralen Bereich bilden (BREUER, pers. Mittlg.). Nur ein geringer Teil der Makroalgen wird direkt am Ort ihres Wachstums von Tieren konsumiert. Ein Teil wandert in Form von Detritus in die Nahrungskette am Ort des Entstehens, während offenbar der Großteil des Materials im Sediment tieferer Küstenmeeresgebiete deponiert wird

(SMITH 1981, REICHARDT 1987), dort von Benthosorganismen weiter abgebaut wird und damit zur Sauerstoffzehrung beiträgt.

SCHOMANN (1977) untersuchte den horizontalen Transport losgerissener Makroalgen in der Kieler Bucht, der vor allem in den Monaten November bis April zu beobachten ist. Auch dabei zeigte sich, daß der größte Teil des in die Rinnen transportierten Makrophytenmaterials aus Rotalgen stammt (Abb. 17). Durch solche Transportvorgänge werden Makroalgen, obwohl sie im Vergleich zum Phytoplankton eine geringere Biomasse und eine weitaus kleinere Jahresproduktion aufweisen, zu einer bedeutenden Kohlenstoffquelle für die akkumulierenden Schlicksedimente eines Küstenökosystems.

Das ökologische Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, den Verbleib des Makroalgen-Kohlenstoff in der Kieler Bucht zu erfassen. Mit einer neu entwickelten Methode, der Untersuchung von Carotinoid-Markern, kann in der Sedimentoberfläche abgelagertes Makrophytenmaterial nachgewiesen, und die quantitative Bedeutung des Eintrags untersucht werden.

Zur Interpretation der Pigment-Daten werden Untersuchungen an Sedimentfallenmaterial aus einer in der Nähe der 28m-Station verankerten Sedimentfalle benutzt (vgl. Tabelle 20). Dieses Material erlaubt eine Bestimmung der Arten des sedimentierten Phytoplanktons in Anzahl der Zellen pro m^2 Wassersäule und Tag.

Darüber hinaus standen Planktonzählungen und Chlorophyll-a-Messungen (Abb. 17) in verschiedenen Tiefen der Wassersäule an der 17m- und der 28m-Station zur Verfügung (SOMMER, pers. Mittlg.).

4.2. Abbildung der Sedimentation von Phytoplankton-Blüten durch chemische Marker im Sediment

In der Regel läuft die jahreszeitliche Entwicklung des Phytoplanktons in der Kieler Bucht nach einem sich wiederholenden Muster ab (vgl. Abb. 17(a)):

Im Frühjahr tritt eine von Diatomeen dominierte Frühjahrsblüte auf. Im Sommer kann es ebenfalls zum Auftreten von Phytoplanktonblüten kommen, ohne daß diese jedoch regelmäßig zu beobachten sind. Im September, nach Auflösung der sommerlichen Wasserschichtung, treten in der Regel zwei Herbstblüten auf. Die erste Herbstblüte wird von Dinoflagellaten, hauptsächlich der Gattung Ceratium, gebildet. Die zweite Blüte ist von Diatomeen dominiert und zeigt ein Maximum zumeist im November (SMETACEK 1975, NOJI et al. 1986).

Die Diatomeen-Frühjahrsblüte begann 1986 im März. Dies ist durch hohe Chlorophyll-a-Werte an der Oberfläche und in der Sprungschichttiefe der Wassersäule während dieser Zeit dokumentiert (Abb. 17(b)).

Diese Blüte sedimentierte jedoch erst sehr spät Ende April. Dies zeigte sich in der Zunahme der Chlorophyll-a-Konzentration im Bodenwasser, und Anfang Mai 1986 stiegen die Konzentrationen der Phytoplanktonpigmente auch im Sediment, vor allem an den Schlickstationen in 19m- und in 28m-Wassertiefe (Abb. 15 und 16).

Zwei Monate später, am 30.6.1986 sedimentierte eine weitere Diatomeen-Blüte, die zu den sommerlichen Phytoplanktonblüten zu zählen ist. Auch dieses Ereigniss war an allen Stationen durch eine deutliche Zunahme der Phytoplanktonmarker im Sediment gekennzeichnet. Besonders deutlich dokumentiert ist dieser Eintrag an der 28m-Station (Abb. 16). Peridinin war während dieses Ereignisses an der 12m- und an der 28m-Station nachweisbar. Auch eine der drei an der 17m-Station genommenen Parallelproben enthielt das Dinoflagellatenpigment Peridinin.

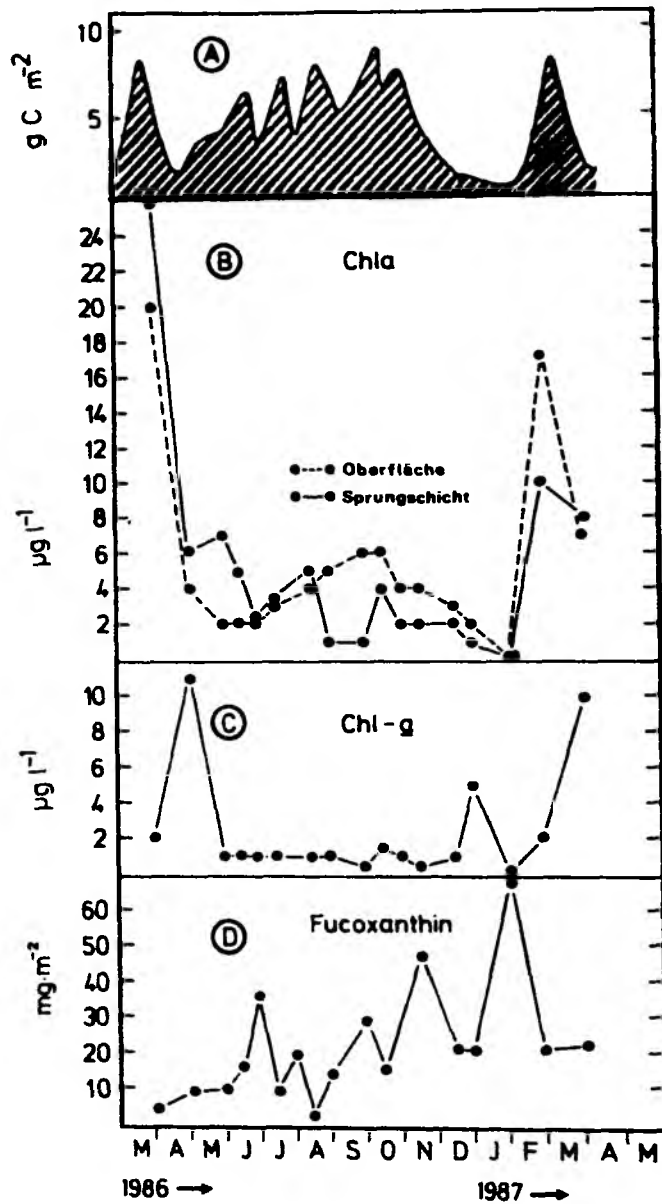


Abb. 17:

Phytoplanktonentwicklung über einen Jahresgang in der Kieler Bucht (nach SMETACEK et al. 1984). Werte in g PPC m⁻²(a), Chlorophyll-a-Konzentrationen in der Wassersäule an der 28m-Station Boknis Eck. Dargestellt sind die Werte von der Oberfläche und aus der Tiefe der Sprungschicht in µg l⁻¹. Proben vom Februar 1986 bis April 1987 (SOMMER, pers. Mittlg.) (b), Chlorophyll-a-Konzentrationen im Bodenwasser der 28m-Station Boknis Eck. Werte in µg l⁻¹. Proben vom Februar 1986 bis April 1987 (SOMMER, pers. Mittlg.)(c), Fucoxanthin Messungen im obersten Zentimeter des Sedimentes an der 28m-Station Boknis Eck. Werte in mg m⁻². Probennahme vom April 1986 bis März 1987

Tabelle 20:

Phytoplanktondichte nach Auswertung des Sedimentfallenmaterials aus der Kieler Bucht, Station Boknis Eck. Daten von Mai 1986 bis Dezember 1986. Angaben in Anzahl sedimentierter Zellen pro m^{-2} und Tag (SOMMER, pers. Mittlg.)

Datum	Klasse	dominierende Art	Zellen $m^{-2}d^{-1}$
7.5. - 27.5.	Chrysophyceen	Sporen	112.000
		Dist. speculum	6.400
	Diatomeen	Achn. taeniata	71.000
27.5. - 2.6.	Chrysophyceen	Dist. speculum	362.000
		Sporen	450.000
2.6. - 16.6.	Diatomeen	Skel. costatum	2×10^6
	Peridineen	Sporen	4.5×10^6
	Chrysophyceen	Sporen	373.760
16.6. - 30.6.	Peridineen	Scripp. trochoideum	600.000
		Sporen	50.000
	Chrysophyceen	Sporen	750.000
	Diatomeen	Skel. costatum	400.000
14.7. - 23.7.	Diatomeen	Skel. costatum	40×10^6
	Peridineen	Scripp. troch.	200.000
		Sporen	200.000
	Chrysophyceen	Disteph. spec.	83.000
23.7 - 8.8.	Peridineen	Pro. minimum	20.000
	Diatomeen	Skeletonema cost.	125.000
8.8. - 15.8.	Peridineen	Pro. minimum	300.000
	Diatomeen	Skel. costatum	20.000
1.9. - 8.9.	Peridineen	Pro. minimum	600.000
	Diatomeen	Thal. nitzschioides	180.000
8.9. - 15.9.	Diatomeen	Ditylum brigh.	1.1×10^6
	Chrysophyceen	Sporen	600.000
	Peridineen	Sporen	15.000
15.9. - 22.9.	Diatomeen	Thal. nitzschioides	200.000
		Sporen	800.000
	Chrysophyceen	Sporen	700.000
22.9. - 29.9.	Diatomeen	Thal. nitzschioides	500.000
		Sporen	100.000
	Chrysophyceen	Sporen	370.000
	Peridineen	Pro. micans	40.000

Fortsetzung Tabelle 20:

Datum	Klasse	dominierende Art	Zellen $m^{-2}d^{-1}$
25.9. - 13.10.	Diatomeen	Rhizosol. alata	72×10^6
		Nitz. seriata	4×10^6
		Thal. nitzschioides	2×10^6
		Skel. costatum	2×10^6
	Chrysophyceen	Sporen	350.000
	Peridineen	Pror. micans	90.000
13.10.- 27.10.	Diatomeen	Chaet. didymum	1×10^6
		Nitz. seriata	800.000
		Thal. nitzschioides	300.000
	Peridineen	Pro. micans	84.000
		Ceratium	8.400
18.11.- 3.12.	Diatomeen	Thal. nitzschioides	400.000
	Chrysophyceen	Sporen	300.000
	Peridineen	Pror. micans	30.000
3.12. - 15.12.	Diatomeen	Thal. nitzschioides	120.000
		Sporen	120.000
	Chrysophyceen	Sporen	600.000
	Peridineen	Pro. micans	15.000

Anhand der Daten aus der Sinkstoff-Falle (Tabelle 20) und den Planktondichten in der Wassersäule kann die Blüte, die zu diesem Pigmentsignal führte, rekonstruiert werden:

Anfang Juni (2.6.86) baute sich die Blüte auf, was an zunehmenden Zellzahlen in der Wassersäule zu sehen war. Mitte Juni (16.6. 1986) waren 90% der Zellen in das Bodenwasser abgesunken. Zu diesem Zeitpunkt wurde eine Sedimentationsrate von 2 Millionen Diatomeenzellen m^{-2} und Tag ermittelt (Tabelle 20). Ende Juni, zu dem Zeitpunkt also, an dem im Sediment das Ereignis festgestellt werden konnte, waren fast keine Zellen im Bodenwasser oder in der Sprungschichttiefe zu finden. Die Blüte war sedimentiert und die Pigmente im Sediment nachweisbar.

Während die Chlorophyll-a-Messungen in der Wassersäule vom Juni (Abb. 17(a)) dieses Ereignis nicht wiedergeben, ist es durch die Zellzählungen in der Wassersäule (Tabelle 20) und die Pigmentmessungen im Sediment deutlich dokumentiert. Andere Arbeitsgruppen, die mit trichromatischen Methoden Chlorophyll und Gesamtcarotinoide im obersten Sedimentzentimeter bestimmten, konnten die Blüte ebenfalls nachweisen (EVERSBERG, pers. Mittlg.).

Hier zeigt sich, daß vereinzelt Chlorophyll-a-Messungen in der Wassersäule, wie sie routinemäßig bei planktologischen Untersuchungen durchgeführt werden, dazu führen, kurzfristig auftretende Blüten zu übersehen.

Zwei Wochen nach dieser Sommerblüte, Mitte Juli (14.7.1986), waren die Pigment-Werte im Sediment an der 12m-, der 17m- und der 28m-Station erheblich zurückgegangen. Die Gründe für den drastischen Konzentrationsrückgang an den Sandstationen liegen im strömungsbedingten horizontalen Transport des Materials in tiefere Gebiete und im Abbau des restlichen Materials durch sedimentlebende Tiere. Die schnelle Abnahme der Pigmentkonzentration an der 28m-Station ist wahrscheinlich auf starke Bodenströmungen in der Rinne zurückzuführen.

Anders als bei den Sand-Stationen und der 28m-Station, stiegen die Chlorophyll-a- und die Fucoxanthin-Werte auf der 19m-Station Mitte Juli an. Auch wenn man die hohen Standardabweichungen der Daten der 19m-Station vom 30. Juni in Betracht zieht, konnte die Diatomeenblüte an dieser Station erst mit zweiwöchiger Verspätung gegenüber den anderen Stationen im Sediment registriert werden. Während dieser Zeit (30.6. - 14.7. 1986) sedimentierte nur noch eine geringe Anzahl Diatomeen und Dinoflagellaten. Die 19m-Station zeichnet sich grundsätzlich durch besonders hohe Pigment- und Kohlenstoff-Gehalte in den obersten Zentimetern des Sedimentes aus. Innerhalb des untersuchten Stationsprofils war dies die Station mit dem größten Gehalt an organischer Substanz im Sediment und damit den höchsten Umsatzraten am Boden (EVERSBERG, pers. Mittlg.). Damit einher geht eine hohe Inhomogenität in der Verteilung des Materials in den obersten Sedimentschichten, eine mögliche Ursache für die großen Standardabweichungen innerhalb der Parallelproben.

Diese Schlick-Station erhält große Mengen horizontal transportierten Materials aus den höher gelegenen Sandgebieten, so daß aktuelle Eintragsereignisse sich weniger deutlich von den hohen Untergrundwerten absetzen.

Es ist auch zu berücksichtigen, daß die Proben an der 19m-Station mit einem Backengreifer genommen wurden. Dabei geht ein Teil des locker aufliegenden frisch sedimentierten Materials verloren, wie Vergleiche mit durch Taucher gewonnenen Kernen ergaben (SOMMER, pers. Mittlg.). Die niedrigen Werte zum Zeitpunkt der Sedimentation sind bedingt durch diesen Verlust von Oberflächenmaterial bei der Probennahme. Die hohen Werte zwei Wochen später zeigen, daß die Blüte nach bereits 14 Tagen durch Tiere in tiefere Sedimentschichten eingearbeitet worden ist, so daß sie auch zu messen ist, obwohl vermutlich die oberste Sedimentschicht bei der Probennahme verloren geht.

Die geringe Planktonentwicklung während der Spätsommerphase (August - September 1986) zeigte sich deutlich an allgemein niedrigen Pigmentkonzentrationen im Sediment aller Stationen (Abb. 11 - 16). Eine Dinoflagellatenblüte (600.000 Zellen m^{-2}), die Anfang September in der an der 28m-Station verankerten Falle nachgewiesen wurde, führte zum Anstieg der Peridinin-Konzentration nur an dieser Station.

Das am 13. Oktober 1986 auftretende Maximum in den Chlorophyll-a-Werten spiegelte die Sedimentation einer Phytoplankton-Herbstblüte (Beginn Anfang Oktober) wider. Während die Carotinoide bis Mitte November in hohen Konzentrationen zu messen waren (Abb. 13 - 16), wurden die chemisch weniger stabilen Chlorophylle schneller abgebaut.

Die Peridinin-Werte im Oktober und November zeigten besonders deutlich in 17m- und in 19m-Wassertiefe den speziell durch Dinoflagellaten verursachten Eintrag (Abb. 14 und 15). Dieser erwies sich als vergleichsweise gering, was auf den Abbau der Ceratien in der Wassersäule zurückzuführen ist.

Die Untersuchungen des Fallenmaterials aus diesem Zeitraum sind in Tabelle 20 wiedergegeben. Die höchsten Sedimentationswerte wurden Anfang Oktober (1.-13.10. 1986) ermittelt, als täglich 75 Millionen Diatomeenzellen m^{-2} sedimentierten. Erwartungsgemäß konnten während dieser Zeit auch große Mengen Dinoflagellaten der Art Ceratium in der Wassersäule beobachtet werden. Von diesen Ceratien blieb nur ein sehr geringer Teil während der Sedimentation intakt. Die Cellulosetheken der meisten Ceratien lösten sich in der Wassersäule auf und wurden in der Sedimentfalle nicht mehr gefunden (SOMMER, pers. Mittlg.), ein Phänomen, welches schon von NOJI et al. (1986) in der Kieler Bucht beobachtet wurde.

Die Auflösung der Dinoflagellaten-Zellstruktur innerhalb der Wassersäule begünstigt eine photochemische und oxidative Veränderung der Pigmente, sowie deren Abbau durch Zooplanktonfraß. Offenbar sind Copepoden in der Lage, Ceratien über eine zwischengeschaltete mikrobielle Nahrungskette als Energiequelle zu nutzen (NOJI et al. 1986). Auch die Tatsache, daß Ceratium keine Dauerstadien bildet, läßt erwarten, daß die auf das Sediment gelangenden Zellreste von der dort befindlichen Bodenfauna als Nahrungsquelle genutzt werden können. Demgegenüber bildet das Diatomeenplankton beim Absinken Dauerstadien und gelangt auf diese Weise unter Erhaltung der Pigmente und mit intakter Kieselschale auf die Sedimentoberfläche.

4.3. Zeaxanthin - ein Marker für Chrysophyceen in der Kieler Bucht

An drei Stationen wurden deutliche Maxima von Zeaxanthin nachgewiesen. Diese Maxima korrelieren mit den Diatomeenblüten, obwohl Zeaxanthin nachweislich kein Diatomeenpigment ist (STEWART 1974, GOODWIN 1980).

Zu den planktischen, zeaxanthinhaltigen Algengruppen zählen neben den Cyanophyceen vor allem die Chrysophyceen und Chlorophyceen. Letztere kommen in der Kieler Bucht nur als benthische Algen im oberen Littoralsaum vor. Cyanophyceen sind ebenfalls selten anzutreffen. Chrysophyceen, vor allem die Art Distephanus speculum, wurden demgegenüber im Sedimentfallenmaterial nachgewiesen, wobei die größten Zellzahlen dieser Algenklasse Anfang Juni 1986 und während des gesamten Herbstes (September bis Dezember 1986) gefunden wurden (SOMMER, pers. Mittlg., vgl. Tabelle 20).

Chrysophyceen enthalten ca. $0.8 \text{ mg Zeaxanthin g TG}^{-1}$ (GOODWIN 1980) und stellen eine bedeutende Quelle für Zeaxanthin im Sediment dar. Daneben kann ein Teil des im

Sediment gefundenen Pigmentes auch aus Braunalgen stammen. Dieser Teil läßt sich nur schwer quantifizieren, da die mehrjährigen Algen keine begrenzte Eintragszeit aufweisen.

Zeaxanthin weist eine relativ hohe Stabilität gegenüber chemischem Abbau auf. Deutlich wird dies, wenn man mit Hilfe des von GOODWIN (1980) angegebenen Fucoxanthin/Zeaxanthin Verhältnisses (3:1) für Chrysophyceen berechnet, wieviel mehr Fucoxanthin das Sediment bei einer gemessenen Zeaxanthin-Konzentration enthalten müßte, wenn beide Pigmente in ihrer Stabilität vergleichbar wären. Fucoxanthin unterliegt schon in der Wassersäule vielfältigen Umwandlungsprozessen (REPETA & GAGOSIAN 1984, 1987). Der Marker Zeaxanthin scheint demgegenüber zumindest über geologisch kurze Zeiträume ausgesprochen stabil zu sein.

4.4. Das Rotalgen-Markerpigment Lutein

Lutein ist in der Kieler Bucht spezifisch für Rotalgen. Darüber hinaus macht seine Stabilität gegenüber chemischen und bakteriellen Abbauprozessen im Sediment diesen Marker zu einem interessanten Parameter für den Eintrag luteinhaltiger Pflanzenbiomasse auch in anderen Meeresgebieten. Die Stabilität dieses Carotinoids wird bedingt durch seine relativ einfache chemische Struktur, die sich nur durch zwei Hydroxyl-Gruppen von der des chemisch stabilen β -Carotins unterscheidet.

Die Stabilität des Markers Lutein im Sediment wurde im Laborexperiment, in Detritus-Proben und schließlich in einem Sediment-Tiefenprofil von der 28m-Station untersucht.

4.4.1. Stabilität im Laborexperiment.

Die Untersuchungen im Labor ergeben eine Halbwertszeit von 3 Wochen für Chlorophyll-a in der Oberflächenschicht eines tierfreien Sedimentes. Das bedeutet, daß ohne den Einfluß von Makro- und Meiofauna innerhalb von 3 Wochen die Hälfte der in einem Sediment vorhandenen Chlorophyll-Moleküle chemisch und mikrobiell umgesetzt werden. Demgegenüber zeigt das Carotinoid Lutein überhaupt keine, und Fucoxanthin lediglich eine 30%ige Abnahme über die zehnwöchige Versuchsdauer.

In Abb. 18 ist die Abnahme der Pigmente Chlorophyll-a, Lutein und Fucoxanthin in tierfreiem Sediment als chemische Reaktion erster Ordnung dargestellt.

Aufgetragen ist die pro Zeiteinheit abgebaute Menge eines Pigmentes in Abhängigkeit von der noch vorhandenen Konzentration des Pigmentes zu diesem Zeitpunkt. Solche Übertra-

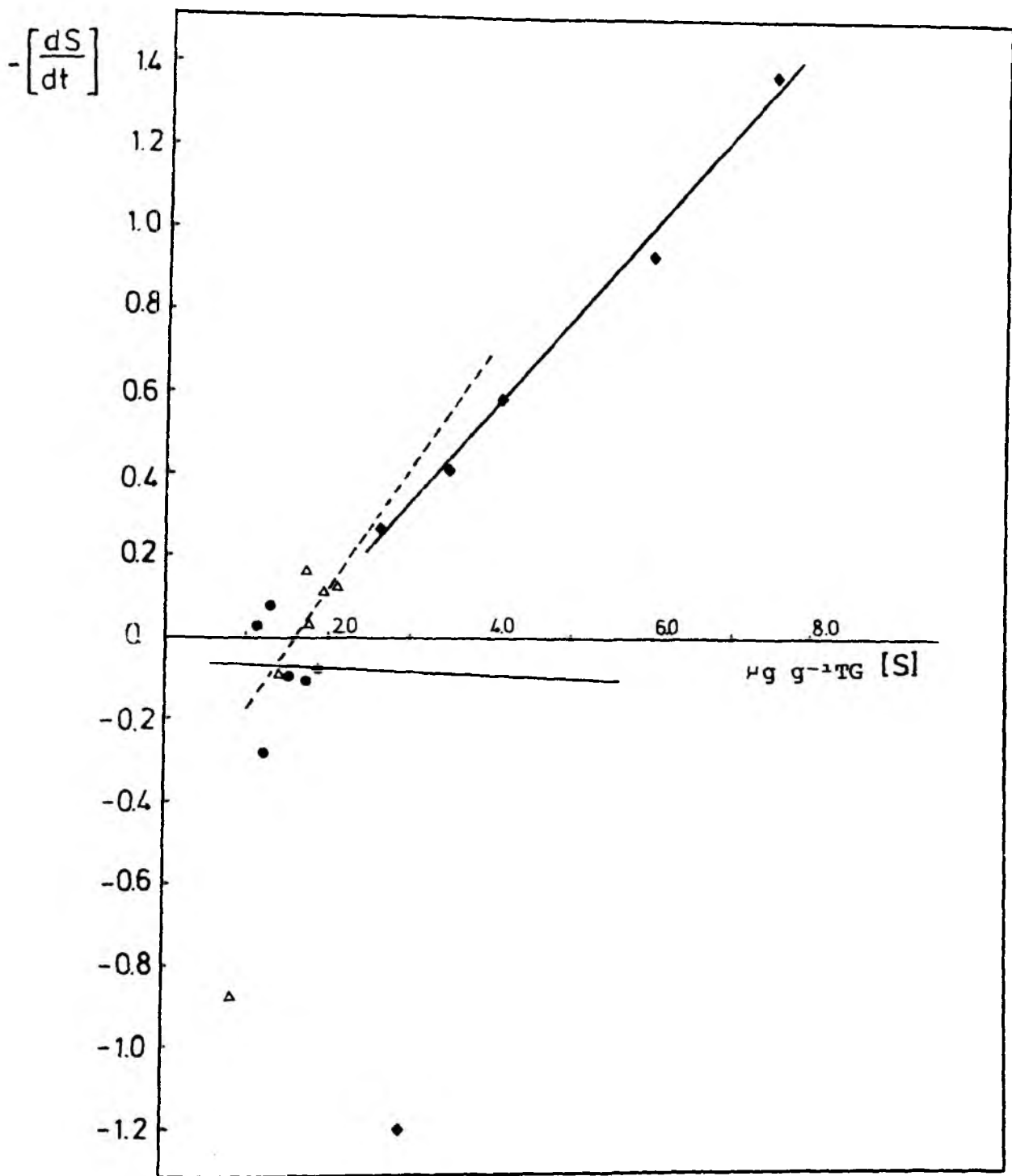


Abb. 18:
 Abnahme der Pigmente Chlorophyll-a ◆—◆, Fucoxanthin
 Δ---Δ und Lutein ●—● in tierfreiem Sediment.
 Berechnet als chemische Reaktion erster Ordnung. Versuchs-
 dauer: 10 Wochen.

gungen von Laborversuchen in mathematische Modelle sind problematisch. In diesem Fall gelingt jedoch eine gute Darstellung des Chlorophyll-a- und des Lutein-Abbaus, in der deutlich sichtbar wird, daß sowohl Chlorophyll-a, als auch das Xanthophyll Fucoxanthin erhebliche Abbauraten aufweisen, während die Regressionsgerade für Lutein fast achsenparallel verläuft. Lutein wird unter den Versuchsbedingungen nicht abgebaut, somit läßt sich keine Halbwertzeit berechnen.

Das Rotalgen-Markerpigment Lutein ist - und dies ist aufgrund seiner einfachen chemischen Struktur zu erwarten - in tierfreiem Sediment stabiler als Fucoxanthin. Fucoxanthin wird ähnlich schnell abgebaut wie Chlorophyll-a.

Tabelle 21:
Pigmentkonzentrationen [S] in $\mu\text{g g TG}^{-1}$

Woche	Chlorophyll- <u>a</u>		Lutein		Fucoxanthin	
	[S]	$-\frac{dS}{dt}$	[S]	$-\frac{dS}{dt}$	[S]	$-\frac{dS}{dt}$
0	7.3	1.4	0.0	--	--	--
1	5.9	0.95	1.22	0.08	2.05	0.13
2	2.8	-1,2	1.14	0.03	1.92	0.11
3	4.0	0.6	1.17	-0.27	0.82	-0.87
4	3.4	0.42	1.44	-0.09	1.69	0.16
6	2.56	0.27	1.62	-0.10	1.38	-0.09
10	1.5	--	1.81	-0.06	1.73	0.03
lineare Regression:						
	$y = 0.23x - 0.35$		$y = -0.01x - 0.05$		$y = 0.31x - 0.47$	
Korrelation:						
	0.99		-0.025		0.77	

4.4.2. Stabilität in Detritus aus der Kieler Bucht

Um die Stabilität des Markerpigments Lutein in situ zu untersuchen, wird natürlich gealterter Rotalgen-Detritus, der im Januar 1987 an den vier Untersuchungsstationen aus dem Sediment ausgesiebt und sortiert worden ist, bezüglich des Pigmentgehaltes pro g Trockengewicht verglichen.

In Tabelle 22 sind die Lutein-Konzentrationen im künstlichen Rotalgen-Detritus, so wie er für die Laborexperimente hergestellt wird, und im natürlichen "alten" Detritus aus dem Sediment aufgelistet. Zum Vergleich ist der Luteingehalt frischen Rotalgenmaterials ebenfalls aufgeführt.

Tabelle 22:
Lutein-Gehalt in künstlichem und natürlichem Rotalgen-Detritus sowie in frischen Algen. Werte für den "alten" Detritus vom Januar 1987. Angaben in $\mu\text{g Lutein g}^{-1}\text{TG}$ sowie in $\mu\text{g Lutein g C}_{\text{org}}^{-1}$

	Lutein	
	$\mu\text{g g TG}^{-1}$	$\mu\text{g g C}_{\text{org}}^{-1}$
frische Rotalgen	160	480 (L/C) _o
3 Tage gealterter künstlicher Detritus	160	640 (L/C) _D
Rotalgendetritus		
19m-Station	320	1280
28m-Station	380	1520
Mittelwert		$\bar{M}= 1400$ (L/C) ₁

Das als Marker verwendete Lutein besitzt eine wesentlich höhere chemische Stabilität, als der Rest der organischen Substanz. Der Lutein-Gehalt von Detritus im Verhältnis zum organischen Kohlenstoff nimmt mit der Wassertiefe zu. Alle Detritusfraktionen zeigen darüber hinaus deutlich höhere Lutein-Konzentrationen als frisches Algenmaterial.

4.4.3. Stabilität in einem anoxischen Sedimentkern von der 28m-Schlickstation in der Kieler Bucht

Für die Beurteilung der Stabilität eines Stoffes in einem Sediment ist eine Bezugssubstanz von bekannter geochemischer Stabilität erforderlich. Dies können stabile natürliche oder synthetische (anthropogene) Verbindungen sein, die zusammen mit den Substanzen unbekannter Stabilität in das Sediment gelangt sind.

Bei Pigmentuntersuchungen bietet sich die Verwendung von β -Carotin als stabile Bezugssubstanz an, da β -Carotin aufgrund seiner apolaren Eigenschaften wenig reaktiv ist.

WATTS & MAXWELL (1977) untersuchten einen 175m langen Tiefsee-Sedimentkern aus einer Rinne (Cariaco Trench) im Kontinentalschelf-Gebiet vor der Küste Venezuelas (Probennahme im Rahmen des Deep-Sea Drilling Project). Die Autoren konnten β -Carotin aus einer 340.000 Jahre alten Sedimentschicht in gleicher Konzentration wie aus der Sedimentoberfläche isolieren. Unter der Voraussetzung, daß die Sedimentationsraten des Phytoplanktons in dieser Schelf-Region über den untersuchten Zeitraum konstant waren, zeigt dies, daß β -Carotin im Gegensatz zu den anderen untersuchten Pigmenten 340.000 Jahre ohne Abbau überstanden hat, also geologisch stabil ist. β -Carotin scheint, deutlich stabiler gegenüber chemischer und bakterieller Zersetzung zu sein, als die meisten anderen Pigmente, sieht man von tierischem Abbau in oxischen Oberflächensedimenten ab.

Bei geochemischen Untersuchungen derart langer Sedimentkerne wird der bioturbirte Oberflächenhorizont (die oberen 0-10cm Sediment) eines Kerns, wie auch in diesem Fall, meist nicht untersucht. Die Autoren interessierten sich vorwiegend für die geochemische Stabilität eines Markers in einer Sedimenttiefe, in welcher nur noch diagenetische Prozesse eine Rolle spielen.

An der 28m-Station sedimentieren große Mengen organischen Materials auf eine gering besiedelte anoxische Sedimentoberfläche. Hier wird das Pigment β -Carotin, obwohl es eine Konzentrationsabnahme in den obersten 20cm Sediment zeigt, als stabile Bezugsgröße für die Verteilung der organischen Substanz in der Sedimentsäule herangezogen. Die errechnete Halbwertszeit von 90 Jahren in dieser oberen Sedimentzone zeichnet β -Carotin als stabilen Marker aus.

Ein Vergleich der prozentualen Änderung der β -Carotin-Konzentration mit der eines beliebigen anderen Pigmentmarkers über verschiedene Sedimenthorizonte, wird als Maß für die chemische Stabilität dieses Markers angesehen. Nimmt der Marker vergleichbar langsam mit β -Carotin ab, so gilt er als chemisch stabil. Instabilität gegenüber den chemischen Einflüssen im Sediment zeigt sich in der, im Vergleich zu β -Carotin, wesentlich schnelleren Abnahme eines Markers (Tabelle 23).

Eine weitere Möglichkeit, die Stabilität eines Pigmentes zu beurteilen, besteht in der Berechnung seiner Halbwertszeit. Abb. 19 gibt die prozentuale Abnahme für die untersuchten Carotinoide β -Carotin, Lutein und Fucoxanthin wieder. Die Abnahme von Lutein (in % Oberflächenkonzentration) steht in Übereinstimmung mit der Abnahme von β -Carotin. Lutein ist demnach in seiner Stabilität mit β -Carotin vergleichbar. Fucoxanthin und die Chlorophylle sind deutlich weniger stabil und zeigen einen Konzentrationsrückgang um etwa 90% schon in 2cm Sedimenttiefe.

Peridinin und Diatoxanthin sind schon im 2cm tiefen Sedimenthorizont nicht mehr nachzuweisen, was auf die sehr geringen Konzentrationen im Oberflächenmaterial und eine geringe chemische Stabilität dieser Pigmente zurückzuführen ist. Zeaxanthin wird in dem Sedimentkern nicht analysiert.

Tabelle 23:

Abnahme verschiedener Pigmente über 20cm Sedimenttiefe in einem anoxischen Schlicksediment aus der Kieler Bucht (28m-Station). Werte in % der Oberflächen-Konzentration des jeweiligen Pigmentes (Berechnet nach Tabelle 19). Aus diesen Datensätzen lassen sich Abbauraten und damit Halbwertzeiten der wichtigsten Markerpigmente berechnen. Dazu wurde eine Sedimentationsrate von 1.4mm a^{-1} nach ERLLENKEUSER et al. (1974) zu Grunde gelegt (18cm $\hat{=}$ 130 Jahre).

Horizont	Chl-a	PPY	Chl-b	Fuco	Lut	β -Carotin
cm	%	%	%	%	%	%
0- 1	100	100	100	100	100	100
2	18.8	14.3	10.2	11.0	65.0	63.6
5- 6	14.5	-	-	29.0	70.9	100.0
8-10	10.2	17.4	-	12.0	54.5	54.5
14-15	8.7	15.6	-	9.0	36.4	27.3
16	5.8	13.5	-	3.0	16.0	18.2
18	2.9	5.7	-	2.0	18.9	27.3
Halbwertzeit/Jahre	<1		<1	8	80-85	90-93

Lutein erweist sich, betrachtet man das dargestellte Profil (Abb. 19) und die berechnete Halbwertzeit von 80 Jahren, als vergleichsweise stabiler Marker. Dies wird besonders deutlich, wenn man die berechnete Lutein-Halbwertzeit mit der Halbwertzeit von Fucoxanthin (8 Jahre) und Chlorophyll-a (1 Jahr) vergleicht. Dennoch zeigt die stetige Abnahme der Lutein-Konzentration innerhalb des Profils, daß Lutein zumindest in den oberen 20cm dieses anoxischen Sedimentes abgebaut wird. Diese Abnahme ist auf die Bioturbationsaktivität der Bodenfauna zurückzuführen, durch die abgelagerte Partikel periodisch wieder an die Sedimentoberfläche zurücktransportiert werden können, wobei sie in oxische Verhältnisse und unter den Einfluß tierischen Abbaus gelangen (POWILLEIT 1988).

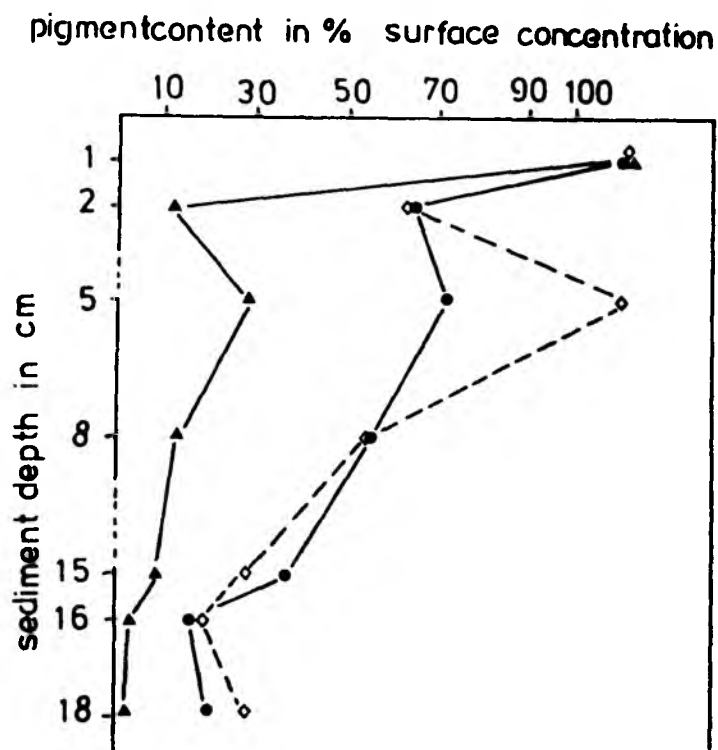


Abb. 19:
 Änderung der Pigmentkonzentrationen in einem 23cm langen Sedimentkern von der 28m-Station, Boknis Eck. Angaben in % Oberflächenkonzentration (vgl. Tabelle 23). Lutein (●---●), β-Carotin (◇---◇), Fucoxanthin (▲---▲)

4.5. Anreicherung von Lutein aus Rotalgenmaterial im obersten Zentimeter des Sedimentes der Schlickstationen

4.5.1. Lutein-Messungen an der 19m- und an der 28m-Station

Lutein aus Rotalgen ist nur an den beiden Schlickstationen in 19m- und in 28m-Wassertiefe während des Herbstes und des Winters meßbar. In den nicht-akkumulierenden Sandsedimenten in 12m- und in 17m-Wassertiefe wird der Rotalgen-Marker hingegen nicht gefunden.

Ab September steigen die Lutein-Konzentrationen an beiden Schlickstationen kontinuierlich, während die Phytoplankton-Marker kurzfristige vertikale Eintragsereignisse widerspiegeln.

Die Akkumulation von Lutein setzt sich während des Herbstes an der 19m-Station fort. Auf der 28m-Station sind die Lutein-Werte, wie auch die Fucoxanthin- und die Chlorophyll-a-Werte im November leicht rückläufig. Diese synchrone Abnahme der Konzentrationen von Markern aus unterschiedlichen Quellen läßt vermuten, daß die locker aufliegende oberste Sedimentschicht durch eine Bodenströmung verwirbelt wurde. Ab Mitte Dezember kommt es an der 28m-Station zu einem erneuten Anstieg des Luteins. Dieser kann mit der Resedimentation des aufgewirbelten Materials, in dem die weniger stabilen Pigmente Chlorophyll-a und Fucoxanthin inzwischen weitgehend abgebaut sind, erklärt werden. Es kann sich aber auch um die langsame Akkumulation von neuem, horizontal transportiertem Makroalgenmaterial handeln. Dafür sprechen die im Winter an dieser Station langsam steigenden Chlorophyll-a-Werte.

4.5.2. Bilanzierung der Kohlenstoff-Deposition und der Kohlenstoff-Produktion durch Rotalgen in der Kieler Bucht

Auf der Basis der Lutein-Messungen in der obersten Sedimentschicht der Sandschlick-Station (19m) und der Schlick-Station (28m) kann die jährliche Deposition von Rotalgen-Kohlenstoff zunächst für diese Stationen selbst berechnet werden.

Anschließend können die für beide Stationen ermittelten Kohlenstoff-Depositionswerte auf die Fläche der gesamten akkumulierenden Schlick- bzw. Sandschlicksedimente in der Kieler Bucht hochgerechnet werden. Der errechnete Wert gibt die Menge an organischem Kohlenstoff aus Rotalgen wieder, der während des Untersuchungszeitraumes von einem Jahr in die Sedimente der Kieler Bucht eingetragen wurde.

Grundlage für die Berechnung der Deposition von Rotalgen-Kohlenstoff ist das Lutein zu Kohlenstoff-Verhältnis $(L/C)_1$. Dieses Verhältnis wird auf der Basis des an der 19m- und an der 28m-Station ausgesiebten und sortierten Detritus bestimmt (Tabelle 22).

Der Wert $(L/C)_1$ repräsentiert das Verhältnis, in welchem das Markerpigment Lutein und der organische Kohlenstoff aus Rotalgen zusammen in die oberste Sedimentschicht gelangen. In der Sedimentoberfläche wird sowohl die Remineralisation der organischen Substanz, als auch der Abbau des Markers durch die Bodenfauna fortgesetzt. Damit ändert sich das Verhältnis $(L/C)_1$ in ein unbekanntes Verhältnis $(L/C)_x$. $(L/C)_x$ variiert über das Vertikalprofil des Sedimentes. Dabei bewirkt ein Zusammenspiel komplexer Vorgänge wie Bioturbation, Resuspension, tierische und bakterielle Zersetzung und diagenetische Prozesse, daß Marker und organische Substanz unterschiedlich schnell abgebaut werden.

Des weiteren kann aus den Lutein-Messungen im Sediment an der 19m- und an der 28m-Schlickstation die jährlich neu produzierte Menge an Rotalgenmaterial in der gesamten Kieler Bucht berechnet werden. Allerdings wird hier das Lutein/Kohlenstoff-Verhältnis aus frischen Rotalgen $(L/C)_0$ (Tabelle 22) zugrunde gelegt.

Die Differenz zwischen der im Littoral produzierten Rotalgen-Kohlenstoffmenge und der im Sediment deponierten Rotalgen-Kohlenstoffmenge ergibt den Verlust an organischem Kohlenstoff aus Algenmaterial während des lateralen Transportes vom Wuchsort der Algen im Littoral bis zum Ablagerungsort in den Rinnen. Dieser Verlust entsteht durch "leaching" und mikrobiellen Abbau des Materials, sowie durch Tierfraß am Wuchsort und während des Transportes.

Für diese Berechnungen wird die unbekannte Abbaurate von Lutein durch Tiere in der Oberflächenschicht der Schlicksedimente vernachlässigt und Lutein vereinfacht als chemisch stabiler Marker betrachtet. Darüber hinaus müssen die Ergebnisse der Bilanzierung an der Hangstation in 19m Wassertiefe, die sich durch dichte tierische Besiedelung auszeichnet (Tabelle 13), wegen der geringen Schichtdicke des untersuchten Sedimenthorizontes von 1-2cm als Minimumberechnungen angesehen werden.

Umrechnung Trockengewicht in Kohlenstoff:

Rotalgen enthalten etwa 25% organischen Kohlenstoff im Trockengewicht (eigene Messungen und SCHRAMM, pers. Mittlg.). Zur Umrechnung von Algen-Trockengewicht in organischen Kohlenstoff wurde daher der Faktor 0.25 eingesetzt.

4.5.3. Rotalgen-Deposition an der 19m-Sandschlick-Station

An der 19m-Station steigt der Lutein-Gehalt im Herbst um 40mg m^{-2} . Anschließend fallen die Werte bis Mitte Februar um ca. 20mg m^{-2} (Abb. 20). In Tabelle 24 sind die Konzentrationsdifferenzen für die beiden relevanten Zeitintervalle wiedergegeben und in g Trockengewicht bzw. in g organischen Kohlenstoff umgerechnet. Insgesamt beträgt die Kohlenstoff-Deponie aus Rotalgen während des Untersuchungsjahres 14g m^{-2} in einer 1cm starken Oberflächensediment-Schicht an der 19m-Sandschlick-Station.

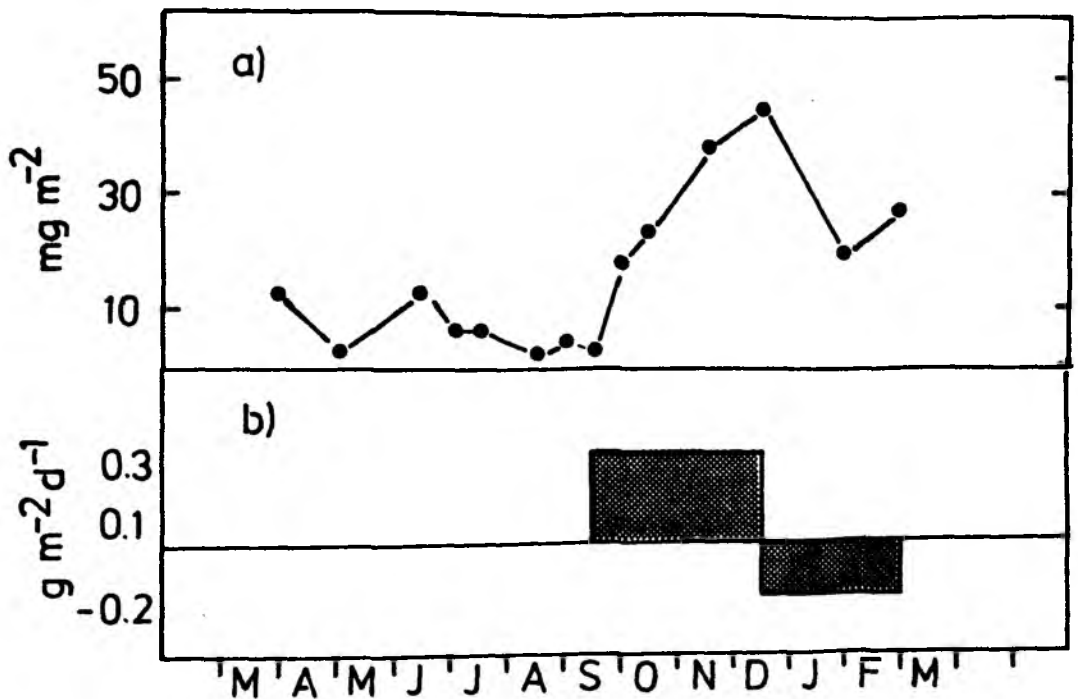


Abb. 20: Lutein Jahresgang im Sediment der 19m-Station, Gabelsflach West (0-1cm Sedimenttiefe). Proben aus dem Zeitraum: April 1986 bis März 1987. Werte in mg m^{-2} (a), Rotalgenkohlenstoff-Akkumulationsraten in den einzelnen Perioden (vgl. Tabelle 24) im obersten Sedimentzentimeter an der 19m-Station. Werte in $\text{g Rotalgenkohlenstoff m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (b)

Tabelle 24 :

Bilanzierung der Lutein und Kohlenstoff-Deposition aus Rotalgen im Oberflächensediment (1cm) an der 19m-Sandschlick-Station, Gabelsfach-West. Beprobungszeitraum: 3. April 1986 bis 30. März 1987. Umrechnung der Lutein-Werte in g Kohlenstoff auf der Basis des Verhältnisses (L/C), aus natürlichem Detritus von der 19m-Station (vgl. Tabelle 21).

Periode	Datum	Tage	Lutein-Gehalt mg m ⁻²	Lutein-Depos. mg m ⁻² d ⁻¹	Kohlenst. Gehalt g m ⁻²	Kohlenst. Depos. g m ⁻² d ⁻¹
I	8.9. -15.12.	98	+40	+0.4	+31.2	+0.32
II	15.12.-28. 2.	74	-22	-0.3	-17.2	-0.23
gesamt		172	+18		+14.0	

4.5.4. Rotalgen-Deposition an der 28m-Schlickstation

Die im Untersuchungszeitraum an der 28m-Station gemessenen Lutein-Anreicherungen aus Rotalgen sind in Tabelle 25 aufgelistet.

Von Anfang September bis Ende Oktober ist eine Lutein-Zunahme von 35mg m⁻² zu verzeichnen. Die Konzentrationen gehen innerhalb der nächsten 6 Wochen um 15mg m⁻² zurück und steigen bis Ende März um weitere 30mg m⁻² (Abb. 21). Die Anreicherung von Lutein aus Rotalgen an dieser Station innerhalb des Untersuchungsjahres beträgt 33g m⁻² Oberflächensediment in einer 1cm starken Schicht.

An der 28m-Station wird im Untersuchungsjahr mehr als doppelt so viel Lutein aus Makroalgen-Detritus abgelagert, wie an der 19m-Station (Tabellen 24 und 25). Das liegt zum Teil daran, daß an der 19m-Sandschlick-Station durch Resuspension von Sediment, aufgrund windinduzierter Turbulenzen und dem anschließendem Horizontaltransport des resuspendierten Detritus in Richtung der tiefer gelegenen Schlicksediimente, zuvor abgelagertes Material aus dem Sediment verlo-

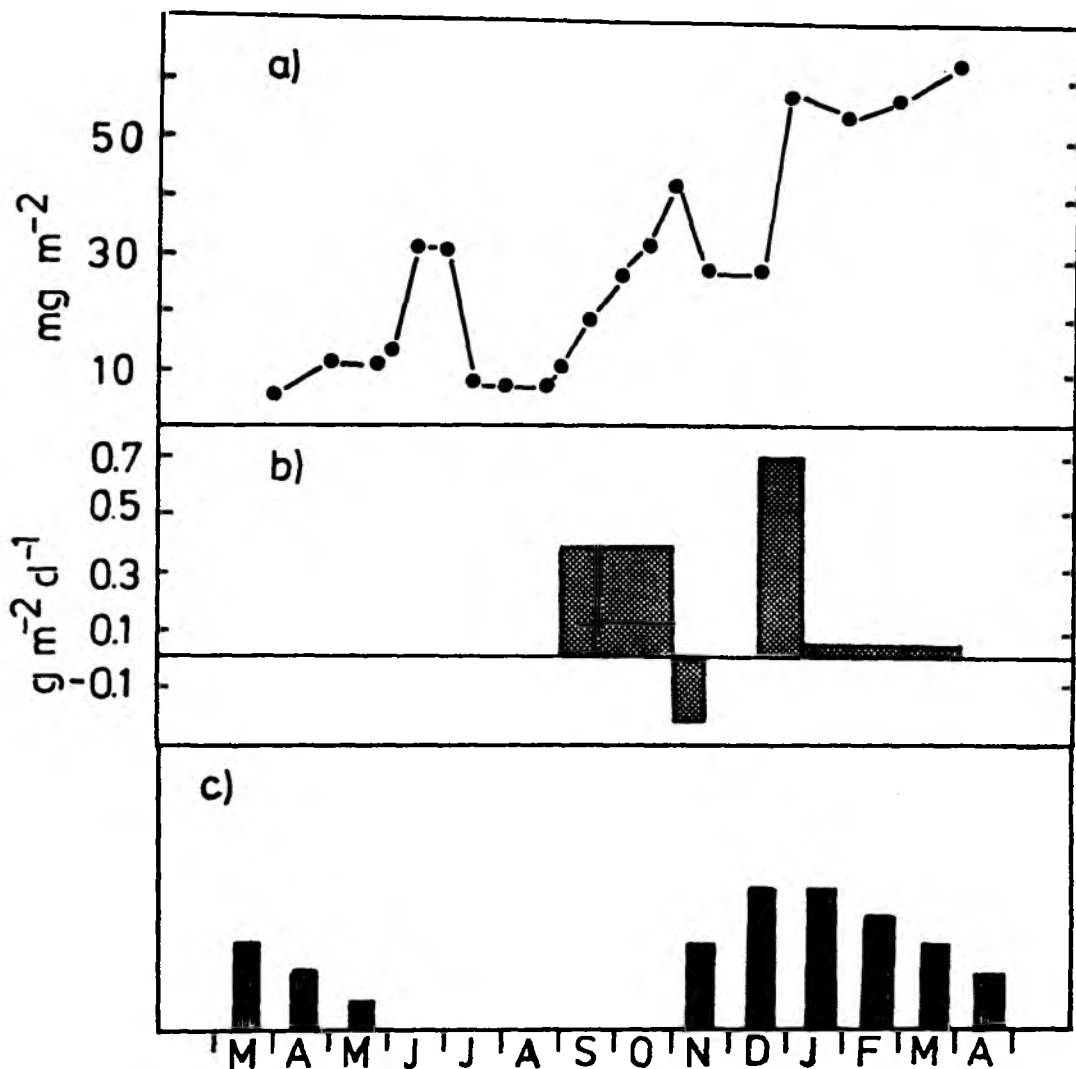


Abb. 21:

Lutein Jahresgang im Sediment der 28m-Station Boknis Eck (0-1cm Sedimenttiefe). Proben aus dem Zeitraum April 1986 bis März 1987. Werte in mg m^{-2} (a), Rotalgenkohlenstoff-Akkumulationsraten in den einzelnen Perioden (vgl. Tabelle 25) im obersten Sedimentzentimeter an der 28m-Station. Werte in $\text{g Rotalgenkohlenstoff m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (b), Menge der erranten Makroalgen in der Kieler Bucht (Station Boknis Eck) nach SCHOMANN (1975), semiquantitative Werte (c)

Tabelle 25:

Bilanzierung der Lutein und Kohlenstoff-Deposition aus Rotalgen im Oberflächensediment (1cm) der 28m-Schlick-Station, Boknis Eck. Beprobungszeitraum: 3. April 1986 bis 30. März 1987. Umrechnung der Lutein-Werte in g Kohlenstoff auf der Basis des Verhältnisses (L/C)₁ aus natürlichem Detritus von der 28m-Station (Tabelle 21)

Periode	Datum	Tage	Lutein-Gehalt mg m ⁻²	Lutein-Depos. mg m ⁻² d ⁻¹	Kohlenst. Gehalt g m ⁻²	Kohlenst. Depos. g m ⁻² d ⁻¹
I	1. 9.-30.10.	61	+35	+0.4	+23.0	+0.38
II	30.10.-12.11.	45	-15	-1.25	- 9.9	-0.22
III	12.11.-15.12.	33	0	0.0	0.0	0.0
IV	15.12.- 8. 1.	23	+25	+1.0	+16.4	+0.71
V	8. 1.-31. 3.	104	+ 5	+0.06	+ 3.3	+0.03
gesamt		210	+50		+32.8	

ren geht. Solche windinduzierten Wasserbewegungen setzen sich nur selten bis in die Rinne hinein fort, so daß einmal in 28m Tiefe abgelagertes Material nur durch sehr starke Kanalströmungen am Boden der Rinne wieder resuspendiert und abtransportiert werden kann. Dies erklärt auch die außergewöhnlich hohen Sedimentationsraten die für diese Station angegeben werden (ERLENKEUSER et al. 1974, BALZER et al. 1987).

Darüber hinaus kann auch der Verlust der Oberflächenschicht bei der Probennahme mit dem Backengreifer zu den geringeren Pigmentwerten an der 19m-Station geführt haben.

Für die Gesamtbilanz der Deposition von Rotalgen-Kohlenstoff im Sediment der Kieler Bucht werden die an den beiden Schlickstationen gemessenen Rotalgen-Kohlenstoff-Konzentrationen (Tabelle 26) auf die vergleichbaren Schlick- und Sandschlick-Gebiete der Kieler Bucht hochgerechnet. Als "vergleichbar" sind solche Gebiete anzusehen, die sowohl vom Sedimenttyp, als auch von der Tiefe mit den untersuchten Stationen übereinstimmen.

In der Kieler Bucht sind dies nach BABENERD & GERLACH (1987):

316 km² Sandschlickgebiete in 18-30m Wassertiefe,
 355 km² Schlickgebiete in 18-30m Wassertiefe,

Tabelle 26 :

Bilanzierung der Deposition von organischem Kohlenstoff aus Rotalgen im obersten Sedimentzentimeter der Schlickgebiete in der Kieler Bucht. Beprobungszeitraum: April 1986 - März 1987. Fläche der Schlick- und der Sandschlickgebiete in der Kieler Bucht nach BABENERD & GERLACH (1987)

Station	Sedimenttyp	Fläche km ²	Lutein- Gehalt mg m ⁻²	Kohlenstoff Deposition t km ⁻² a ⁻¹	C _{org} -Deposition in d. K. Bucht t a ⁻¹
19m	Sandschlick	316	18	14.0	4.424
28m	Schlick	355	40	32.8	11.644
gesamt		670			16.068

Der für das Oberflächensediment der Schlickgebiete unter 18m-Wassertiefe errechnete Gesamteintrag aus Rotalgen beträgt ca. 16.000t Kohlenstoff pro Jahr in den obersten 1-1.5 Sedimentzentimetern. Das ergibt eine Menge von 64.000t Trockengewicht als jährliche Deposition in den Schlickarealen der Kieler Bucht. (Rechnet man mit einer Tiefenwirkung des Eintrags bis in 3cm Sedimenttiefe, verdoppelt sich dieser Wert.)

Da das Verhältnis (L/C)₀ aus frischem Algenmaterial das Dreifache des Wertes (L/C)₁ aus Detritus beträgt, kann eine jährliche Produktion von Rotalgen in der Kieler Bucht von ca. 192.000t Trockengewicht oder 48.000t Kohlenstoff pro Jahr auf der Basis dieser Markeruntersuchungen berechnet werden. Dieser Wert stimmt überein mit den nach MEYER berechneten 170.000t TG (MEYER, unveröff. Daten) und mit neueren Vegetationsuntersuchungen aus der Kieler Bucht (BREUER, pers. Mittlg.).

Der Kohlenstoff-Verlust während des Transportes der losgerissenen Algen vom Littoral bis in die Rinnen entspricht dem Differenzbetrag zwischen Kohlenstoff-Produktion und der Kohlenstoff-Deponie und beträgt demzufolge ca. 32.000t. Diese Fraktion des jährlich in der Kieler Bucht produzierten Rotalgenkohlenstoffs wird durch Tiere und Bakterien am Boden und in der Wassersäule umgesetzt und gelangt deshalb nicht zur Ablagerung in den Rinnen.

Anhand dieser Zahlen läßt sich die jährliche Phytoplanktonsedimentation mit der Makroalgendeponie in der Kieler Bucht vergleichen:

Die jährliche Phytoplanktonproduktion beträgt etwa 100 - 150g PPC $m^{-2}y^{-1}$. Davon sedimentieren 40-65g PPC $m^{-2}a^{-1}$ (VON BRÖKEL 1975, SMETACEK 1980). Das ergibt eine jährliche Sedimentation von ca. 130.000t PPC in der Kieler Bucht ($2571km^2$, BABENERD & GERLACH 1987).

Demgegenüber erscheint die berechnete Deposition von 16.000t Rotalgenkohlenstoff pro Jahr in der Kieler Bucht, entsprechend etwa 10% der Phytoplanktonsedimentation, nur von untergeordneter Bedeutung zu sein.

Da die Akkumulation des Makroalgenmaterials auf die Schlick- und Sandschlicksedimente beschränkt ist, ist das Verhältnis zwischen dem sedimentierenden Planktonkohlenstoff und dem lateral eingetragenen Makroalgenkohlenstoff in diesem $670km^2$ großen Areal ebenfalls interessant. Die (vertikale) Sedimentation von Phytoplankton liefert in diesen Schlickgebieten ca. 33.500t PPC pro Jahr, also rund das Doppelte des berechneten Rotalgeneintrags von 16.000t organischem Kohlenstoff in der obersten 1-1.5cm starken Sedimentschicht. Rechnet man mit einer gleichhohen Luteinkonzentration auch nur in den oberen 3 Sedimentzentimetern, so würde das bedeuten, daß der Kohlenstoffeintrag durch Rotalgen in die Schlickareale der Kieler Bucht die selbe Größenordnung wie die Phytoplankton-Sedimentation in diesen Gebieten erreichen könnte.

Bei dieser Rechnung wird allerdings die Menge des lateral transportierten Kohlenstoffs aus Phytoplankton nicht berücksichtigt. GRAF et al. (1983) schätzen die Menge des horizontal transportierten organischen Materials auf das Vier- bis Siebenfache, verglichen mit dem vertikalen Eintrag.

Erste Hinweise, daß es sich bei dem horizontal transportierten Material zu einem beträchtlichen Teil um Makroalgen und deren Detritus handelt, erbrachten Sedimentuntersuchungen von BALZER et al. (1987) und WEFER et al. (1987) an der 28m-Station bei Boknis Eck. Die Autoren fanden hohe Kalziumcarbonat und Jod-Gehalte in der 9cm starken oberen Sedimentschicht. Jod ist ein bekannter Inhaltsstoff von Rotalgen, während Kalziumcarbonat aus den Gehäusen epiphytisch auf Makroalgen lebender Bryozoen und Foraminiferen stammt. Makroalgen weisen daher einen Anteil von bis zu 25% Kalziumcarbonat am Trockengewicht auf (WEFER et al. 1987).

Auch die C/N-Verhältnisse und die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte lassen vermuten, daß die obere Sedimentschicht an dieser Station einen im Vergleich zum Phytoplanktoneintrag hohen Anteil an Makrophytenmaterial enthält. Einen Eintrag terrestrischen Materials schlossen die Autoren aufgrund der Ergebnisse von C/N-Analysen aus (BALZER et al. 1987).

Nach LIEBEZEIT (1986) stellen Makrophyten ca. 3/4 der gesamten Kohlenhydratfraktion im Sediment an der 28m-Station. Xylose, Mannose und Galaktose sind typische Makro- und vor allem Rotalgenzucker, die im Phytoplankton nicht gefunden werden.

Durch die Verwendung von Carotinoiden als biogene Marker im Sediment kann im Rahmen dieser Arbeit sedimentiertes Phytoplanktonmaterial zum erstenmal eindeutig von eingetragenen Makroalgen-Detritus unterschieden werden.

Darüber hinaus gelingt es, die Deponie von Rotalgen-Kohlenstoff, der den größten Anteil am gesamten Makroalgen-Kohlenstoff stellt, anhand der Messungen des chemisch stabilen Markerpigmentes Lutein in der Sedimentoberfläche zweier repräsentativer Stationen in der Kieler Bucht abzuschätzen.

Als ein Ergebnis läßt sich der Rotalgen-Kohlenstoffgehalt im Sediment der Kieler Bucht mit weniger als 10% des insgesamt sedimentierenden organischen Materials veranschlagen. Die restlichen 90% werden durch das Phytoplankton und Zooplankton-Faeces geliefert.

In den Senken und Rinnen der Kieler Bucht, wo Schlicksedimente organisches Material akkumulieren und wo hohe Sedimentationsraten für die Anlieferung großer Mengen Materials sorgen, kann der Anteil des Rot- bzw. Makroalgen-Kohlenstoffs im Sediment bis zu 50% der gesamten organischen Fraktion betragen.

Damit wird deutlich, daß horizontal transportierter Detritus, vor allem aus Makroalgen, einer der wesentliche Gründe für die Sauerstoffzehrung in den Rinnen der Kieler Bucht ist.

5. Literatur

- ABELE, D. & W. SCHRAMM, 1988. Carotenoids as biomarkers for macrophyte derived detrital material in a coastal shallow water ecosystem. 22. EMBS, Barcelona 1987, in press.
- AITZETMÜLLER, K., W.A. SVEC, J.J. KATZ, & H.H. STRAIN, 1968. Structure and chemical identity of Diadinoxanthin and the prinzipal xanthophyll of Euclena. Chem. Commun. 1: 32-33.
- BAKER, E.W. & J.W. LOUDA, 1984. Perylene occurrence, alkylation and possible sources in deep ocean sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 48: 1043-1058.
- BAKER, E.W. & G.D. SMITH, 1977. Fossil Porphyrins and Chlorins in deep ocean sediments. In: T.F. YEN (ed.), Chemistry of Marine Sediments. Ann Arbor Sci. Publ.:73-99
- BALZER, W., 1986. Forms of phosphorus and its accumulation in coastal sediments of Kieler Bucht. Ophelia 26: 19-35
- BALZER, W., H. ERLLENKEUSER, M. HARTMANN, P.J. MÜLLER & F. POLLEHNE, 1987. Diagenesis and exchange processes at the benthic boundary. In: Seawater-sediment interactions in coastal waters. J. RUMOHR, E. WALGER & B. ZEITZSCHEL (eds.), Springer Verlag Berlin, New York: 111-161
- BIDIGARE, R.R., M.C. KENNICUTT & J.M. BROOKS, 1985. Rapid determination of Chlorophylls and their degradation products by HPLC. Limnol. Oceanogr. 30: 432-435
- BILLET, D.S.M., R. LAMPITT, A.L. RICE & R.F. MANTOURA, 1983. Seasonal sedimentation of phytoplankton to the deep sea benthos. Nature 302: 520-522.
- BLACK, H., 1978. Vegetationsdynamische Untersuchungen an epilithischen Algengemeinschaften im Sublitoral der westlichen Ostsee unter besonderer Berücksichtigung des Problems der produktionsbiologischen Bestandsabschätzung. Reports SFB 95, 44: 1-134.
- BLUMER, M., R. GUILLARD & T. CHASE, 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. Mar. Biol. 8: 183-189
- BOON, J.J., H. HINES & L.A. Burlingame, 1983. Organic geochemical studies of solar lake laminated cyanobacterial mats. Advan. Org. Geochem. 1981: 207-227.
- BRAUMANN, T. & L.H. GRIMME, 1981. Reversed phase HPLC of chlorophylls and carotenoids. Biochim. Biophys. Acta 637: 8-17.

- BREUER, G. & W. SCHRAMM, 1988. Changes in macroalgal vegetation of Kiel Bight (Western Baltic Sea) during the past 20 years - causes and consequences. *Kieler Meeresforsch., Sonderh.* 6, in press.
- BROWN L.M., B.T. HARGRAVE & M.D. MAC KINNON, 1981. Analysis of chlorophyll-a in sediments by HPLC. *Can. Jour. Fish. Aquat. Sci.* 38: 205-208.
- BYERS, J.D. & J.G. ERDMAN, 1981. Low temperature degradation of carotenoids as a model for early diagenesis in recent sediments. *Adv. Org. Geochem.* 1981: 725-732.
- CARPENTER S.R., M.M. ELSER & J.J. ELSER, 1986. Chlorophyll production, degradation, and sedimentation: Implications of paleolimnology. *Limnol. Oceanogr.* 31: 112-124.
- CONOVER, R.J., R. DURVASULA, S. ROY & R. WANG, 1986. Probable loss of chlorophyll-derived pigments during passage through the gut of zooplankton, and some of the consequences. *Limnol. Oceanogr.* 31: 878-887.
- CZYTRICH H., U. EVERSBERG & G. GRAF, 1986. Interaction between pelagial and benthal during autumn in Kiel Bight. II. Benthic activity and chemical composition of organic matter. *Ophelia* 26: 123-133.
- DAEMEN, E.A.M., 1986. Comparison of methods for the determination of chlorophyll in estuarine sediments. *Netherl. J. Sea. Res.* 20: 21-28.
- DALEY, R.J., 1973. Experimental characterization of lacustrine chlorophyll diagenesis. 2. Bacterial, viral and herbivore grazing effects. *Arch. Hydrobiol.* 72: 409-439.
- DIDYK, B., B. SIMONEIT, S.C. BRASSELL & G. EGLINTON, 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272: 216-222.
- EGLINTON, G. & M.J. MURPHY (eds.), 1969. *Organic Geochemistry.* Springer Verlag, Berlin.
- ERLENKEUSER, H., E. SUESS & H. WILLKOMM 1974. Industrialization affects heavy metal and carbon isotops concentrations in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38: 823-842
- ESKINS, K. & H.J. DUTTON, 1979. Sample preparation for HPLC of higher plant pigments. *Anal. Chem.* 51: 1885-1886.
- FIKSDAHL, A., P. FOSS, S. LIAAEN-JENSEN & H.W. SIEGELMAN, 1983. Carotenoids of blue-green algae - 11. Carotenoids of chromatically-adapted cyanobacteria. *Comp. Biochem. Physiol.* 76B: 599-601.

- FOSS, P., 1985. Applied carotenoid chemistry - algal chemosystematics and food chain studies. Ph.D. Thesis, University of Trondheim (NTH): 1-327
- GERLACH, S.A., 1986. Langfristige Trends bei der Nährstoffkonzentration im Winterwasser und Daten für eine Bilanzierung der Nährstoffe in der Kieler Bucht. Rep. Mar. Res. 31: 153-174
- GERLACH, S.A., 1984. Oxygen depletion 1980-1983 in coastal waters of the Federal Republic of Germany. Berichte aus dem Institut für Meereskunde an der Christian-Albrechts-Universität Kiel, Nr. 130: 1-87
- GIESKES, W.W. & G.W. KRAAY, 1984. Phytoplankton, its pigments and primary production at a central North Sea station in May, July and September 1981. Netherl. J. Sea Res. 18: 51-70.
- GOODWIN, T.W., 1980. The biochemistry of carotenoids. Vol. 1, Plants. Chapman & Hall, London, New York.
- GOYENS, L., E. POST, F. DEHAIRST, A. VANDENHOUDT & W. BAYENS, 1982. The use of High Pressure Liquid Chromatography with fluorimetric detection for chlorophyll-a determination in natural extracts of chloropigments and their degradation products. Intern. J. Environm. Anal. Chem. 12: 51-63.
- GRAF, G., R. SCHULZ, R. PEINERT & L. MEIER-REIL, 1983. Benthic response to sedimentation events during autumn to spring at a shallow water station in the Western Kiel Bight. Mar. Biol. 77: 235-246.
- GRAF, G., W. BENGTTSSON, U. DIESNER, R. SCHULZ & H. THEEDE, 1982. Benthic response to sedimentation of a spring phytoplankton bloom: process and budget. Mar. Biol. 67: 201-208.
- GRANELI, W. & K. SUNDBÄCK, 1986. Can microbenthic photosynthesis influence below-halocline oxygen conditions in the Kattegat? Ophelia 26: 195-206.
- GRÜNDEL, E., 1982. Ökosystem Seegraswiese: Qualitative und quantitative Untersuchungen über Struktur und Funktion einer Zostera Wiese vor Surendorf (Kieler Bucht). Dissertation, Universität Kiel: 1-161.
- GUILIZZONI, P., G. BONOMI, G. GALANTI & D. RUGGIU, 1983. Relationship between sedimentary pigments and primary production: evidence from core analysis of twelve Italian lakes. Hydrobiologia 103: 103-106.

- HAGER, A. & T. MEYER-BERTENRATH, 1967. Die Identifizierung der an Dünnschichten getrennten Carotinoide grüner Blätter und Algen. *Planta* 76: 149-168.
- HAGER, A. & T. MEYER-BERTENRATH, 1966. Die Isolierung und quantitative Bestimmung der Carotinoide und Chlorophylle von Blättern, Algen und isolierten Chloroplasten mit Hilfe dünn-schichtchromatographischer Methoden. *Planta* 69: 198-217.
- HAJIBRAHIM, S.K., P.J.C. TIBBETTS, C.D. WATTS, J.R. MAXWELL & G. EGLINTON, 1978. Analysis of carotenoids and porphyrin pigments of geochemical interest by HPLC. *Anal. Chem.* 50: 549-553.
- HALLEGRAEFF, G.M. & S.W. JEFFREY, 1985. Description of new chlorophyll-a alteration products in marine phytoplankton. *Deep-Sea Res.* 32: 697-705.
- HARRISON, P.G., 1982. Control of microbial growth and of amphipod grazing by water-soluble compounds from leaves of Zostera marina. *Mar. Biol.* 67: 225-230.
- HARRISON, P.G. & K.H. MANN, 1975. Detritus formation from eelgrass (Zostera marina L.). The relative effects of fragmentation, leaching and decay. *Limnol. Oceanogr.* 20: 924-934.
- HAUG, A. & B. LARSEN, 1955. Carotene content of some Norwegian seaweeds, and observation on the breakdown of carotene in seaweeds and seaweed meal. *Second Int. Seaweed Symp. Trondheim 1955.* T. BRAARUD & N.A. SÖRENSEN (eds.), Pergamon Press : 16-23.
- HAWKINS, A.J.S., B.L. BAYNE, R.F.C. MANTOURA & C.A. LLEWELLYN, 1986. Chlorophyll degradation and absorption throughout the digestive system of the blue mussel Mytilus edulis L. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 96: 213-223
- JEFFREY, S.W., 1974. Profiles of photosynthetic pigments in the ocean using TLC. *Mar. Biol.* 26: 101-110.
- JEFFREY, S.W., 1968. Quantitative thin-layer chromatography of chlorophylls and carotenoids from marine algae. *Biochem. Biophys. Acta* 162: 271-285.
- JEFFREY, S.W., 1961. Paper-chromatographic separation of chlorophylls and carotenoids from marine algae. *Biochem. J.* 80: 336-342.
- JEFFREY, S.W. & G. M. HALLEGRAEFF, 1987. Chlorophyllase distribution in ten classes of phytoplankton: a problem for chlorophyll analysis. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 35: 293-304.

- KIRK, J.T.O. (ed.), 1983. Light and photosynthesis in aquatic ecosystems. Cambridge Univ. Press, London.
- KLEIN, B., W.W. GIESKES & G. KRAAY, 1986. Digestion of chlorophylls and carotenoids by the marine protozoan Oxyrrhis marina by HPLC analysis of algal pigments. J. Plankton Res. 8: 827- 836.
- KLEPPEL, G.S. & R.E. PIEPER, 1984. Phytoplankton pigments in the gut contents of planktonic copepods from coastal waters off southern California. Mar. Biol. 78: 193-198.
- KNIGHT, R. & R.F.C. MANTOURA, 1985. Chlorophyll and carotenoid pigments in Foraminifera and their symbiotic algae: analysis by HPLC. Mar. Ecol. Progr. Ser. 23: 241-249.
- KOKA, P. & P.S. SONG, 1978. Protection of chlorophyll-a by carotenoids from photodynamic decomposition. Photochem. Photobiol. 28: 509-515.
- KREVELEN VAN, D.W., 1984. Organic geochemistry - old and new. Organic Geochem. 6: 1-10.
- KVENVOLDEN, K.A. 1981. Organic geochemistry in the Deep-Sea Drilling Project. SEPM Spec. Publ. 32: 227-249.
- LEHMAN, P.W., 1981. Comparison of chlorophyll-a and carotenoid pigments as predictors of phytoplankton biomass. Mar. Biol. 65: 237-244.
- LEWEY, S.A. & J. GORHAM, 1984. Pigment composition and photosynthesis in Sargassum muticum. Mar. Biol. 80: 109-115.
- LIAAEN-JENSEN, S., 1977. Algal carotenoids and chemosystematics. In: FAULKNER, D.J. & W.H. FENICAL(eds.), Marine natural products chemistry. Plenum Press, New York: 239-259.
- LIBBERT, E., 1987. Lehrbuch der Pflanzenphysiologie. 4. Auflage. G. Fischer Verlag, Stuttgart, New York: 1-434.
- LIEBEZEIT, G., 1986. Pelagic and benthic sources of sedimentary carbohydrates in a shallow-water environment, Kiel Bight, Baltic. Mar. Geol. 71: 201-213.
- LIEBEZEIT, G., 1980. Chlorophyll-a in marine phytoplankton: Separation by HPLC and specific fluorimetric detection. J. High Res. Chromatogr. Chrom. Com. 3: 531-533.
- LIEBEZEIT, G. & J. BARTEL, 1983. Reversed phase HPLC Separation of fossile chlorines. J. High Res. Chromatogr. Chrom. Com. 6: 573-574.

- LIEBEZEIT, G. & B. VON BODUNGEN, 1987. Biogenic fluxes in the Bransfield Strait: planktonic versus macroalgal sources. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 36: 23-32.
- LOUDA, J.W. & E.W. BAKER, 1986. The biogeochemistry of chlorophyll. In: SOHN, M.L. (ed.), *Organic marine geochemistry. A.C.S. Symposium Ser.* 1986: 107-126.
- LOUDA, J.W. & E.W. BAKER, 1984. Perylene occurrence, alkylation and possible sources in deep ocean sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48: 1043-1058.
- MANTOURA, R.F.C. & C.A. LLEWELLYN, 1983. The rapid determination of algal chlorophyll and carotenoid pigments and their break down products in natural waters by HPLC. *Anal. Chim. Acta* 151: 297-314.
- MOSS, B., 1967. Studies on the degradation of chlorophyll-a and carotenoids in freshwaters. *New Phytol.* 67: 49-59.
- MOSS, B. 1967(a), A spectrophotometric method for the estimation of percentage degradation of chlorophylls to pheopigments in extracts of algae. *Limnol. Oceanogr.* 12: 335-345.
- NELLS, H.J. & A.P. DE LENHEER, 1983. Isocratic nonaqueous reversed-phase liquid chromatographie of carotenoids. *Anal. Chem.* 55: 270-275.
- NEWELL, R.C., M.I. LUCAS, B. VELIMIROV & L.J. SEIDERER, 1980. Quantitative significance of dissolved organic losses following fragmentation of kelp (Ecklonia maxima and Laminaria pallida). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 2: 45-59.
- NITSCHKE, H., 1974. Neoxanthin and fucoxanthinol in Fucus vesiculosus. *Biochim. Biophys. Acta* 338: 572-576.
- NOJI, T., U. PASSOW & V. SMETACEK, 1986. Interaction between pelagical and benthal during autumn in Kiel Bight. I. Development and sedimentation of phytoplankton blooms. *Ophelia* 26: 333-349.
- PARSONS, T.R., 1961. On the pigment composition of eleven species of marine phytoplankters. *J. Fish. Res. Bd. Canada* 18: 1017.
- PARTALI, V., S. LIAAEN-JENSEN, T. SLAGSVOLD & J.T. LIFJELD, 1987. Carotenoids in food chain studies II. The food chain of Parus spp. monitored by carotenoid analysis. *Comp. Biochem. Physiol.* 87b: 885-888.

- PEAKE, E., D.J. CASAGRANDE & G. HODGSON, 1974. Fatty acids, chlorins, hydrocarbons, sterols and carotenoids from a Black Sea core. In: DEGENS & ROSS (eds.), The Black Sea geology, chemistry and biology. Americ. Ass. Petr. Geologists, Memoir 20: 505-523.
- POWILLEIT, M., 1988. Die Bioturbationsleistung des Priapuliden Halicryptus spinulosus in der Kieler Bucht. Diplomarbeit, Universität Kiel: 1-67.
- REICHARDT, W., 1987. Burial of Antarctic macroalgal debris in bioturbated deep-sea sediments. Deep-Sea Res. 34: 1761-1770.
- REPETA, D.J. & R.B. GAGOSIAN, 1987. Carotenoid diagenesis in recent marine sediments. I. The Peru continental shelf (15°S, 75°W). Geochim. Cosmochim. Acta 51: 1001-1009.
- REPETA, D.J. & R.B. GAGOSIAN, 1982. Carotenoid transformations in coastal marine waters. Nature 295: 51-54.
- REPETA, D.J. & R.B. GAGOSIAN, 1981. Carotenoid transformation products in the upwelled waters off the Peruvian Coast: Suspended particulate matter, sediment trap material and zooplankton fecal pellet analysis. Adv. Org. Geochem.: 380-388.
- RICE, D.L., 1982. The detritus nitrogen problem: New observations and perspectives from organic geochemistry. Mar. Ecol. Progr. Ser. 9: 153-162.
- RICE, D.L. & K.R. TENORE, 1981. Dynamics of carbon and nitrogen during the decomposition of detritus derived from marine macrophytes. Est. Coast. Shelf Sci. 13: 681-690.
- RIDOUT, P., P.J.C. TIBBETS & R.J. MORRIS, 1984. Novel carotenoid pigments in organic rich sediments from the Peru continental shelf. Oceanol. Acta 7: 363-367.
- RIEMANN, B., 1978. Carotenoid interference in the spectrophotometric determination of chlorophyll degradation products from natural populations of phytoplankton. Limnol. Oceanogr. 23: 1059-1066.
- RUMOHR, J., E. WALGER & B. ZEITSCHER, 1987. Seawater-sediment interactions in coastal waters. An interdisciplinary approach. Lecture Notes on Coastal & Estuarine Studies 13: 1-338.
- SANGER, J.E. & E. GORHAM, 1972. Stratigraphy of fossile pigments as a guide to the postglacial history of Kirchner Marsh, Minnesota. Limnol. Oceanogr. 17: 840-854.

- SCHMIDT, C., 1980. Some aspects of marine algae decomposition. *Ophelia* Suppl. 1: 257-264.
- SCHMIDT, C., 1978. Untersuchungen zum Stoffumsatz und zur Dynamik von Abbauprozessen bei benthischen Makroalgen und Seegras der Kieler Bucht. Dissertation, Universität Kiel: 1-98.
- SCHOMANN, H., 1977. Qualitative und quantitative Untersuchungen an der erranten Vegetationskomponente im Phyto-benthos der Westlichen Ostsee. Diplomarbeit, Universität Kiel: 1-95.
- SCHWENDINGER, R.B. & J.G. ERDMAN, 1963. Carotenoids in sediments as a function of environment. *Science* 141: 809-810.
- SHUMAN, F.R. & C.J. LORENZEN, 1975. Quantitative degradation of chlorophyll by a marine herbivore. *Oceanogr.* 20: 580-586.
- SIBERT, J.R., 1982. Roles for detritus in complementing productivity of coastal systems. In: L.M. SRIVASTAVA (ed.), Synthetic and degradative processes in marine macrophytes. W. de Gruyter & Co., Berlin, New York: 207-211.
- SIMOLA, H., 1983. Limnological effects of peatland drainage and fertilization as reflected in the varved sediment of a deep lake. *Hydrobiologia* 106: 43-57.
- SMETACEK, V., 1980. Annual cycle of sedimentation in relation to plankton ecology in Western Kiel Bight. *Ophelia* Suppl. 1: 65-76.
- SMETACEK, V., B. VON BODUNGEN, B. KNOPPERS, R. PEINERT, F. POLLEHNE, P. STEGMANN & B. ZEITZSCHEL, 1984. Seasonal stages characterizing the annual cycle of an inshore pelagic system. *Rapp. P.-v. Réun. Cons. int. Explor. Mer.* 183 : 126-135
- SMITH, B.D. & R.E. FOREMANN, 1984. An assessment of seaweed decomposition within a southern Strait of Georgia seaweed community. *Mar. Biol.* 84: 197-205.
- SMITH, S.V., 1981. Marine macrophytes as a global carbon sink. *Science* 211: 838-840.
- SOO HOO, J.B. & D.A. KIEFER, 1982. Vertical distribution of pheopigments. *Deep-Sea Res.* 29: 1539-1551.
- STEWART, W.D.P. (ed.), 1974. Algal Physiology and Biochemistry. 3.1. Pigments. *Bot. Monographs* 10: 161-205.

- STRANCHER, B. & F. ZONTA, 1984. Comparison between straight and reversed phases in the HPLC fractionation of retinol isomers. *J. Chromat.* 234: 244-248.
- TREIBS, A., 1936. Chlorophyll- und Häminderivate in organischen Mineralstoffen. *Angew. Chem.* 49: 682-686.
- VAIRAVAMURTHY, A. & K. MOPPER, 1987. Geochemical formation of organosulfur compounds (thiols) by addition of H₂S to sedimentary organic matter. *Nature* 329: 623-625.
- WANG, R. & R.J. CONOVER, 1986. Dynamics of gut pigment in the copepod Temora longicornis and the determination of in situ grazing rates. *Limnol. Oceanogr.* 31: 867-877.
- WATTS, C.D. & J.R. MAXWELL, 1977. Carotenoid diagenesis in a marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41: 493-497.
- WATTS, C.D., H. KJOSEN & J.R. MAXWELL, 1977. The potential of carotenoids as environmental indicators. *Adv. Org. Geochem.* 1975: 391-413.
- WEFER, G., W. BALZER, B. VON BODUNGEN & E. SUESS, 1987. Biogenic carbonates in temperate and subtropical environments: production and accumulation, saturation state and stable isotope composition. In: *Seawater-sediment interactions in coastal waters*. J. RUMOHR, E. WALGER & B. ZEITZSCHEL (eds.), Springer Verlag Berlin, New York: 263-303
- WEIGELT, M., 1985. Auswirkungen des Sauerstoffmangels 1981 auf Makrozoobenthos und Bodenfische in der Kieler Bucht. *Ber. Inst. f. Meereskunde, Kiel* 138: 1-122
- WHITICAR, M.J., 1978. Relationships of interstitial gases and fluids during early diagenesis in some marine sediments. *Reports SFB 95, 35*: 1-152.
- WHYTE, J., J. ENGLAR & P. BORGMAN, 1981. Compositional changes on freshwater leaching of the marine algae Nereocystis luetkana and Makrocystis integrifolia. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 38: 193-198.
- WILSON, J.O., I. VALIELA & T. SWAIN, 1985. Sources and concentration of vascular plant material in sediments of Buzzards Bay, Massachusetts, USA. *Mar. Biol.* 90: 129-137.
- WRIGHT, S.W. & S.W. JEFFREY, 1987. Fucoxanthin pigment markers of marine phytoplankton analysed by HPLC and HPTLC. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 38: 259-266.
- ZAPATA, M., A.M. AYALA, J.M. FRANCO & J.L. GARRIDO, 1987. Separation of chlorophylls and their degradation products in marine phytoplankton by RP-HPLC. *Chromatographia* 23: 26-30.

ZÜLLIG, H., 1982. Untersuchungen über die Stratigraphie von Carotinoiden im geschichteten Sediment von 10 Schweizer Seen zur Erkundung früherer Phytoplankton-Entfaltungen. Schweiz. Zeitg. f. Hydrologie 44: 1-98.