

**Sterole im herbstlichen Weddellmeer (Antarktis):
Großräumige Verteilung, Vorkommen und Umsatz**

**Sterols in the autumnal Weddell Sea (Antarctica):
large-scale distribution, occurrence, and turnover**

Anneke Mühlebach

**Ber. Polarforsch. 302 (1999)
ISSN 0176 - 5027**

Anneke Mühlebach
Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung
Sektion Biologie I - Chemie
Am Handelshafen 12
D - 27570 Bremerhaven

Die vorliegende Arbeit ist die inhaltlich unveränderte Fassung
einer Dissertation, die im Oktober 1998 dem Fachbereich 2
(Biologie/Chemie) der Universität Bremen vorgelegt wurde

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	IV
Summary	VII
1 Einleitung und Fragestellung	1
2 Die Verbindungsklasse der Sterole	3
2.1 Nomenklatur	3
2.2 Nachweis und Isolierung	4
2.3 Biosynthese	5
2.4 Funktion.....	7
2.5 Vorkommen mariner Sterole und strukturelle Besonderheiten	8
3 Das Untersuchungsgebiet Weddellmeer	11
3.1 Hydrographie des Untersuchungsgebietes.....	11
3.2 Ökologie des Untersuchungsgebietes	13
4 Material und Methoden	15
4.1 Material zur Beschreibung der ozeanischen Sterolverteilung	15
4.2 Material zur Beschreibung der Sterolquellen und -senken	17
4.3 Methode zur Spurenbestimmung von Sterolen	18
4.3.1 Reinigung der Reagenzien	18
4.3.2 Filtration von Seewasser.....	18
4.3.3 Extraktion aus marinen Matrices.....	19
4.3.4 Derivatisierung	20
4.3.5 GC-MS-Analyse	21
4.4 Identifizierung der Sterole	24
4.4.1 Gaschromatographische Retention	24
4.4.2 Massenspektrometrische Detektion.....	26
4.4.2.1 Fragmentierung des Ringsystems	26
4.4.2.2 Fragmentierung der Seitenkette	28
4.5 Qualitätssicherung der eingesetzten Methoden	29
4.5.1 Wiederfindungen von internen Standards.....	29
4.5.2 Überprüfen der Extraktionseffizienz.....	31
4.5.3 Einfluß der Filtration auf die Wiederfindung und die Extraktionsausbeute.....	32
4.5.4 Variation der Extraktionsdauer	34
4.5.5 Variation der Standzeiten vor der Extraktion.....	35
4.5.6 Blindwert und Nachweisgrenze	35

4.6	Diskussion der Methode	37
	4.6.1 Trennung von gelösten und partikulären Sterolen.....	37
	4.6.2 Extraktion.....	38
	4.6.3 Probenaufreinigung.....	39
	4.6.4 GC-MS-Analyse.....	39
5	Ergebnisse	43
5.1	Planktische Organismen als Quellen der Sterole	43
	5.1.1 Sterole in Copepoden und Euphausiaceen.....	43
	5.1.2 Sterole in <i>Salpa thompsoni</i>	44
	5.1.3 Sterole in antarktischen Diatomeen.....	45
5.2	Sterole im Oberflächenwasser	52
	5.2.1 Begleitende Messungen im Oberflächenwasser.....	52
	5.2.2 Nachgewiesene Sterole.....	54
	5.2.3 Gruppierung der Sterole mit multivariaten statistischen Methoden.....	56
	5.2.4 Zusammenhang von Sterolen, Chlorophyll <i>a</i> und POC.....	58
	5.2.5 Vergleich der Sterolkonzentrationen in eisbedecktem und eisfreiem Oberflächenwasser.....	58
	5.2.6 Vergleich der Sterolkonzentrationen in Herbst und Frühjahr.....	60
5.3	Sterole in der Tiefsee	62
	5.3.1 Begleitende Messungen in der Tiefsee.....	62
	5.3.2 Verteilung der gelösten Sterole.....	64
	5.3.3 Verteilung der partikulären Sterole.....	65
	5.3.4 Änderung des Sterolmusters mit der Tiefe.....	65
	5.3.5 Vergleich der Sterolkonzentrationen in Herbst und Frühjahr.....	69
5.4	Oberflächensedimente als Senke der Sterole	70
	5.4.1 Sterolkonzentrationen im Oberflächensediment.....	70
	5.4.2 Vorkommen von Stanolen und Stenonen.....	74
6	Diskussion	77
6.1	Planktische Organismen als Quellen der Sterole	77
	6.1.1 Einfache Sterolmuster in Copepoden und Euphausiaceen.....	77
	6.1.2 Komplexe Sterolmuster in <i>Salpa thompsoni</i>	79
	6.1.3 Vielfalt an Sterolen in Diatomeen.....	81
	6.1.4 Einfluß des vorherrschenden Planktons auf das Sterolmuster.....	88
6.2	Sterole im Oberflächenwasser	93
	6.2.1 Nur wenige Sterole dominieren.....	93
	6.2.2 Phytoplankton sukzessionen beeinflussen das Sterolmuster im Wasser.....	99
	6.2.3 Eingeschränkte Eignung als Biomarker.....	100

6.3	Sterole in der Tiefsee	103
	6.3.1 Zwei unterschiedliche Verteilungstypen.....	103
	6.3.2 Mit der Tiefe ändert sich das Muster.....	105
	6.3.3 Umbau von Phytosterolen durch Zooplankton.....	106
6.4	Oberflächensedimente als Senke der Sterole	109
	6.4.1 Einfache Sterolmuster in Tiefseesedimenten.....	109
	6.4.2 Erhöhtes Verhältnis von Stanolen zu Stenolen in Sedimenten.....	111
6.5	Abschätzung des Sterolumsatzes	113
	6.5.1 Abbau im Oberflächenwasser.....	113
	6.5.2 Abbau in der Tiefsee und im frischen Bodenwasser.....	115
	6.5.3 Abbau an der Grenzschicht Sediment-Wasser.....	117
7	Ausblick	119
	Literatur	121
	Danksagung	133
	Anhänge	135
	A1 Gelöste Sterole in Seewasserproben.....	135
	A2 Partikuläre Sterole in Seewasserproben.....	137
	A3 Biologische Begleitmessungen.....	139
	A4 Herkunft der Planktonproben.....	142
	A5 Herkunft der Sedimentproben.....	144
	A6 Massenspektren der Sterole (TMS-Ether) in Seewasserproben.....	145
	A7 Massenspektren der Sterole (TMS-Ether) in Crustaceen.....	152
	A8 Massenspektren der Sterole (TMS-Ether) in <i>Salpa thompsoni</i>	153
	A9 Massenspektren der Sterole (TMS-Ether) in Diatomeen.....	154
	A10 Massenspektren der Sterole (TMS-Ether) in Oberflächensediment.....	155
	A11 Trivialnamen der Sterole.....	156

Zusammenfassung

Kenntnisse zum Vorkommen und zur Verteilung organischer Substanzen in den Ozeanen tragen dazu bei, stoffliche Veränderungen und biogeochemische Kreisläufe zu verstehen. Diese Studie beschäftigte sich mit dem Schicksal von Sterolen im antarktischen Weddellmeer, denn dort gelangt während der Bildung von Bodenwasser Wasser aus der Oberfläche in die Tiefe. Auf einem Transekt zwischen Kapp Norvegia und der Antarktischen Halbinsel wurde während des südlichen Herbstes die großräumige Verteilung gelöster und partikulärer Sterole von der Wasseroberfläche bis auf den Meeresboden bestimmt. Eine gaschromatographische-massenspektrometrische Methode wurde entwickelt, die den Spurennachweis von Sterolen bis zu wenigen Pikogramm Sterol pro Liter Seewasser erlaubte. Zur Charakterisierung der Sterolquellen und -senken wurden Phytoplankton, Zooplankton und Oberflächensedimente untersucht.

In der Wasseroberfläche konnten 30 Sterole mit 26 bis 30 Kohlenstoffatomen nachgewiesen werden, was auf viele Quellen deutete. Etwa die Hälfte der Sterole zeigte im Ringskelett eine Doppelbindung Δ^5 , aber auch gesättigte und Δ^7 -Sterole wurden gefunden. Die Seitenketten bestanden aus 7 bis 11 Kohlenstoffatomen und wiesen bei rund einem Drittel der Sterole eine Doppelbindung Δ^{22} auf; $\Delta^{24(28)}$ -Sterole wurden ebenfalls häufig beobachtet. Trotz dieser Vielfalt trugen nur sechs Sterole zu über 75 % zum Gesamtsterolgehalt bei: 24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol, Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol, Cholest-5-en-3 β -ol, 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol, 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol und 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol.

Im eisbedeckten Oberflächenwasser des herbstlichen Weddellmeeres wurden Sterolkonzentrationen gefunden, die zwei Größenordnungen unter den Konzentrationen des Südfrühjahrs lagen. Partikuläre Sterole zeigten Konzentrationen von je 20 ng/l Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol, Cholest-5-en-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol. Cholest-5-en-3 β -ol dominierte mit rund 10 ng/l die gelösten Sterole. Nördlich des Transektes wurden im eisfreiem Oberflächenwasser bis zu 10 mal höhere Konzentrationen gelöster Sterole gefunden. Dort entfielen die höchsten Gehalte auf das Phytosterol 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol.

Das in der Wasseroberfläche des Weddellmeeres vorherrschende Sterolmuster konnte über die Verteilung der vorkommenden Planktonspezies und deren Sterolzusammensetzung angenähert werden. Die Diatomeen *Flagilariopsis (Nitzschia) sublinearis*, *Nitzschia lecontei*, *Entomoneis kufferathii* und *Chaetoceros sp.* enthielten Δ^5 -4-Desmethyl-Sterole mit 27 bis 29

Kohlenstoffatomen. *Flagilariopsis* erwies sich als wichtige Quelle für Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol; *Phaeocystis* lieferte 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol. Die Quelle von 24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol wurde in heterotrophen Organismen vermutet. Die Diatomeen *Corethron pennatum* (*criophilum*) und *Corethron inerme* enthielten 4-methylierte Δ^7 - und Δ^8 -Sterole, die in anderen Diatomeen und auch in den Seewasserproben nicht gefunden worden waren. Diese Sterole stellen spezifische Biomarker dar und können für weiterführende Umsatzuntersuchungen genutzt werden. Alle untersuchten Copepoden und Euphausiaceen besaßen einfache Sterolmuster mit über 60 % Cholest-5-en-3 β -ol. Die Salpe *Salpa thompsoni* zeigte dagegen ein komplexes Muster. Neben Δ^5 -Sterolen traten auch Δ^7 -Sterole auf. Ein Zusammenhang zwischen den Sterolen in dieser Salpe und Sterolen in der Nahrung der Salpe ist wahrscheinlich.

Im Weddellmeer gelöste Sterole zeigten zwei unterschiedliche Verteilungen. Phytosterole wiesen bis zu 30fache Konzentrationsabnahmen von der ozeanischen Oberfläche bis in die Tiefe auf. Cholest-5-en-3 β -ol war in allen Tiefen gleichförmig verteilt. Sein Anteil am Sterolgehalt wuchs von 40 % in der eisbedeckten Oberfläche des Weddellmeeres auf rund 90 % in Bodennähe. Diese Zunahme verdeutlichte den Einfluß heterotropher Organismen, insbesondere der Copepoden und Euphausiaceen. Ihre an Cholest-5-en-3 β -ol reichen Kotballen transportierten dieses Sterol schnell in die Tiefe. Die partikulären Sterole wiesen ähnliche Verteilungen wie die gelösten Sterole auf, besaßen jedoch noch steilere vertikale Konzentrationsgradienten.

Die Verteilung der Sterole wurde weder von aktuellen biologischen Ereignissen noch von den großen Zirkulationsprozessen des Weddellwirbels geprägt. Phytosterole zeigten keinen einfachen Zusammenhang mit dem Vorkommen von Chlorophyll *a*. Alte Wassermassen, deren letzter Kontakt zur Atmosphäre Jahrzehnte zurück lag, fielen nicht mit ausgeprägten Sterolminima zusammen. Vielmehr wurden die beobachteten Sterolverteilungen im wesentlichen durch die Auflösung sinkender Partikel und deren Um- und Abbau bestimmt.

Cholest-5-en-3 β -ol, 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol und 24-Ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol dominierten in küstenfernen Oberflächensedimenten des Weddellmeeres. Die Sedimente spiegelten die Sterolzusammensetzung sinkender Partikel wider. Das Sterolmuster der antarktischen Sedimente zeigte Ähnlichkeit zum Muster in Tiefseesedimenten anderer Meere, die Sterolgehalte lagen jedoch etwa eine Größenordnung niedriger.

Über die Dauer der Eisbedeckung und über Konzentrationsvergleiche in eisfreiem und eisbedecktem Oberflächenwasser konnte eine Halbwertszeit von drei Wochen für den Abbau

Zusammenfassung

gelösten 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ols im Oberflächenwasser abgeschätzt werden. Auch der Vergleich von Konzentrationen in verschiedenen Jahreszeiten führte zu Halbwertszeiten von drei Wochen. Ähnliche Umsatzgeschwindigkeiten von wenigen Wochen wurden an der Grenzschicht Wasser - Sediment über den Vergleich der jährlichen Depositions- mit der Akkumulationsrate abgeschätzt. Dagegen ergaben Abschätzungen im Wasser der Tiefsee über den Vergleich der Jahreszeiten Halbwertszeiten von einigen Monaten. Zwischen den vorliegenden Sterolkonzentrationen und der Geschwindigkeit des Abbaus wurde ein Zusammenhang festgestellt.

Neu gebildetes Bodenwasser am Kontinentalhang der Antarktischen Halbinsel wies auffallend geringe Sterolkonzentrationen auf. Über das Alter des frischen Bodenwassers und seine Zusammensetzung wurde die Halbwertszeit des Abbaus gelösten 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ols auf etwa drei Wochen abgeschätzt. Der Export von gelösten Sterolen mit neu gebildetem Bodenwasser in angrenzende Meeresgebiete ist somit nur von untergeordneter Bedeutung.

Summary

Knowledge of the occurrence and distribution of organic substances in the ocean contributes to the understanding of biogeochemical cycles. In the Antarctic Weddell Sea, bottom water is formed. Especially during the fall months, water from the surface is transported into the depth. This study illustrates the fate of sterols in the Weddell Sea during austral fall. The distribution of dissolved and particulate sterols was observed from the water surface to the bottom along a transect from Kapp Norvegia to the Antarctic Peninsula. A gaschromatographic-mass spectrometric method was developed to trace sterols down to a few picogram per liter seawater. Phytoplankton, zooplankton, and surface sediments were analyzed to characterize the sources and sinks of sterols.

In the surface water, 30 sterols of 26 to 30 carbon atoms were detected. This implies that there are many sterol sources. Half of the sterols exhibited a Δ^5 double bond in their ring skeleton. Also, saturated and Δ^7 -sterols were found. The alkyl side chains consisted of 7 to 11 carbon atoms. About a third of the sterols had a Δ^{22} double bond, $\Delta^{24(28)}$ -sterols were usual. Despite the diversity of sterols detected, only six contributed to more than 75 % of the total: 24-norcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol, cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol, cholest-5-en-3 β -ol, 24-methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol, 24-methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol, and 24-ethylcholest-5-en-3 β -ol.

In the ice covered surface water of the autumnal Weddell Sea, sterol concentrations were two orders of magnitude lower than concentrations reported for spring. Particulate sterols had concentrations of 20 ng/l cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol, cholest-5-en-3 β -ol, and 24-methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol each. Cholest-5-en-3 β -ol dominated the dissolved sterols with 10 ng/l. North of the transect, concentrations of dissolved sterols up to 10 times higher were observed in the ice free surface water, with the phytosterol 24-methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol exhibiting the highest concentrations.

The sterol pattern in the surface water of the Weddell Sea could be approximated by the distribution of the plankton species and their sterol composition. The diatoms *Flagilariopsis (Nitzschia) sublinearis*, *Nitzschia lecointei*, *Entomoneis kufferathii*, and *Chaetoceros sp.* contained Δ^5 -4-desmethyl sterols of 27 to 29 carbon atoms. *Flagilariopsis* was an important source of cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol; *Phaeocystis* contributed 24-methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol. 24-Norcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol was presumably derived from heterotrophic organisms. The diatoms *Corethron pennatum (criophilum)* and

Summary

Corethron inerme contained 4-methylated Δ^7 - and Δ^8 -sterols which had neither been found in other diatoms nor in sea water samples. These sterols are specific biomarkers from a distinct source and can be used for further investigations on sterol turnover. All copepods and euphausiids exhibited simple sterol patterns with more than 60 % cholest-5-en-3 β -ol. In contrast, the salp *Salpa thompsoni* had a complex pattern. Apart from Δ^5 -sterols, Δ^7 -sterols were found. A relationship between the sterols in the salp and the sterols in its food is suspected.

Sterols dissolved in the Weddell Sea showed two different distributions. Phytosterols exhibited up to a 30 fold decrease in concentration from the surface to the depth. Cholest-5-en-3 β -ol was distributed evenly in all depths. Its portion of total sterols increased from 40 % in the ice covered surface water of the Weddell Sea to 90 % in water above the bottom. This increase elucidates the influence of heterotrophic organisms on the sterol distribution. The fecal pellets of copepods and euphausiids are rich in cholest-5-en-3 β -ol and allow a fast transport of this sterol into the depth. Particulate sterols exhibited distributions similar to dissolved ones. However, the vertical concentration gradients of particulate sterols were even more pronounced.

The distribution of sterols was neither dominated by recent biological events nor by the large scale circulation processes of the Weddell gyre. Phytosterols showed no simple correlation with the appearance of chlorophyll *a*. Old water masses, which had not been in contact to the atmosphere for decades, did not correlate with distinct sterol minima. Instead, the observed sterol distributions were strongly influenced by the dissolution of sinking particles and their conversion and degradation.

Cholest-5-en-3 β -ol, 24-ethylcholest-5-en-3 β -ol, and 24-ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol dominated in surface sediments in the deep basin of the Weddell Sea. The sediments reflected the sterol composition of depositing particles. The observed sterol patterns of the Antarctic sediments resembled those of deep sea sediments of other oceanic basins; however, the concentrations were one order of magnitude lower.

A degradation half-life of three weeks was estimated for dissolved 24-methylcholesta-5,22 E -dien-3 β -ol in surface water by comparing its concentration in ice covered versus ice free surface water and factoring in the duration of the ice cover. The comparison of concentrations during different seasons also yielded a half-life of three weeks. A similar turnover rate of a few weeks was estimated at the sediment-water interface by considering the annual deposition rate and the annual accumulation rate. In contrast, seasonal estimations in

Summary

the deep water suggested a half-life of several months. A relationship between the sterol concentration and the degradation rate was observed.

Newly formed bottom water at the continental slope of the Antarctic Peninsula exhibited surprisingly low sterol concentrations. With regard to the age of the new bottom water and its composition, the degradation half-life of dissolved 24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol was estimated to be about three weeks. Thus, the export of dissolved sterols with newly formed bottom water into adjacent oceans is of minor significance.

Summary

1 Einleitung und Fragestellung

Organisches Material in den Ozeanen besteht aus einem komplexen Gemisch nieder- bis hochmolekularer Verbindungen. Manche Verbindungen werden innerhalb weniger Tage abgebaut, andere bleiben über Jahrtausende erhalten. Konventionelle Messungen gelösten und partikulären Kohlenstoffs sagen als Summenparameter nichts über die Qualität des organischen Materials und seine stofflichen Veränderungen aus (Toggweiler, 1989; Sharp et al., 1995; Hopkinson et al., 1997). Um biogeochemische Kreisläufe in Zeit und Raum besser zu verstehen, ist es deshalb notwendig, das Schicksal einzelner Verbindungsklassen auf molekularer Ebene zu verfolgen. Sterole bieten sich dafür besonders an, denn sie können aufgrund ihrer Stabilität von den Quellen in den Zellen aller lebenden Eukaryonten bis zu den Senken im leblosen organischen Material der Sedimente verfolgt werden.

In der euphotischen Zone der Ozeane wird während der Photosynthese Kohlendioxid vom Phytoplankton assimiliert und in organische Verbindungen, u.a. in Sterole, überführt. Phytoplankton und seine Exudate bilden die Nahrungsgrundlage für viele Zooplankter und Mikroorganismen, die organische Verbindungen zu Kohlendioxid veratmen. Nur ein kleiner Anteil des partikulären Materials, weniger als 5-10 % der Primärproduktion, sinkt aus der euphotischen Zone in tiefere Wasserschichten ab. Während des Sinkens wird die organische Substanz von heterotrophen Organismen um- und abgebaut, mechanisch zerteilt und in Lösung gebracht. Der vertikale Fluß und die chemische Zusammensetzung des Materials, das auf den Boden gelangt, werden von verschiedenen Faktoren bestimmt. Dabei spielen die Menge und Zusammensetzung der in der Oberfläche synthetisierten Verbindungen eine Rolle, daneben die beteiligten Transportmechanismen und Organismengemeinschaften sowie physikochemische Parameter wie Temperatur und Redoxverhältnisse (Libes, 1992; Wakeham und Lee, 1993).

Nur rund 1 % der in der Oberfläche erzeugten Biomasse erreicht den Meeresboden und wird durch die dort vorherrschenden Mikroorganismen und benthischen Tiere weiter umgewandelt (Wakeham und Lee, 1993). Während der frühen Diagenese, wenn das Material allmählich von frisch abgesunkenen Partikeln begraben wird und sich verfestigt, stellen mikrobielle Transformationen den wichtigsten Beitrag zum Umsatz dar. Später treten die biologischen Prozesse in den Hintergrund und die weitaus langsamer ablaufenden Prozesse der Katagenese gewinnen an Bedeutung (Brownlow, 1996; Mackenzie et al., 1982).

Ist über die Quellen der Sterole in den marinen Organismen (Goad, 1978; Conte et al., 1994; Barrett et al., 1995) und die Senke in den Sedimenten (Mackenzie et al., 1982; Smith et

Fragestellung

al., 1992; De Leeuw und Baas, 1986) bereits grundlegendes Wissen vorhanden, so existieren über das Verhalten dieser Verbindungen in den Ozeanen nur spärliche Kenntnisse. Wenige lokale Studien beschäftigen sich mit dem Schicksal der Sterole in der Wassersäule und geben Hinweise auf die Stabilität und den Einfluß heterotropher Organismen (Gagosian und Nigrelli, 1979; Saliot et al., 1982; Wakeham, 1995). Über großräumige Verteilungs- und Transportprozesse, insbesondere gelöster Sterole, ist so gut wie nichts bekannt (Hanke, 1995). Die vorliegende Studie trägt dazu bei, diese Lücke zu schließen.

Das Weddellmeer ist ein besonders geeignetes Untersuchungsgebiet, da dort vor allem im Herbst während der Bildung von Meereis globale Bodenwasserbildung stattfindet. Wassermassen mit hohen Anteilen von Oberflächenwasser sinken entlang des Kontinentalhangs der Antarktischen Halbinsel bis auf den Meeresboden (Fahrbach et al., 1995a). Gelöstes organisches Material kann so aus der Oberfläche in die Tiefsee gelangen. Der Mangel an Licht schränkt die Primärproduktion stark ein und reduziert den Partikeleintrag in tiefere Wasserschichten wesentlich, was ein Betrachten weitgehend ungestörter Verhältnisse erlaubt.

Wenn bekannt ist,

- welche Sterole im herbstlichen Weddellmeer gefunden werden
- welche Faktoren Sterolkonzentrationen und -muster prägen
- wie sich das Sterolmuster im Verlauf der Jahreszeiten ändert
- welcher Zusammenhang zwischen den Sterolen im Wasser, in den Quellorganismen und im Sediment besteht,

dann können Antworten auf Fragen nach dem Schicksal der Sterole gefunden werden:

- Wie beeinflussen kleinräumige biologische Ereignisse und großräumige Transportprozesse die Sterolverteilung ?
- Welche Lebensdauer und Stabilität besitzen Sterole in der Wasseroberfläche, in der Tiefsee und in Oberflächensedimenten ?
- Ist ein Transport von gelösten Sterolen mit dem frisch gebildeten Bodenwasser des antarktischen Weddellmeeres in die Tiefsee des Weddellmeeres und in angrenzende ozeanische Bereiche möglich ?

2 Die Verbindungsclassen der Sterole

2.1 Nomenklatur

Der französische Chemiker M. Chevreul fand 1815 eine weiße, kristalline Substanz im Unverseifbaren tierischer Fette, die er als identisch mit dem Hauptbestandteil menschlicher Gallensteine erkannte. Er nannte die Substanz „cholesterine“ nach dem griechischen „chole“ für Galle und „stereos“ für fest. Nachdem zahlreiche unverseifbare Verbindungen mit ähnlicher Struktur in pflanzlichem und tierischem Material bekannt geworden waren, wurden diese Verbindungen unter dem Begriff „Steroide“ zusammengefaßt. Sterole (deutsch: Sterine) gehören zur Stoffklasse der Steroide und enthalten üblicherweise 21 bis 30 Kohlenstoffatome. C₃₀-Steroide werden zu den Triterpenen gerechnet. Allen Steroiden liegt ein partiell hydriertes Cyclopenta(a)phenanthren-Gerüst zugrunde, ein tetracyclisches Molekül aus drei Sechsringen A, B und C und einem Fünfring D (Abb. 2.1). Sterole besitzen neben dem Ringsystem eine Seitenkette von unterschiedlicher Länge am Kohlenstoffatom C-17 und eine Hydroxylgruppe am C-3 (sekundärer Alkohol). Ringverengung, Verkürzung der Seitenkette und Eliminierung von Methylgruppen werden mit dem Präfix Nor-, Ringerweiterung mit dem Präfix Homo- und Ringsprengung mit dem Präfix Seco- gekennzeichnet.

Projiziert man das Sterolgrundgerüst in die Papierebene, so werden Substituenten unterhalb der Papierebene als α -ständig, oberhalb der Ebene als β -ständig bezeichnet. Das Grundgerüst enthält Chiralitätszentren an den Ringverknüpfungen (C-5, C-8, C-9, C-10, C-13, C-14) und C-17 sowie am C-20 der Seitenkette. Durch Einführen eines Substituenten am C-24 ergibt sich dort ein weiteres chirales Zentrum. In fast allen natürlichen Steroiden sind die Ringe *trans* verknüpft, so daß ein planares Molekül entsteht; die angulären Methylgruppen an C-10 und C-13 sind β -ständig angeordnet. Die stereochemische Position der Substituenten in der Seitenkette wird gemäß der R/S-Nomenklatur nach Cahn, Ingold und Prelog (1966) bezeichnet. Dabei wird das chirale Kohlenstoffatom so im Raum gedreht, daß der Substituent niedrigster Priorität am weitesten vom Betrachter entfernt ist. Die Priorität wird mit Hilfe von Sequenzregeln bestimmt und ergibt sich aus der Ordnungszahl des gebundenen Atoms. Folgen die anderen Substituenten nach abnehmender Priorität dem Uhrzeigersinn, ergibt sich die Konfigurationsbezeichnung *R* (*rectus*). Die Konfiguration gegen den Uhrzeigersinn wird mit *S* (*sinister*) bezeichnet.

Häufig ist die Seitenkette nicht vollständig gesättigt, Doppelbindungsisomere können unterschieden werden. Liegen beide Substituenten höherer Priorität (Cahn et al., 1966) auf

Verbindungsklasse der Sterole

derselben Seite der Doppelbindung, handelt es sich um das *Z*-Isomer (*zusammen*). Liegen die beiden Substituenten höherer Priorität gegenüber, spricht man vom *E*-Isomer (*entgegen*).

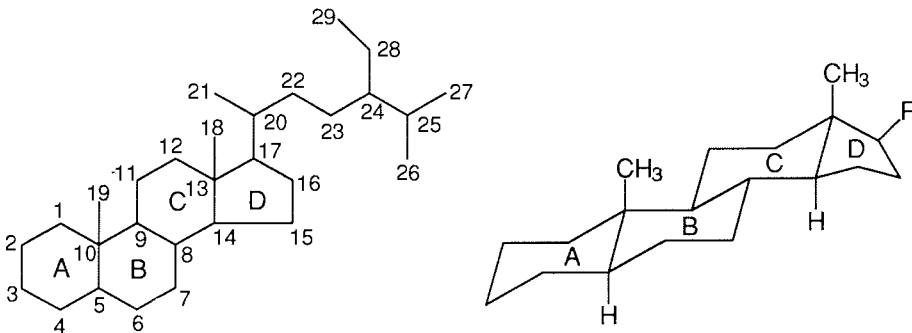


Abb. 2.1 Bezifferungsschema am Beispiel des 24-Ethylcholestans; die Ringe sind all-*trans* verknüpft (R = Seitenkette).

Der C_{27} -Grundkörper der Sterole wird mit dem Namensstamm „Cholesta“ bezeichnet. Enthält das Molekül eine Doppelbindung, ändert sich der Name von „-an“ auf „-en“ bzw. auf „-dien“ und „-trien“ bei zwei und drei Doppelbindungen. Die Lage der Doppelbindung wird durch die Ziffern der beteiligten Kohlenstoffatome angegeben. In einer beschreibenden Terminologie wird der griechische Buchstabe Δ zur Bezeichnung der Lage eingesetzt, z.B. steht Δ^5 für eine Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen C-5 und C-6. Die in dieser Arbeit verwendete Numerierung der Kohlenstoffatome entspricht nicht den revidierten IUPAC-IUB Empfehlungen von 1989 (IUPAC-IUB, 1989), sondern hält sich an das auch in aktueller Literatur immer noch übliche Bezifferungsschema von 1967 (IUPAC-IUB, 1967).

2.2 Nachweis und Isolierung

Die Sterole der $5\alpha(H)$ und $5\beta(H)$ -Reihe mit freier Hydroxylgruppe an C-3 können durch Zusatz von Digitonin aus ethanolischer Lösung ausgefällt werden. Dabei bildet Digitonin, ein Steroidglykosid, mit dem Sterol einen 1:1 Komplex (Digitonid), der zur gravimetrischen Bestimmung dient (Fieser und Fieser, 1961). Einige Steroide wie z.B. Cholest-5-en- 3β -ol können enzymatisch bestimmt werden. Dabei wird Cholest-5-en- 3β -ol in

Gegenwart von Sauerstoff zu Cholestenon und H_2O_2 oxidiert. H_2O_2 reagiert mit einem Indikator zu einem photometrisch nachweisbaren Farbstoff.

Die Papierchromatographie wurde zur Trennung von Steroidhormonen und ihrer Metaboliten im Mikrogramm-Maßstab verwendet. Heute ist sie von der Dünnschichtchromatographie abgelöst. Auf Kieselgelplatten werden Steroide geringerer Polarität von denen höherer Polarität getrennt. Das Arbeiten mit unpolaren Umkehrphasen erlaubt die Trennung von Homologen sowie von Mono-, Di- und Trienen. Nach der Entwicklung verlässlicher Hochdruckpumpen wurde die Hochdruck-Flüssigchromatographie (HPLC) sowohl für präparative als auch für analytische Zwecke eingesetzt. Die Gaschromatographie ist zur Trennung, Identifizierung und quantitativen Analyse von Steroidgemischen außerordentlich effektiv. Die Einführung hochauflösender Kapillarsäulen mit hohen Zahlen an theoretischen Böden ermöglichte die Trennung auch geringer Mengen von sich strukturell ähnlichen Sterolen (Itoh et al., 1982; Thiele, 1979).

Zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Steroiden können verschiedene spektroskopische Methoden eingesetzt werden. UV-Spektren dienen zur Strukturermittlung von Dienen, Polyenen und α,β -ungesättigter Oxosteroiden. Die NMR-Spektroskopie hat sich ebenfalls bewährt. Die Signale der H-Atome an den Methylgruppen an C-10 und C-13 geben Auskunft über Strukturmerkmale wie die Art der Ringverknüpfung (*cis* oder *trans*). Die Massenspektrometrie wird zur Bestimmung des Molekulargewichts und der Art und Position von Substituenten verwendet. Diese Methode ist in Kopplung mit chromatographischen Verfahren besonders zum Nachweis von sehr geringen Substanzmengen geeignet (Goad und Akihisa, 1997; Djerassi, 1981).

2.3 Biosynthese

Sterole sind bedeutende Komponenten vieler Organismen und sind besonders in den externen Plasmamembranen enthalten. Üblicherweise werden Sterole in Eukaryonten, aber nur sehr selten in Prokaryonten angetroffen (Bird et al., 1971).

Sterole werden aus Acetyl-CoA (C_2 -Einheiten) über Mevalonat (C_6), 3-Isopentenylpyrophosphat (C_5), Farnesylpyrophosphat (C_{15}) und Squalen (C_{30}) aufgebaut (Stryer, 1990). Squalen kann je nach Topologie des verantwortlichen Enzyms in verschiedene zyklische Verbindungen überführt werden. Dazu ist die Faltung wichtig, die durch die Oberfläche des Enzyms erzwungen wird, aber auch die Aktivierung des Substrat-Moleküls

Verbindungsklasse der Sterole

selbst. Durch eine Oxygenase entsteht in der Gegenwart von NADPH (Nicotinamidadenindinucleotid, reduziert), FAD (Flavinadenindinucleotid) und Sauerstoff das Squalen-2,3-epoxid. Die Zyklisierung findet in mehreren Schritten ohne die Bildung eines stabilen Zwischenproduktes und unter Methylgruppenwanderung statt.

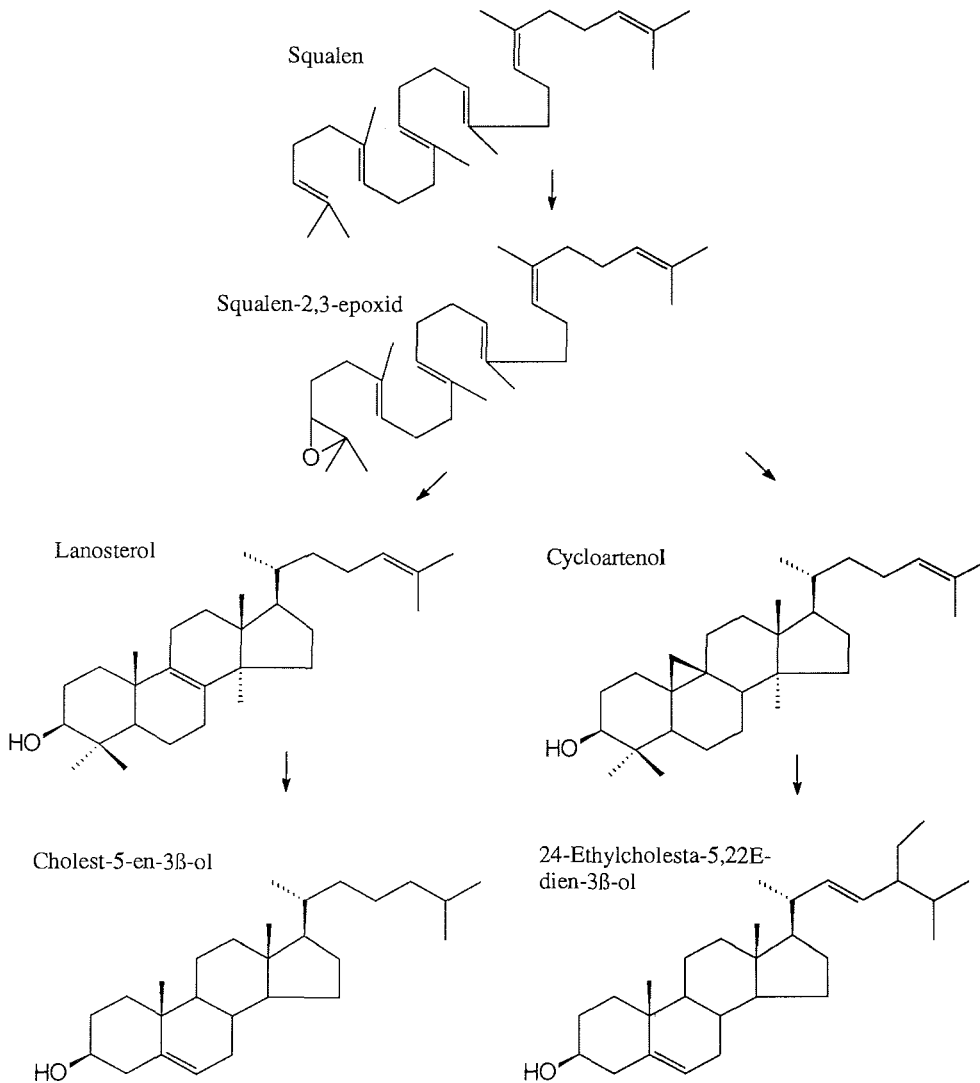


Abb. 2.2 Sterolbiosynthese - Zyklisierung und Umwandlung von Squalen zu Sterolen.

In Vertebraten und Pilzen wird Squalen-2,3-epoxid zu Lanosterol (4,4,14-Trimethylcholesta-8,24-dien-3 β -ol), in Pflanzen und Algen zu Cycloartenol (4,4,14-Trimethyl-9,19-cyclo-cholesta-24-en-3 β -ol), dem Vorläufer der Pflanzensterole, zyklisiert. Aus Lanosterol

wird sowohl das Zoosterol Cholest-5-en-3 β -ol als auch das in Pilzen vorkommende 24-Methylcholesta-5,7,22-trien-3 β -ol (Ergosterol) gebildet. Bei der Umwandlung von Lanosterol zu Cholest-5-en-3 β -ol durch mikrosomale Enzyme werden die Methylgruppen an C-14 und C-4 entfernt. Die Doppelbindung Δ^{24} wird reduziert und die Doppelbindung Δ^8 zu Δ^5 isomerisiert (Goad und Akihisa, 1997; Gurr und Harwood, 1991). Dabei erfolgt zunächst eine Isomerisierung von Δ^8 zu Δ^7 , Oxidation zu $\Delta^{5,7}$ in Gegenwart von O₂ und schließlich mittels NADPH eine Reduktion zu Δ^5 . Stanole werden aus Δ^5 -Sterolen über Δ^4 -3-oxo-Verbindungen und anschließender Reduktion mit NADPH gebildet. Pflanzen methylieren die Seitenkette am C-24 auf dem Niveau der Cycloartenol-Struktur mit Hilfe von S-Adenosylmethionin als Methyl-donor. Erst dann erfolgt die Eliminierung der Methylgruppe an C-4 sowie die Öffnung des 9,19-Cyclopropanringes. Ethylgruppen an C-24 entstehen über zweimalige Methylierung (Kindl, 1991). Erst nach enzymatischer Öffnung des 9,19-Cyclopropanringes, wodurch ein Δ^8 -Sterol entsteht, wird die Methylgruppe am C-14 entfernt (Taton et al., 1994). Die beteiligte Isomerase scheint vor allem an 4-Methyl-9,19-cyclopropan-Intermediaten aktiv zu werden, so daß durch die Demethylierung an C-14 die 4-Methylsterole entstehen, die in einigen Pflanzen nachgewiesen wurden (Goad und Akihisa, 1997).

2.4 Funktion

Auf dem oben beschriebenen Weg entsteht ein Molekül, das aufgrund seiner Struktur gut geeignet ist, mit den Komponenten der Membranen in Wechselwirkung zu treten. Die thermodynamisch stabilere all-*trans* Verknüpfung der Ringe führt zu einem planaren Molekül mit einem starren, unpolaren Ringsystem, einer unpolaren Seitenkette und einer polaren OH-Gruppe. Bei Eukaryonten sind die Sterole Hauptregulator der Membranfluidität. Das Molekül lagert sich so in die Lipiddoppelschicht ein, daß seine lange Achse senkrecht zur Membranebene liegt. Die OH-Gruppe bildet eine Wasserstoffbrücke zu einem Carbonylsauerstoffatom einer Phospholipidkopfgruppe, während die Seitenkette im unpolaren Kern der Doppelschicht lokalisiert ist. Sterole verhindern die Kristallisation der Fettsäuren, indem sie sich dazwischenlagern. In hoher Konzentration verhindern sie den Phasenübergang von liquiden Lipiddoppelschichten zum kristallinen Zustand. Auch hemmen Sterole größere Bewegungen der Fettsäureketten sterisch. Sie machen die Membran damit weniger fluide und sorgen für die notwendige Starrheit (Bloch, 1991; Gurr und Harwood, 1991; Stryer, 1990).

Neben ihrer Funktion als Strukturelement in den Membranen spielen Sterole, vor allem Cholest-5-en-3 β -ol, als Ausgangsverbindung f#r Gallens#uren und Steroidhormone eine wichtige Rolle (Fieser und Fieser, 1961; Stryer, 1990). Gallens#uresalze sind polare Abk#ommlinge von Cholest-5-en-3 β -ol. Da sie neben polaren auch unpolare Regionen besitzen, sind sie hocheffektive Detergenzien und emulgieren das mit der Nahrung aufgenommene Fett zu kleinsten Tr#pfchen. Cholest-5-en-3 β -ol ist die Vorstufe der f#nf Hauptklassen der Steroidhormone (Gestagene, Glucocorticoide, Mineralcorticoide, Androgene und #strogene). Bestimmte, die Meiose aktivierende C₂₉-Sterole sind bekannt (Byskov et al., 1995). Auch in Pflanzen wird den Sterolen ein Einflu# bei der Stoffwechselregulierung zugesprochen (Goad, 1991). Im Vergleich mit Sterolen, die in den Membranen Strukturfunktionen #bernehmen, liegen Steroide mit hormoneller Wirkung in weitaus geringeren Konzentrationen vor.

2.5 Vorkommen mariner Sterole und strukturelle Besonderheiten

Im Vergleich mit Sterolen terrestrischer Pflanzen und Tiere weisen marine Sterole eine gro#e strukturelle Vielfalt auf. Terrestrische Organismen besitzen meist das konventionelle, Δ^5 -unges#ttigte Sterolgrundger#st mit einer Hydroxylgruppe an C-3. Im marinen Milieu sind A-Nor und 19-Nor Strukturen bekannt. Auch die Doppelbindung kann eine andere Position im Ringskelett einnehmen. Ungew#hnliche Seitenketten mit Cyclopropanring und C \equiv C-Bindung wurden in Sterolen mariner Organismen entdeckt (Djerassi, 1981; Baker und Kerr, 1993).

Sterole lassen sich bestimmten Quellen zuordnen. W#hrend in terrestrischen Pflanzen neben 24-Methylcholest-5-en-3 β -ol meist Sterole mit einer ethylsubstituierten Seitenkette am C-24 gefunden werden (24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol, 24-Ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol), enth#lt marines Phytoplankton h#ufig die C-24 methylsubstituierten Sterole 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol. Ersteres wird in vielen Haptophyten und Diatomeen (Volkman, 1986; Conte et al., 1994), letzteres in den meisten bisher untersuchten zentrischen Diatomeen nachgewiesen (Barrett et al., 1995). Dinoflagellaten besitzen 4 α ,23,24-Trimethylcholest-22E-en-3 β -ol als charakteristisches Sterol (Withers, 1983). Pilze und Hefen enthalten #berwiegend 24-Methylcholesta-5,7,22E-trien-3 β -ol. Cholest-5-en-3 β -ol wird als typisches Zoosterol angesehen (Goad, 1978; Gurr und Harwood, 1991). Diese Regeln gelten jedoch nicht streng. Cholest-5-en-3 β -ol wird z.B. auch in Rhodophyceae (Rotalgen) gefunden (Patterson, 1987). In der Diatomee *Cylindrotheca fusiformis* tr#gt Cholest-5-en-3 β -ol zu #ber 80 % zum Sterolgehalt bei (Barrett et al., 1995).

Entgegen früheren Vorstellungen kommen C₂₉-Sterole nicht nur in höheren Pflanzen und somit im terrestrischen, sondern auch im marinen Milieu vor. 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol besitzt in der pennaten Diatomee *Haslea ostrearia* einen Anteil von über 90% am Sterolgehalt (Barrett et al., 1995).

In Wirbeltieren findet sich meist Cholest-5-en-3 β -ol. Während Vertebraten Cholest-5-en-3 β -ol synthetisieren können, sind Invertebraten zum Teil auf eine externe Sterolzufuhr angewiesen wie z.B. die Crustaceae oder auch zweischalige Weichtiere, die nicht zur *de novo* Biosynthese fähig sind (Goad, 1978; Holden und Patterson, 1991). In Echinodermata kommen Δ^7 -ungesättigte Sterole vor (Goad, 1978). Ungewöhnliche A-Nor und 19-Nor-Sterole wurden in einigen Schwämmen nachgewiesen (Baker und Kerr, 1993).

Die Sterole der zellulären Membranen des Phytoplanktons liegen überwiegend als freie Alkohole vor. Volkman und Hallegraef (1988) bestimmten den Anteil der freien Sterole in der Diatomee *Thalassiosira* auf 95 % am Gesamtsterolgehalt; in *Pavlova lutheri* (Haptophyta) betrug der Anteil der freien Sterole mehr als 88 % (Veron et al., 1996). In einzelnen Arten werden jedoch auch beträchtliche Anteile konjugierter Sterole gefunden. In *Nannochloropsis oculata* (Eustigmatophyta) waren rund 50 % der Sterole an der Hydroxylgruppe des C-3 mit Fettsäuren verestert (Veron et al., 1998). Sterolester werden sowohl in Pflanzen als auch in Tieren gefunden. Obwohl sich Sterolester in fast allen Geweben der Säugetiere finden, kann sich das Verhältnis von Sterolestern zu freien Sterolen stark unterscheiden. So sind etwa 60 - 80 % des Cholest-5-en-3 β -ol im menschlichen Blutplasma mit Linolsäure verestert, während dieses Sterol im Myelin (Nervengewebe) überwiegend in freier Form vorliegt (Gurr und Harwood, 1991). Sterole kommen in glykosidischer Bindung mit Hexosen, üblicherweise mit Glucose, vor. Sterolglycoside sind in Pflanzen und Algen weit verbreitet. Toxische Saponine wurden in einigen Seegurken und Seesternen entdeckt (Goad, 1978). Im marinen Milieu wurden auch sulfatierte Sterole gefunden. Goodfellow (1974) wies Sterolsulfate in allen fünf Klassen der Echinodermen nach. Die Konzentrationen lagen dabei teilweise im Bereich der freien Sterole.

Verbindungs-klasse der Sterole

3 Das Untersuchungsgebiet Weddellmeer

3.1 Hydrographie des Untersuchungsgebietes

Warmes Wasser ist spezifisch leichter als kaltes Wasser. Deshalb liegt in den Ozeanen der Tropen und Subtropen meist eine stabile Schichtung vor. Nur in den hohen Breiten findet eine tiefreichende Vermischung statt. Diese Gebiete stellen Fenster dar, durch die sich der größte Teil des Weltmeeres mit der Atmosphäre austauschen kann (Fahrbach, 1993; Schlosser et al., 1991).

Das antarktische Weddellmeer ist das Hauptbildungsgebiet kalten Bodenwassers. Von seinen Quellen rund um die Antarktis breitet sich das Antarktische Bodenwasser weiter nach Norden aus und kann sogar bis 50° N am Boden des Nordatlantiks nachgewiesen werden. Die Bildung im Weddellmeer wird durch eine großräumige Zirkulation, den Weddellwirbel, begünstigt (Abb. 3.1).

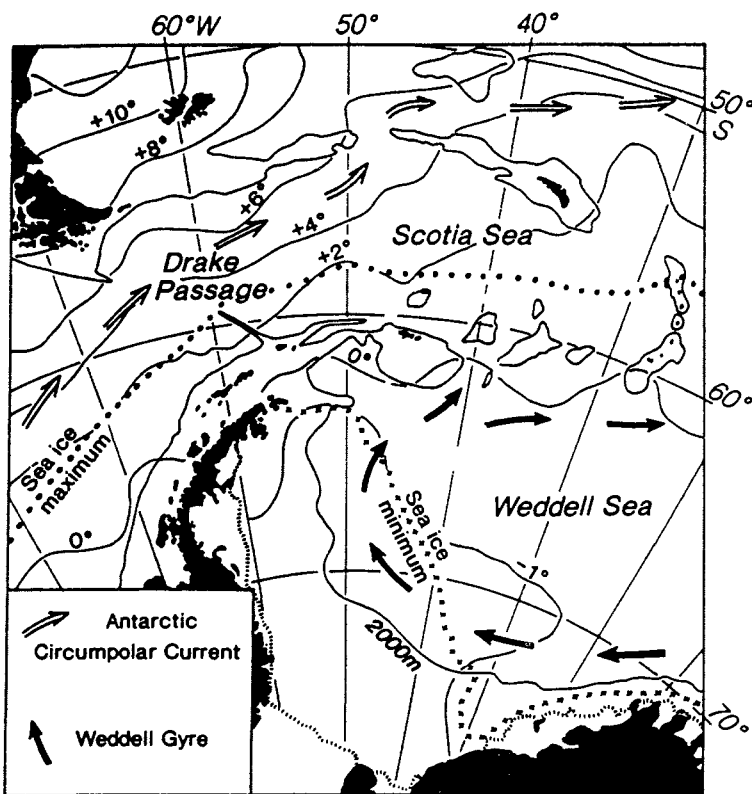


Abb. 3.1
Großräumige
Zirkulation im
Weddellmeer (nach
Pudsey und King,
1997)

Untersuchungsgebiet

Das Weddellmeer zeigt eine charakteristische Schichtung. In der Oberfläche findet sich sogenanntes Winterwasser mit Temperaturen nahe am Gefrierpunkt. Im Sommer erwärmt sich die oberste Schicht und die Dichte nimmt durch Wärmezufuhr und Schmelzwasser ab. In etwa 75 bis 125 m Tiefe bleibt ein Rest des Winterwassers, erkennbar am Temperaturminimum, bestehen. Die permanente Pyknokline bildet die Grenze zwischen der Oberfläche und dem warmen Tiefenwasser, einem Ausläufer des Tiefenwassers des Zirkumpolarstroms. Das warme Tiefenwasser ist eine alte Wassermasse - ihr letzter Austausch mit der Atmosphäre liegt Jahrhunderte zurück - und trägt aufgrund ihres Ursprungs die Charakteristika des Nordatlantischen Tiefenwassers. In etwa 200 bis 500 m Tiefe zeigt das warme Tiefenwasser ein Temperaturmaximum. Seine untere Grenze wird durch die 0 °C Isotherme in etwa 1200 bis 1600 m Tiefe gesetzt. Darunter findet sich die größte Wassermasse des Weddellmeeres, das Weddellmeer-Tiefenwasser, das sich etwa von 1500 bis 4200 m Tiefe erstreckt. Die im Weddellmeer-Tiefenwasser beobachteten Gradienten sind nur schwach. Unter der -0,7 °C Isotherme bis zum Boden liegt das Weddellmeer-Bodenwasser mit einer Schichtdicke von nicht über 500 m (Fahrbach et al., 1995b).

Der Weddellwirbel bringt relativ warmes und salzreiches Wasser vom Zirkumpolarstrom weiter nach Süden. Im Gegensatz zum zentralen Bereich des Wirbels, wo die Strömungen sehr schwach und schwankend sind, sind sie in Küstennähe stark und gerichtet. Deshalb findet überwiegend dort der Transport von Wassermassen statt (Fahrbach et al., 1995b). Dichtes Wasser entsteht vor allem auf den breiten Kontinentalschelfen im Südwesten des Weddellmeers. Dort kühlt das Wasser nicht nur durch den Kontakt zur Atmosphäre ab, sondern wird auch durch die Bildung von Meereis und den dadurch steigenden Salzgehalt spezifisch schwerer. Ist das Wasser schwer genug, kann es den Kontinentalhang hinabgleiten. Diese „Blasen“, die neues Weddellmeer-Bodenwasser liefern, werden an der Schelfkante aus Schelfwasser, warmem Tiefenwasser und Winterwasser gemischt. Im Stromsystem des zyklonalen Weddellwirbels wird das frische Bodenwasser abgelenkt und nach Norden geführt (Foster und Carmack, 1976). Eine alternative Entstehungsmöglichkeit bietet die Vermischung von warmem Tiefenwasser mit Eisschelfwasser, das am Filchner-Ronne-Schelfeis entsteht. Schelfwasser unterstößt dabei das Schelfeis und kann dort bei erhöhtem Druck bis unter -2,2 °C abgekühlt werden ohne zu gefrieren. Tritt dieses Wasser unter dem Schelfeis wieder hervor, wie es in der Filchnerensenke beobachtet wurde, vermischt es sich mit warmem Tiefenwasser zu Weddellmeer-Bodenwasser (Foldvik et al., 1985).

Fahrbach et al. (1995a) zeigten, daß ein bis zwei Monate nach der stärksten Temperaturabnahme der Atmosphäre kaltes Wasser am Hang der Antarktischen Halbinsel auftritt. Der Ausstrom von Bodenwasser unterliegt einem saisonalen Zyklus; die geringsten Temperaturen und höchsten Strömungsgeschwindigkeiten wurden im frühen Südwinter festgestellt. Das herbstliche Weddellmeer ist aufgrund der Bodenwasserbildung besonders geeignet, den Transport gelöster Stoffe von der Oberfläche, wo organisches Material gebildet wird, bis in die Tiefe zu verfolgen.

3.2 Ökologie des Untersuchungsgebietes

Die Konzentrationen der Nährsalze Nitrat und Phosphat in der Oberfläche des Südozeans sind hoch, die Silikatkonzentrationen mit bis zu 100 μM sogar höher als in allen anderen Meeren (Dugdale und Wilkerson, 1992). Trotz ausreichender Versorgung mit Nährsalzen ist die Primärproduktion im südlichen Ozean bemerkenswert gering ($< 0,15 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) (Buma, 1992; Arrigo et al., 1998). Selbst während der Wachstumsphasen des Phytoplanktons tritt keine Erschöpfung der Makronährstoffe ein (Phosphat $> 2 \mu\text{M}$, Nitrat $> 20 \mu\text{M}$). Die Produktion liegt in der gleichen Größenordnung wie für moderat oligotrophe Gebiete abgeschätzt, z.B. für den zentralen nordpazifischen Wirbel. In Auftriebsgebieten wie vor Peru kann bereits innerhalb eines Tages die Produktion erreicht werden, die in der Antarktis während eines ganzen Jahres entsteht (Buma, 1992).

Die Biomasse des Phytoplanktons zeigt eine ausgeprägte Saisonalität (Rivkin, 1991). Das Maximum der Primärproduktion wird im Dezember erreicht (Arrigo et al., 1998). Starke Phytoplanktonblüten erscheinen nur während der Periode intensiver Lichteinstrahlung von Dezember bis Februar (Skerratt et al., 1995). Während des Sommers kann die Konzentration an Chlorophyll *a* von $< 1 \text{ mg m}^{-3}$ bis zu über 25 mg m^{-3} in ausgeprägten Blütensituationen reichen. Im Winter liegen die Konzentrationen deutlich unter 1 mg m^{-3} (Dower et al., 1996). Chlorophyll *a* variiert hinsichtlich seiner geographischen Verteilung stark; kleinräumige Konzentrationsschwankungen im Bereich von rund 20 km werden beobachtet. Die vertikale Verteilung der Phytoplankton-Biomasse zeigt gewöhnlich in 50 bis 70 m Tiefe ein Maximum; darunter nimmt die Chlorophyll *a* - Konzentration ab. Unterhalb von 200 m ist sie vernachlässigbar (El-Sayed und Fryxell, 1993). Außerhalb der Küstengebiete spielen Nano- und Pikoplankton ($< 20 \mu\text{m}$) hinsichtlich Biomasse und Produktion eine sehr wichtige Rolle (Buma, 1992). Rivkin (1991) beschrieb im antarktischen McMurdo Sound eine Abhängigkeit

der Größenverteilung des Phytoplanktons von der Jahreszeit. Nur im Dezember und im Januar war Netzphytoplankton von Bedeutung, ansonsten dominierten Nano- und Picoplankton.

Wie in den temperierten Breiten ist in den Gebieten des Südpolarmeeres eine Sukzession innerhalb der Phytoplanktongemeinschaft erkennbar. Eine Studie im südöstlichen Weddellmeer (Nöthig, 1988) zeigte, daß im zeitigen Frühjahr Diatomeen (Kieselalgen) der Gattungen *Chaetoceros* und *Thalassiosira* vorherrschten. Die beim Übergang vom späten Frühjahr zum Sommer angetroffene Gemeinschaft war durch die Dominanz von *Phaeocystis*, einer Haptophyceae, gekennzeichnet. Skerratt et al. (1995) beschrieben, daß während des Sommers Diatomeen und *Phaeocystis* die bedeutsamsten Massenvorkommen in vielen Gebieten rund um die Antarktis bildeten. In der Bransfieldstraße und im Scotia-Meer wurden im Dezember Massenvorkommen von *Corethron* gefunden (Schenke, in Druck). Im Anschluß an Massenvorkommen können sich Algenaggregate bilden und als Flocken absinken; horizontale Advektion oder vertikale Mischung können Phytoplankter dezimieren. Dazu kommt der Fraßdruck durch herbivore Zooplankter (Buma, 1992).

Während die von der Westwinddrift geprägten, eisfreien Gebiete von Copepoden (Ruderfußkrebse) dominiert werden, lebt in der saisonalen Packeiszone vor allem der Krill *Euphausia superba*. In der permanenten Packeiszone finden sich in erster Linie Copepoden und der Eiskrill *Euphausia crystallophias* (Hempel, 1985). Die mittlere Biomasse der Zooplankter wurde für die ozeanische Gemeinschaft des Weddellmeeres auf 9,4 mg Trockengewicht pro m³ geschätzt. Die Gemeinschaft setzte sich hauptsächlich aus Copepoden (48 %) zusammen. *Salpa thompsoni*, ein Tunikat (Manteltier), und der antarktische Krill *Euphausia superba* zeigten lokal begrenzte Massenvorkommen (Boysen-Ennen et al., 1991).

4 Material und Methoden

4.1 Material zur Beschreibung der ozeanischen Sterolverteilung

Entlang eines etwa 2000 km langen Schnitts im herbstlichen, eisbedeckten Weddellmeer von Kapp Norvegia zur Antarktischen Halbinsel wurden Probennahmestationen ausgewählt, so daß die großräumige Verteilung von Sterolen von der Wasseroberfläche bis zum Meeresboden beschrieben werden konnte (Anhang A1 und A2). Die Probennahme erfolgte Ende April/Anfang Mai (25.4. - 9.5.96) während der Expedition ANT XIII/4 des Forschungsschiffes „Polarstern“ (Abb. 4.1). Bereits im April waren einige Proben nördlich von Kapp Norvegia entlang des 0°-Meridians in eisfreiem Gebiet als Vergleichsproben genommen worden.

An jeder Station des Schnittes wurden sieben Seewasserproben von je 20 l in einem vertikalen Profil gewonnen. Dazu wurde ein Kranzwasserschöpfer eingesetzt, der mit 24 PVC-Niskin-Flaschen zu je 12 l ausgerüstet war (General Oceanics, USA). Diese Flaschen konnten von Bord aus in verschiedenen Tiefen geschlossen werden und so Seewasser aus den gewünschten Tiefen liefern. Eine am Wasserschöpfer befestigte CTD-Sonde nahm kontinuierlich Daten zu Leitfähigkeit, Temperatur und Tiefe auf. Seewasser aus der Oberfläche (Tiefe 10 m) wurde über ein schiffseigenes Pumpensystem mit magnetisch gekoppelter Kreiselpumpe (Klaus-Union, Bochum) über einen Ansaugstutzen im Kiel des Schiffes gefördert. Leitungen aus Edelstahl hielten das Seewasser frei von organischen Kontaminanten.

Die mit dem Wasserschöpfer gewonnenen Seewasserproben wurden über flexible Teflonschläuche (Bohlender, Lauda-Königshofen) in 20 l Glasflaschen überführt; aus dem Kiel gefördertes Oberflächenwasser wurde direkt aus der Leitung in die 20 l Glasflaschen gefüllt.

Material und Methoden

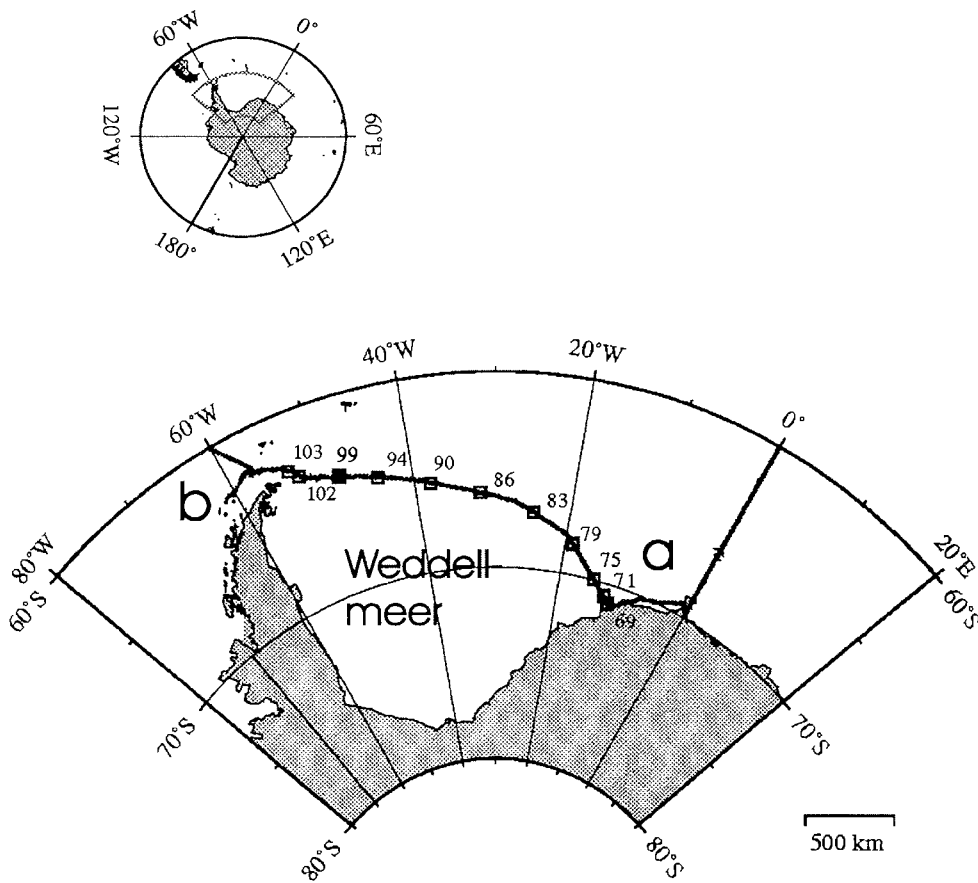


Abb. 4.1 Probennahmestationen entlang des Schnittes von Kapp Norvegia (a) zur antarktischen Halbinsel (b) im herbstlichen Weddellmeer („Polarstern“-Expedition ANT XIII/4, 1996).

4.2 Material zur Beschreibung der Sterolquellen und -senken

An Stationen mit Massenvorkommen von Zooplanktern wurden mit Multinetz und Rectangular Midwater Trawl Tiere gefangen, die zur Beschreibung der Zoosterolquellen dienten. Diese Arbeiten wurden von Mitarbeitern der Sektion Biologie II, AWI, ausgeführt (siehe Anhang A4; Fahrbach und Gerdes, 1997).

Zur Charakterisierung der Phytosterolquellen wurden im Labor verschiedene antarktische Diatomeen kultiviert und ihre Sterolzusammensetzung untersucht. Mitarbeiter der Sektion Biologie II, AWI, und der Meeresbotanik, Universität Bremen, übernahmen Anzucht und Hälterung. In Ergänzung wurde während des Südfrühjahrs Netzphytoplankton aus Massenvorkommen gesammelt und untersucht (siehe Anhang A4).

Proben aus dem Oberflächensediment (0-2 cm) des Weddellmeers wurden als Sterolsenke analysiert. Die gefriergetrockneten Proben stammen aus dem Sedimentkernarchiv der Sektion Geologie, AWI (siehe Anhang A5).

4.3 Methode zur Spurenbestimmung von Sterolen

Mit Hilfe von organischen Lösungsmitteln wurden die Sterole aus den jeweiligen Probenmatrizes extrahiert. Nach Volumenreduktion der Extrakte und anschließender Derivatisierung der Sterole erfolgte die gaschromatographische-massenspektrometrische Analyse.

4.3.1 Reinigung der Reagenzien

n-Hexan (p.a., Merck, Darmstadt) wurde vor seiner Verwendung zur Probenaufarbeitung adsorptiv von polaren Verunreinigungen gereinigt. Jeweils etwa 2 l *n*-Hexan perkolierten langsam durch mit 200 g basischem Aluminiumoxid (Alumina B, Akt. Super I; ICN, Eschwege) gefüllte Glassäulen (Durchmesser 3 cm); die ersten 50 ml wurden als Vorlauf verworfen. Danach wurden je 5 l adsorptiv gereinigtes *n*-Hexan über eine 1 m Füllkörperkolonne mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 l in 6 h destilliert. Das Verhältnis von Abnahme zu Rücklauf betrug 1:3; Vorlauf von 300 ml und Rückstand von 500 ml wurden verworfen. Aceton (p.a.; Merck, Darmstadt) wurde vor Verwendung unter ähnlichen Bedingungen über eine 0,5 m Füllkörperkolonne destilliert.

Na₂SO₄ (p.a., wasserfrei; Merck, Darmstadt) und feinkörniger Quarzsand (p.a., gewaschen; Merck, Darmstadt) wurden vor Verwendung 2 h lang bei 650 °C gegläht.

Zur Minimierung der Hintergrundbelastung wurden die Glasfaserfilter (GF/C, Whatman, England) und schlifffreie Glaswaren bei 500 °C für 6 h gegläht und bis zur Verwendung in Aluminiumfolie eingeschlagen.

4.3.2 Filtration von Seewasser

Nur Seewasser aus den oberen 500 m der Wassersäule oder über Grund, das aus den partikelreichen Regionen des Ozeans stammte, wurde über Glasfaserfilter filtriert (GF/C Whatman, England; Durchmesser 4,7 cm, nominale Partikelretention 1,2 µm). Eine Teflonmembranpumpe (KNF-Neuberger, Freiburg-Munzingen) mit einer Überdruckbegrenzung wurde zur Filtration eingesetzt. Der Fluß betrug etwa 1,3 Liter pro Minute. Wenn durch starke Belegung des Filters ein Druck von mehr als 0,6 bar aufgebaut wurde, schaltete sich die Pumpe automatisch ab. Belegte Filter wurden in Reagenzgläser überführt und mit

Argon zum Schutz vor Oxidation abgedeckt. Nach dem Zuschmelzen der Reagenzgläser wurden die Proben bis zur weiteren Aufarbeitung bei -30 °C im Dunkeln gelagert.

4.3.3 Extraktion aus marinen Matrices

Gelöste Sterole aus Seewasserproben: Die Sterole wurden durch Schütteln mit *n*-Hexan aus der wässrigen in die organische Phase überführt. Vor der Extraktion wurde jede Seewasserprobe (20 l) mit einem in 1 ml Ethanol (Uvasol®, Merck, Darmstadt) gelösten Aliquot an deuteriertem Cholest-5-en-3β-ol-2,2,3,4,4,6-d₆ (Cambridge Isotope Laboratories, USA) als internen Standard versetzt. Oberflächenproben, in denen eine höhere Konzentration an natürlichen Sterolen erwartet wurde, wurden mit 2 µg Cholest-5-en-3β-ol-d₆ dotiert, Proben aus tieferen Wasserschichten mit 200 ng. Der Standard wurde durch kurzes Schütteln gleichmäßig in der Probe verteilt. Zu jeder Probe wurden 100 ml *n*-Hexan gegeben, das durch den internen Standard Benz(a)anthracen-d₁₂ markiert (200 ng / 100 ml) und in Glasampullen vorproportioniert war. Gelöste Sterole und interner Standard wurden durch 30 min intensives Schütteln auf einer Schüttelmaschine (Gerhardt, Bonn) in die organische Phase überführt. Nach einer Standzeit von 15 min zur Phasentrennung wurde das *n*-Hexan mit einem Weilschen Überdrücktrichter (Weil und Quentin, 1974) abgenommen, in Glasampullen überführt und mit Argon zum Schutz vor Oxidation überschichtet. Die Ampullen wurden zugeschmolzen und bis zur weiteren Aufarbeitung im Dunkeln bei -30 °C gelagert.

Partikuläre Sterole aus Seewasserproben: Filterproben wurden mit Na₂SO₄ in einem kleinen Erlenmeyerkolben mittels eines Glasstabs zu einem Pulver zerrieben. Dieses wurde sofort mit 50 ml eines Gemisches aus *n*-Hexan/Aceton (1:1, v:v) überschichtet, Cholest-5-en-3β-ol-d₆ als interner Standard zugegeben und die Sterole während einer 10 minütigen Ultraschallbehandlung (Bandelin Sonorex Rapid, Berlin) extrahiert. Mit weiteren 50 ml *n*-Hexan wurde nachgespült (10 min Ultraschallbehandlung). Die vereinigten Extrakte wurden über Na₂SO₄ getrocknet und wie die hexanischen Seewasserextrakte weiterverarbeitet. Entsprechend erfolgte die Extraktion von Phytoplankton aus Kulturansätzen und natürlichen Massenvorkommen, das auf Glasfaserfiltern angereichert worden war.

Material und Methoden

Sterole in Zooplankton: Zooplankter aus verschiedenen Netzfängen wurden unmittelbar nach dem Fang nach Arten sortiert und bei -30 °C tiefgefroren. Die Aufarbeitung erfolgte in noch gefrorenem Zustand. Die Proben von maximal 0,5 g wurden mit Quarzsand (5 g) und Na₂SO₄ (16 g) in einer Achat-Mörsermühle (Frisch Pulverisette, Idar-Oberstein) zerrieben. Das Pulver wurde sofort in Glassäulen von 1,5 cm Durchmesser und 27 cm Länge gefüllt und mit 110 ml eines *n*-Hexan/Aceton-Gemisches (2:1, v:v), dem Cholest-5-en-3 β -ol-d6 als interner Standard zugesetzt war, eluiert. Das Eluat wurde aufgefangen und im weiteren wie die hexanischen Seewasserextrakte aufgearbeitet.

Sterole in Sediment: Je etwa 5 g der gefriergetrockneten Sedimentproben wurden mit dem Handmörser zerkleinert und in drei Schritten mit einem Dichlormethan/Methanol-Gemisch (SupraSolv[®] für die organische Spurenanalyse, Merck, Darmstadt) in wechselnden Volumenanteilen im Ultraschallbad extrahiert (1. Extraktion: 10 ml MeOH; 2. Extraktion: 10 ml CH₂Cl₂/MeOH 2:1, v:v; 3. Extraktion: 15 ml CH₂Cl₂). Wiederum wurde Cholest-5-en-3 β -ol-d6 (2 μ g) als interner Standard verwendet und dem Methanol des ersten Extraktionsschrittes beigegeben. Die drei Extrakte wurden vereinigt und entsprechend den hexanischen Extrakten weiterverarbeitet.

Vor ihrer Weiterverarbeitung perkolierten die organischen Extrakte aller Proben durch mit Na₂SO₄ gefüllte Trichter. Wasserreste wurden so entfernt. Mittels eines Rotationsverdampfers (Büchi, Schweiz) wurde das Probenvolumen bis auf etwa 1 ml reduziert. Die Proben wurden schrittweise unter Argonstrom in Schraubdeckelgläschen mit konischen Glaseinsätzen von 100 μ l Volumen (Macherey-Nagel, Düren) überführt und bis zur Trockene abgeblasen.

4.3.4 Derivatisierung

Nachdem die Proben zur Trockene abgeblasen waren, wurden 100 μ l N,O-Bis-(trimethylsilyl)-trifluoracetamid (BSTFA, Macherey-Nagel, Düren), in Zooplanktonproben bis zu 200 μ l, zugegeben und die Proben für 2 h in einem Heizblock (Metallblockthermostat Liebisch, Bielefeld) auf 60 °C erwärmt. Die Sterole lösten sich in BSTFA und wurden ohne die Zugabe eines Katalysators vollständig silyliert. Danach wurde überschüssiges BSTFA vollständig abgeblasen und die zu TMS-Ethern derivatisierten Sterole entsprechend der

erwarteten Konzentrationen in wenigen Mikrolitern *n*-Hexan aufgenommen, das als Injektionsstandard für die folgende GC-MS-Analyse Decachlorbiphenyl (10 ng/μl) enthielt.

4.3.5 GC-MS-Analyse

Zur Trennung, Identifizierung und Quantifizierung der Sterole wurde ein GC-MS-System, bestehend aus einem HP 5890 II Gaschromatographen in direkter Kopplung mit einem doppelfokussierenden VG AutoSpec Massenspektrometer, eingesetzt.

Gaschromatographie: Der Gaschromatograph war mit einer 30 m langen Kapillarsäule ('Fused Silica', Innendurchmesser 0,25 mm) mit einer schwach polaren Phase von 0,25 μm Filmstärke ausgerüstet (95%-Dimethyl-5%-diphenylpolysiloxan; HP5-MS). Helium wurde als Trägergas benutzt; sein Fluß wurde mit einer elektronischen Druckkontrolle auf 1,66 ml min⁻¹ eingestellt. Proben wurden splitless bei einer Injektortemperatur von 280 °C injiziert. Während der Analysen betrug der Splitfluß 20 ml min⁻¹. 1,6 min nach der Injektion wurde die Ofentemperatur von 55 °C mit 20 °C min⁻¹ auf 200 °C erhöht und dann mit 6 °C min⁻¹ auf 350 °C und für 1 min gehalten. Die Retention der Sterole wurde relativ zu Cholest-5-en-3β-ol-d6 bestimmt (siehe Tab. 4.1).

Massenspektrometrie: Das VG AutoSpec Massenspektrometer arbeitete mit dem Elektronenstoßverfahren (EI⁺) bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV. Die gewählte Massenauflösung $m/\Delta m$ betrug 1000 (5 % Tal). Im 'Fullscan'-Modus wurden Ionen mit einem Verhältnis von Masse (*m*) zu Ladung (*z*) von *m/z* 600 bis *m/z* 35 bei 1 scan/s detektiert.

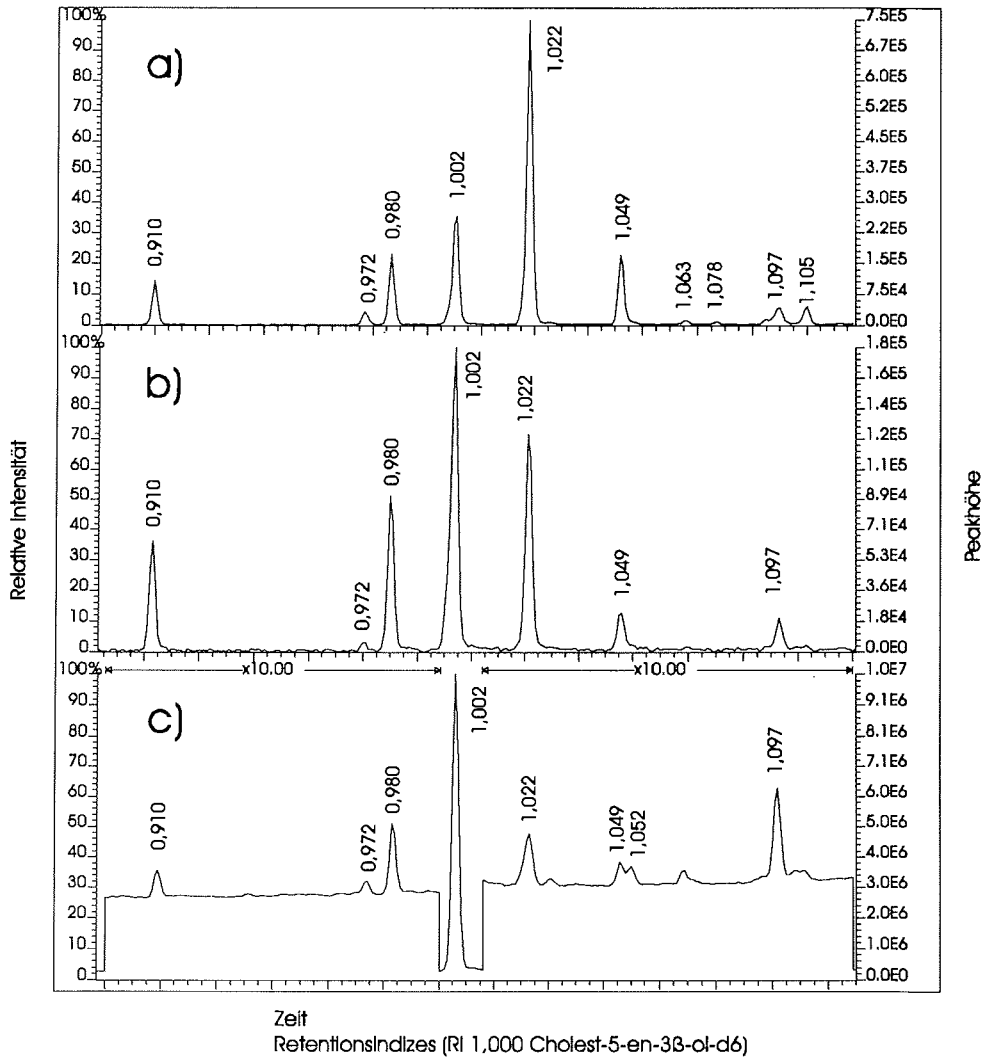


Abb. 4.2 Ionenchromatogramme des Fragments m/z 129 gelöster Sterole (TMS-Ether) in Seewasser aus a) eisfreier Oberfläche (Station 46, Fullscan-Aufnahme), b) eisbedeckter Oberfläche (Station 86, Fullscan-Aufnahme) und c) Bodennähe (Station 86, 4700 m Tiefe; SIM-Aufnahme).

Fast zeitgleich eluierende Substanzen wie Cholesta-5,24-dien-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol konnten anhand ihrer Spektren leicht unterschieden werden. Die Quantifizierung erfolgte über den internen Standard Cholest-5-en-3 β -ol-d₆; für gleiche Mengen an Sterolen wurde gleiche Detektorempfindlichkeit angenommen. Proben aus dem Tiefenwasser mit nur sehr geringen Sterolkonzentrationen wurden im 'Selected Ion Monitoring'-Modus (SIM) analysiert (Abb. 4.2). Dabei wurden die für Δ^5 -TMS-Sterole bzw.

TMS-Cholest-5-en-3 β -ol-d6 typischen Fragmente m/z 129 und m/z 131 mit je 470 ms 'channel time' und 30 ms 'delay time' detektiert. Die Intensität der Fragmente m/z 129 und m/z 131 innerhalb der vollen Massenspektren wurden zur Quantifizierung im SIM-Modus verwendet. Soweit verfügbar wurde die Intensität aus Spektren von Referenzsubstanzen bestimmt; dabei machte das Fragment m/z 129 4,5 bis 5,6 % am Gesamtionenstroms aus. Für alle anderen Sterole wurde ein Wert von 5,0 % - der mittlere Wert der Referenzspektren - angenommen. Massenspektrometrische Daten wurden mit der Software OPUS[®] (Micromass, England) auf einer DEC Alpha-Station 200 4/100 bearbeitet. Die lineare Interpolation der Daten zur Beschreibung der Sterolverteilungen erfolgte mit der Software SURFER[®] (Golden Software, USA). Die Konzentrationsdaten der Oberflächenproben des herbstlichen Weddellmeeres wurden einer hierarchischen Clusteranalyse unterzogen. Dieses Verfahren aus der multivariaten Statistik hilft, in Proben eine „natürliche Gruppierung“ zu erkennen, wobei die Proben einer Gruppe einander ähnlicher sind als die Proben verschiedener Gruppen. Dabei werden, von einer Similaritätsmatrix ausgehend, alle Proben Schritt für Schritt in Gruppen und Gruppen in größere Verbände (Cluster) zusammengefaßt. Von den größten Ähnlichkeiten aus wird das Maß, an dem sich Gruppen bilden, allmählich verringert. Der Prozeß endet, wenn alle Proben in einem einzigen Cluster erfaßt sind. Die Ergebnisse dieses Vorgehens werden in Dendrogrammen dargestellt. Zur Clusterung wurde das Programm PRIMER[®] (Plymouth Routines In Multivariate Ecological Research, 1994) verwendet.

4.4 Identifizierung der Sterole

Zur Identifizierung wurden die gaschromatischen Retentionszeiten und Massenspektren der derivatisierten Sterole mit denen authentischer Standardsubstanzen und mit Literaturdaten verglichen. So konnten im Oberflächenwasser knapp 30 verschiedene Sterole sicher bestimmt werden (Tab. 4.1).

4.4.1 Gaschromatographische Retention

Bei konstanten Chromatographiebedingungen sind auch die Retentionszeiten der Sterolether konstant. Der Retentionsindex beschreibt das Verhältnis der Retentionszeit einer unbekanntem Verbindung wie einem marinen Sterol zur Retentionszeit einer bekannten Substanz, hier dem internen Standard Cholest-5-en-3 β -ol-d6. Die aus verschiedenen Proben errechneten Retentionsindizes können direkt miteinander verglichen werden. Cholest-5-en-3 β -ol-d6 wird dabei gleich 1,000 gesetzt (Tab. 4.1). Retentionsindizes sind Kenngrößen, die nur für die gewählten Meßbedingungen wie Art der Phase, Heizprogramm und Fluß des Trägergases als thermodynamische Größen gelten. Ein direkter Vergleich mit den von anderen Autoren unter anderen Bedingungen bestimmten Indizes ist deshalb nur bedingt möglich.

Jeder Substituent wie z.B. Alkylgruppen und jede Doppelbindung des Moleküls hat einen Einfluß auf das Retentionsverhalten während der GC-Trennung. Die Retentionszeit jedes Sterolmoleküls setzt sich anteilig aus der Retentionszeit des Grundgerüsts und der jeweiligen Substituenten an Kette und Ringen zusammen (Inkrementanalysen) (Itoh et al., 1982; Goad und Akihisa, 1997).

Die Elution der Sterole wurde auf der gewählten sehr niedrig polaren Phase (HP-5 MS) in erster Linie vom Dampfdruck der Verbindungen bestimmt. Je höher das Molekulargewicht und je niedriger damit in erster Näherung der Dampfdruck, desto später eluieren die Substanzen. Daneben hat die Anzahl und Position von Doppelbindungen Einfluß auf das Elutionsverhalten. Bei Sterolen mit gleicher Länge der Seitenkette wurde folgende Reihenfolge der Retention beobachtet: $\Delta^{5,22} < \Delta^{22} < \Delta^5 < \Delta^0 < \Delta^7$. Sterole mit 23,24-Dimethylsubstituierter Seitenkette eluieren bei ansonsten gleicher Konstitution vor 24-Ethylsubstituierten Sterolen, bei Doppelbindungsisomeren *E* vor *Z*. Die beobachtete Reihenfolge stimmt mit denen, die von anderen Autoren auf unpolaren Phasen beschrieben wurden, überein (Smith et al., 1982; Volkman, 1986).

Tab. 4.1

Charakteristische Fragmente der Massenspektren der Sterole als TMS-Ether. Die Retentionsindizes beziehen sich auf den internen Standard Cholest-5-en-3 β -ol-d6 (RI 1,000) bei den gewählten GC-Bedingungen. Der Basispeak (100 %) erscheint in Fettdruck. Verbindungen, die mit Referenzsubstanzen identifiziert wurden, sind mit * gekennzeichnet. Vollständige Massenspektren sind in Anhang A6 abgebildet.

Verbindung	Charakteristische Fragmente der Massenspektren der TMS-Ether (rel. Intensitäten in %)	Retentionsindex
1 24-Norcholesta-5,22 <i>E</i> -dien-3 β -ol	442 (30), 427 (10), 352 (35), 337 (15), 313 (25), 255 (25), 129 (45), 97	0,910
2 27-Nor-24-methylcholesta-5,22 <i>E</i> -dien-3 β -ol	456 (30), 441(5), 366 (25), 351 (10), 327 (15), 255 (20), 129 (55), 111	0,972
3 Cholesta-5,22 <i>E</i> -dien-3 β -ol	456 (55), 441 (10), 366 (55), 351 (20), 327 (50), 255 (50), 129 (65), 111	0,980
4 5 α -Cholest-22 <i>E</i> -en-3 β -ol	458 (35), 443 (15), 374 (65), 359 (20), 345 (40), 257	0,985
Cholest-5-en-3β-ol-d6 *	464 (45), 449 (20), 374 , 359 (55), 333 (75), 131 (75)	1,000
5 Cholest-5-en-3 β -ol *	458 (35), 443 (10), 368 (65), 353 (30), 329 , 255 (15), 129 (80)	1,002
6 5 α -Cholestan-3 β -ol	460 , 445 (80), 403 (15), 370 (40), 355 (35), 215 (85)	1,007
7 Cholesta-5,24-dien-3 β -ol	456 (35), 441 (30), 366 (40), 351 (30), 343 (65), 327 (50), 129 (85), 69	1,020
8 24-Methylcholesta-5,22 <i>E</i> -dien-3 β -ol *	470 (20), 455 (5), 380 (25), 365 (10), 341 (15), 255 (25), 129 (50), 125 (45), 69	1,022
9 24-Methyl-5 α -cholest-22 <i>E</i> -en-3 β -ol	472 (85), 457 (30), 374 (60), 359 (15), 345 (40), 257	1,029
10 5 α -Cholest-7-en-3 β -ol	458 , 443 (15), 401 (5), 368 (10), 353 (15), 255 (40), 229 (20), 213 (20)	1,030
11 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	470 (35), 455 (20), 386 (60), 380 (55), 365 (25), 341 (45), 296 (35), 257 (25), 129	1,049
12 24-Methylcholest-5-en-3 β -ol *	472 (55), 457 (15), 382 , 367 (40), 343 (90), 289 (5), 255 (15), 129 (70)	1,052
13 23,24-Dimethylcholesta-5,22 <i>E</i> -dien-3 β -ol	484 (15), 394 (10), 343 (10), 255 (20), 139 (20), 129 (20), 69	1,063
14 23,24-Dimethyl-5 α -cholest-22 <i>E</i> -en-3 β -ol	486 (15), 471 (5), 443 (5), 374 (25), 359 (5), 345 (35), 257 (35), 69	1,068
15 24-Ethylcholesta-5,22 <i>E</i> -dien-3 β -ol *	484 (35), 469 (5), 394 (40), 379 (10), 355 (5), 255 (45), 139 (20), 129 (55), 83	1,068
16 4,24-Dimethyl-5 α -cholest-22 <i>E</i> -en-3 β -ol	486 (40), 471 (10), 388 (25), 359 (25), 271 (45), 243 (5), 229 (15), 69	1,073
17 C ₂₉ -Stenol	486 (5), 471 (10), 396 , 381 (70), 341 (15)	1,078
18 24-Methyl-5 α -cholest-7-en-3 β -ol	472 , 457 (15), 415 (5), 382 (10), 367 (10), 255 (55), 229 (15), 213 (25)	1,083
19 23,24-Dimethyl-5 α -cholestan-3 β -ol	488 (60), 473 (50), 398 (40), 383 (40), 257 (25), 215	1,095
20 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol *	486 (50), 471 (15), 396 , 381 (35), 357 (80), 255 (15), 129 (80)	1,097
21 24-Ethylcholesta-5,24(28) <i>E</i> -dien-3 β -ol	484 (15), 469 (10), 394 (15), 386 , 379 (5), 355 (5), 296 (70), 257 (15), 129 (50)	1,098
22 24-Ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol	488 (70), 473 (55), 398 (35), 383 (30), 257 (30), 215	1,099

Fortsetzung Tab.4.1

23	24-Ethylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol	484 (15), 469 (10), 394 (15), 386 , 379 (5), 355 (5), 296 (70), 257 (15), 129 (50)	1,105
24	4 α ,23,24-Trimethyl-5 α -cholest-22E-en-3 β -ol	500 (15), 485 (5), 388 (30), 359 (45), 271 (45), 69	1,115
25	24-n-Propylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol ?	498 (15), 483 (10), 408 (10), 393 (5), 386 , 369 (20), 296 (55), 257 (25), 129 (70)	1,116
26	24-Ethyl-5 α -cholest-7-en-3 β -ol	486 , 471 (15), 429 (5), 396 (10), 381 (15), 255 (55), 229 (15), 213 (15)	1,127
27	24-n-Propylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol ?	498 (10), 483 (5), 408 (10), 393 (5), 386 , 369 (10), 296 (70), 257 (25), 129 (50)	1,130
28	C ₃₀ -4-Methyl-sterol	500 , 485 (15), 410 (20), 395 (15)	1,134

4.4.2 Massenspektrometrische Detektion

Zur Identifizierung der Bestandteile komplexer Stoffgemische genügt der gaschromatographisch bestimmte Retentionsindex oft nicht. Abhilfe bringt die Massenspektrometrie (MS), eine Methode, die in hoher zeitlicher Auflösung Strukturinformationen auch über geringe Substanzmengen liefern kann. Dabei werden im Hochvakuum durch Elektronenbeschuss positiv geladene Teilchen erzeugt, in einem Spannungsgradienten beschleunigt und in einem homogenen Magnetfeld proportional zum Verhältnis von Masse zu Ladung aufgetrennt. Von charakteristischen Fragmenten, die beim Zerfall des Moleküls in der Ionenquelle entstehen, kann auf strukturelle Eigenschaften der Substanz geschlossen werden. Der Substanzbedarf liegt bei Einlaß über einen Gaschromatographen bei nur 10^{-9} bis 10^{-15} g.

4.4.2.1 Fragmentierung des Ringsystems

Das Molekülion M^+ der derivatisierten Sterole (TMS-Ether) wird stets beobachtet. Ausgeprägt ist auch das Ion $m/z [M-90]^+$, das durch den Verlust der Derivatisierungsgruppe TMSiOH entsteht. Δ^5 -4-Desmethyl-Sterolether geben ein besonders charakteristisches Fragment m/z 129 durch den Verlust der TMS-Gruppe zusammen mit C-1, C-2 und C-3 des A-Ringes (Rahier und Benveniste, 1989). 2,2,3,4,4,6-d6-Cholest-5-en-3 β -ol zeigt entsprechend die Fragmente m/z 131 und $m/z [M-131]^+$ (Abb. 4.3). m/z 129 und $m/z [M-129]^+$ entstehen nicht, wenn die Doppelbindung eine andere Position im Ring B oder C besetzt. Das Fragment m/z 129 kann verwendet werden, um Δ^5 -Sterole von entsprechenden zweifach ungesättigten Sterolen oder Δ^7 -Sterolen zu unterscheiden (Patterson, 1984).

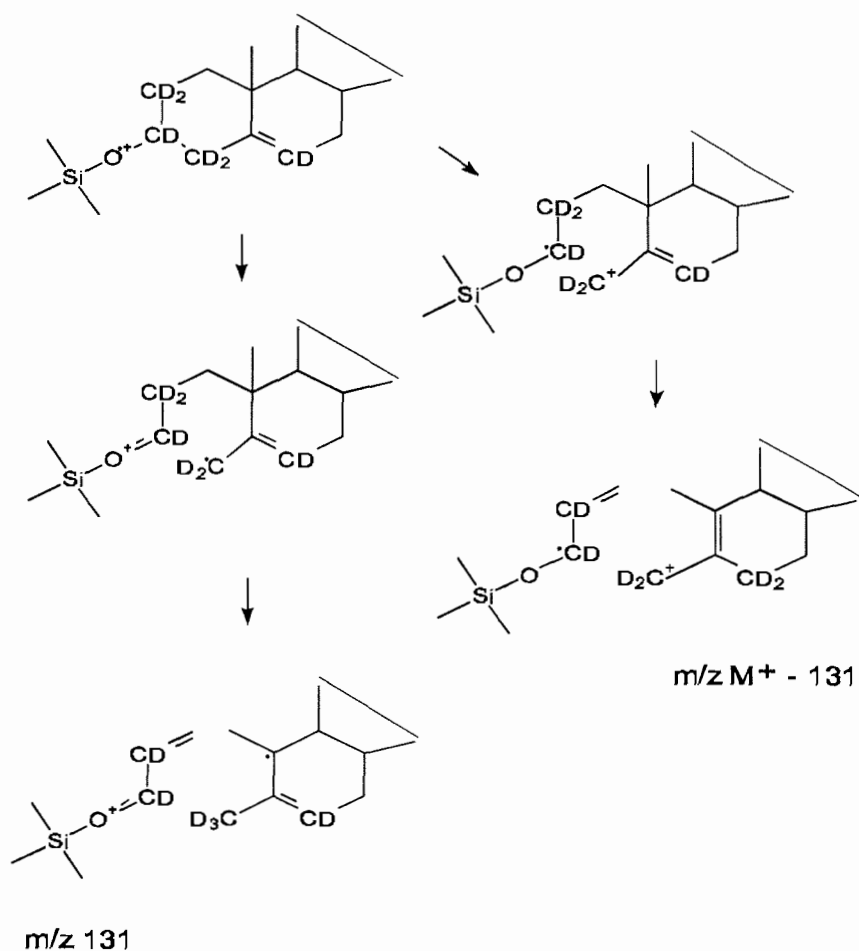


Abb. 4.3 Cholest-5-en-3 β -ol-d₆ - Fragmentierung des Ringes A und Entstehung der Fragmente m/z 131 und m/z [M-131]⁺.

In den meisten Sterolether wird ein Fragment, das durch den Verlust der Seitenkette (SK) und der C-15, C-16 und C-17 (42 Masseneinheiten) des D-Ringes entsteht, beobachtet. Zudem erfolgt der Verlust der Derivatisierungsgruppe, und ein Ion mit m/z [M-SK-42-90]⁺ wird gebildet. Oft lässt sich über dieses Ion die Anzahl der Doppelbindungen im Ringsystem ermitteln. In Stanolen ist das Fragment [M-SK-42-90]⁺ (m/z 215) Basispeak (Rahier und Benveniste, 1989). Goad und Akihisa (1997) berichten von m/z 213 (Δ^5 , Δ^7 , Δ^8 , $\Delta^{9(11)}$) in Sterolmonoenen, m/z 211 ($\Delta^{5,7}$, $\Delta^{5,8}$) in Dienen und m/z 209 ($\Delta^{5,7,9(11)}$) in Trienen.

Δ^7 -Sterolether zeichnen sich durch ein starkes Moleküllion aus. Sie verlieren die Seitenkette und die Derivatisierungsgruppe TMSiOH sehr leicht, was zu einem intensiven Signal bei m/z 255 führt. Der Verlust der Seitenkette und C-16, C-17 sowie der Derivatisierungsgruppe TMSiOH ergibt ein deutliches Signal bei m/z 229. In 4 α -Methylsterolen findet sich das entsprechende Fragment m/z 243 (Goad und Akihisa, 1997).

4.4.2.2 Fragmentierung der Seitenkette

Bei Verlust der Seitenkette und der Derivatisierungsgruppe tritt häufig das Fragment m/z 255 [M-SK-90]⁺ auf. Das Fragment [M-SK]⁺ wird in silylierten Δ^5 -Sterolen wegen des leichten Abspaltens der Derivatisierungsgruppe nicht beobachtet. Δ^7 -Sterole zeigen jedoch m/z 345 [M-SK]⁺ in geringen Intensitäten (Goad und Akihisa, 1997). Häufig werden beim Verlust einer Δ^{22} -ungesättigten Seitenkette zusätzlich zwei Wasserstoffatome verloren [M-SK-2H]⁺ (Rahier und Benveniste, 1989).

Sterole mit C-24 alkylsubstituierten Seitenketten und einer Doppelbindung in Position $\Delta^{24(28)}$ spalten meist gemäß McLafferty ab (Gilpin und McLafferty, 1957). In C-24 methylsubstituierten Sterolen entsteht das Fragment m/z [M-84]⁺, entsprechend in den C-24 ethyl- und propylsubstituierten Sterolen die Fragmente m/z [M-98]⁺ bzw. [M-112]⁺.

4.5 Qualitätssicherung der eingesetzten Methoden

4.5.1 Wiederfindungen von internen Standards

Zur Qualitätssicherung der Methode wurden drei verschiedene interne Standards verwendet. Vor der Extraktion wurden die Seewasserproben mit deuteriertem Cholest-5-en-3 β -ol versetzt. Über diesen Standard konnten die Extraktionseffizienz sowie Verluste während der gesamten Probenaufarbeitung abgeschätzt werden. Das zur Extraktion verwendete *n*-Hexan enthielt Benz(a)anthracen-d12, um Verluste von *n*-Hexan bei der Phasentrennung zu erkennen. Der Injektionsstandard Decachlorbiphenyl erlaubte, schwankende Empfindlichkeiten des GC-MS-Systems zu erkennen.

Standardlösungen von Cholest-5-en-3 β -ol-d6 und Benz(a)anthracen-d12 wurden verwendet, um absolute Wiederfindungen zu bestimmen. Auch diese Standardlösungen wurden mit Decachlorbiphenyl als Injektionsstandard gemessen. Dabei wurde das Verhältnis der Peakfläche der Standardsubstanzen Cholest-5-en-3 β -ol bzw. Benz(a)anthracen-d12 zur Peakfläche des Decachlorbiphenyls bestimmt und als 100 % definiert. Entsprechend wurde mit den in den Proben gefundenen Standardsubstanzen verfahren. Durch den Vergleich der beiden Verhältnisse konnte der Verlust an Standardsubstanzen während der Probenaufarbeitung abgeschätzt werden.

Decachlorbiphenyl, das nicht durch Aufarbeitungsverluste, sondern nur durch Schwankungen in der Meßempfindlichkeit beeinflusst wird, zeigte über alle Analysen hinweg reproduzierbare Peakflächen mit einer relativen Standardabweichung von 29 % ($n = 30$). Die Wiederfindung von Benz(a)anthracen-d12 lag bei 75 ± 22 %, die von Cholest-5-en-3 β -ol-d6 in den Oberflächenproben bei 86 ± 15 %. Eine geringere Wiederfindung von Benz(a)anthracen-d12 im Vergleich mit Cholest-5-en-3 β -ol-d6 wird durch die Struktur der Moleküle erklärt. Benz(a)anthracen-d12 ist ein flaches, gänzlich unpolares Molekül, das sich sehr leicht an Oberflächen lagert. Cholest-5-en-3 β -ol-d6 ist aufgrund der Hydroxylgruppe an C-3 etwas polarer und besser in Wasser löslich.

In den Proben aus der Tiefsee betrug die Wiederfindung von Cholest-5-en-3 β -ol-d6 bis zu 180 %. Grund dafür ist folgender Effekt: Standardlösungen enthalten keine Matrixanteile und nur geringe Cholest-5-en-3 β -ol-d6-Konzentrationen; ein Teil der Sterolmoleküle bleibt während der Gaschromatographie an „aktiven Stellen“ auf der Säule zurück und kommt nicht am Detektor an. In den Proben dagegen können diese Stellen von Bestandteilen der Matrix

Material und Methoden

besetzt werden, ein größerer Anteil der Sterolmoleküle gelangt bis zum Detektor. In höher konzentrierten Standardlösungen ist dieser Effekt vernachlässigbar. Daneben können ähnliche Prozesse bei der Verdampfung im Injektor eine Rolle spielen.

Standardlösungen von silyliertem Cholest-5-en-3 β -ol-d₆ wurden gemessen, um die mengenabhängige Detektorantwort des GC-MS-Systems zu überprüfen.

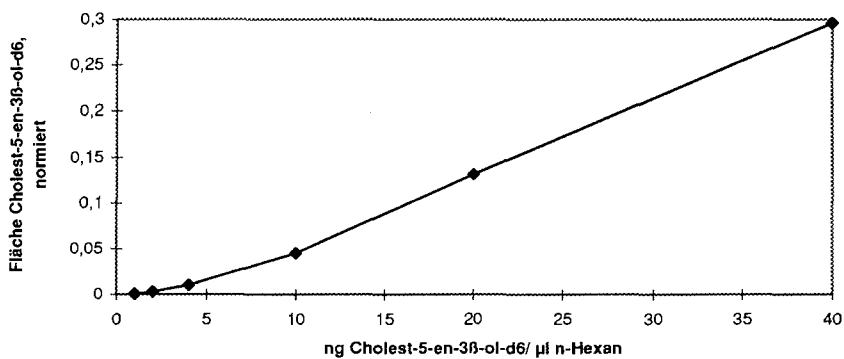


Abb. 4.4 Mengenabhängige Detektorantwort des GC-MS-Systems auf Cholest-5-en-3 β -ol-d₆, normiert auf den Injektionsstandard Decachlorbiphenyl.

Es zeigte sich für den verwendeten Konzentrationsbereich ein annähernd linearer Zusammenhang (Abb. 4.4). Durch lineare Regression ergab sich eine Eichgerade $y = 0,008 x + 0,018$. Das Bestimmtheitsmaß r^2 betrug 0,99. Im Bereich niedriger Konzentrationen flachte die Kurve etwas ab; die Detektorantwort ist in diesem Bereich nicht mehr linear. Spuren von Cholest-5-en-3 β -ol-d₆ im unteren Konzentrationsbereich wurden im Vergleich zu Decachlorbiphenyl überproportional verloren.

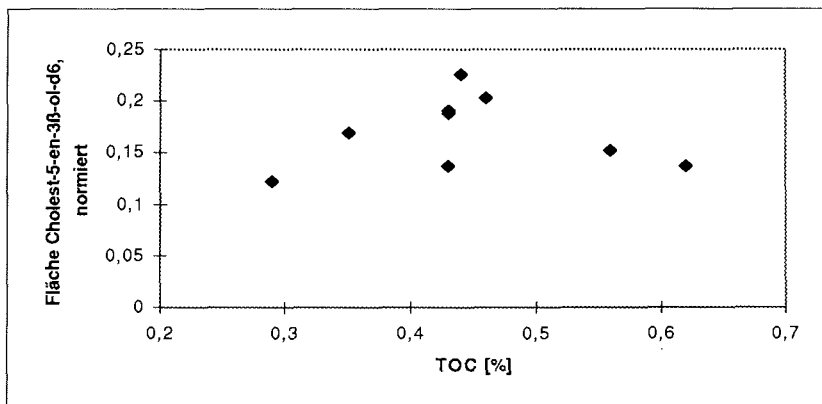


Abb. 4.5 In den Sedimentproben wiedergefundene Menge an internem Standard Cholest-5-en-3β-ol-d6, normiert auf den Injektionsstandard Decachlorbiphenyl, in Abhängigkeit vom TOC-Gehalt.

In den Sedimentproben (siehe Anhang A5) konnte kein Zusammenhang zwischen dem Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC, total organic carbon) und der Wiederfindung des internen Standards Cholest-5-en-3β-ol-d6 festgestellt werden (Abb. 4.5). Im betrachteten Konzentrationsbereich führten erhöhte Anteile organischer Matrix nicht zu einer Zunahme irreversibler Adsorptionseffekte.

4.5.2 Überprüfung der Extraktionseffizienz

Seewasser (20 l; Probennahme 51°14' S, 3°39' E) aus der Oberfläche des Weddellmeers wurde filtriert, mit 2 µg Cholest-5-en-3β-ol-d6 versetzt und dreimal nacheinander mit je 100 ml *n*-Hexan extrahiert. Entsprechend wurde mit einer nicht filtrierten parallelen Oberflächenprobe verfahren. Jeder Extrakt wurde einzeln aufgearbeitet und analysiert, um Aufschluß über die Extraktionseffizienz zu erhalten. Die absolute Wiederfindung des Cholest-5-en-3β-ol-d6, bezogen auf 100 % Wiederfindung in entsprechenden Standardlösungen, lag in der filtrierten Probe bei 84 % bzw. bei 87 % in der nicht filtrierten Probe. Bereits mit der ersten Extraktion wurden sowohl in der filtrierten als auch in der nicht filtrierten Probe rund 95 % des wiedergefundenen Cholest-5-en-3β-ol-d6 von der wäßrigen in die Hexanphase überführt, d.h. es war ausreichend, eine Seewasserproben nur einmal mit 100 ml *n*-Hexan für 30 min auszuschütteln. Durch den Gehalt an Partikeln in der nicht filtrierten Probe wurde die Wiedergewinnung des Cholest-5-en-3β-ol-d6 offensichtlich nicht beeinträchtigt, irreversible Adsorptionseffekte spielten keine Rolle.

Tab. 4.2 Extraktionseffizienz - Anteile des dotierten Cholest-5-en-3 β -ol-d6 in drei Extraktionsschritten.

	Anteil des wiedergefundenen Cholest-5-en-3 β -ol-d6 (%)	
	Oberflächenprobe, filtriert	Oberflächenprobe, nicht filtriert
1. Extraktion	94,0	95,4
2. Extraktion	5,6	4,5
3. Extraktion	0,4	0,1
	Σ 100	Σ 100

4.5.3 Einfluß der Filtration auf die Wiederfindung und die Extraktionsausbeute

In einem weiteren Experiment wurde der Einfluß der Filtration auf die Wiederfindung untersucht (Tab. 4.3). Von vier Oberflächenproben aus 10 m Tiefe (je 20 l; Probennahme 59°28' S, 3°11' W) wurden zwei filtriert (Proben A1 und A2) und zwei unverändert belassen (Proben B1 und B2). Jede der vier Proben wurde mit 2 μ g Cholest-5-en-3 β -ol-d6 versetzt und mit 100 ml *n*-Hexan extrahiert. Die Wiederfindung von Cholest-5-en-3 β -ol-d6 ähnelte sich sowohl in den filtrierten als auch in den nicht filtrierten Proben stark (zwischen 84 und 94%; Tab. 4.3), d.h. die Filtration, die Entfernung eines Teil der Matrix, hatte im gewählten Konzentrationsbereich keinen Einfluß auf die Wiederfindung von Cholest-5-en-3 β -ol-d6. Auch für Benz(a)anthracen-d12 lag die Wiederfindung sowohl für die filtrierten als auch für die nicht filtrierten Proben in dem Bereich, der für alle filtrierten Oberflächenproben bestimmt wurde (75 \pm 22 %). Eine Verringerung der Wiederfindung aufgrund zunehmender Partikelzahlen wurde nicht beobachtet.

Tab. 4.3 Einfluß der Filtration auf die Wiederfindung der internen Standards.

	Wiederfindung	Wiederfindung
	Cholest-5-en-3 β -ol-d6 (%)	Benz(a)anthracen-d12 (%)
Oberflächenprobe A1, filtr.	84	57
Oberflächenprobe A2, filtr.	88	55
Oberflächenprobe B1, nicht filtr.	94	73
Oberflächenprobe B2, nicht filtr.	88	71

Die Sterolmuster in den beiden filtrierten Parallelproben (Proben A1 und A2) waren nahezu identisch (Abb. 4.6). 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol zeigte mit je etwa 40 ng/l die höchsten Konzentrationen. Daneben waren Cholest-5-en-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol mit je etwa 10 ng/l vertreten. Die nicht filtrierten Oberflächenproben (Proben B1 und B2) unterschieden sich von den filtrierten durch höhere Konzentrationen.

Auch hier entfielen auf 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol mit je etwa 80 ng/l die höchsten Werte. Im Unterschied zu den filtrierten Proben lag die Konzentration von Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol mit etwa 20 ng/l über der von Cholest-5-en-3 β -ol (15 ng/l). Ebenso fand sich in den nicht filtrierten Proben eine höhere Konzentration an 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol (25 ng/l). Die im Vergleich zu den filtrierten Proben etwa um Faktor 2 höheren Konzentrationen in den nicht filtrierten Proben erklären sich durch die Mit-Extraktion des partikulären Materials. So läßt sich auch die leichte Musterveränderung verstehen, d.h. die Partikel zeigen ein etwas anderes Sterolmuster als die gelösten Anteile.

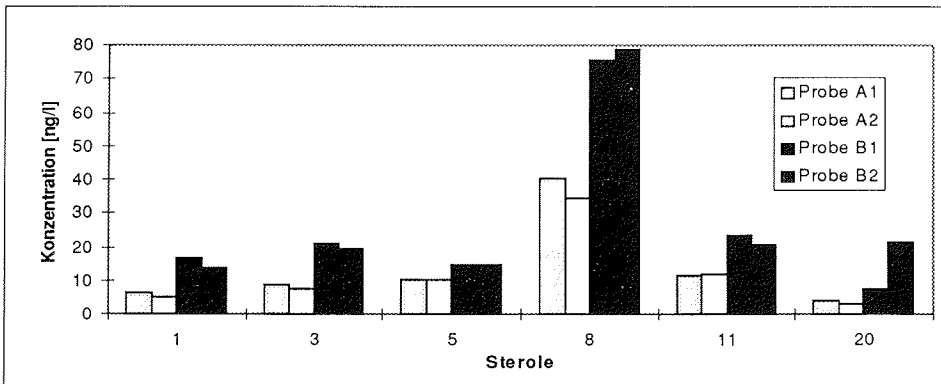


Abb. 4.6 Vergleich der Sterolkonzentrationen in filtriertem (Parallelproben A1 und A2) und nicht filtriertem (B1 und B2) Oberflächenwasser (Tiefe 10 m). Zur Identifizierung der Sterole siehe Tab. 4.1.

Daneben wurden die Konzentrationen und Muster in zwei Parallelproben aus 2500 m Tiefe verglichen (je 20 l; Probennahme 40°8' S, 23°25' E), von denen eine filtriert wurde (Probe A) und eine unfiltriert blieb (Probe B, Abb. 4.7). Sowohl hinsichtlich der Konzentrationen als auch des Musters ähnelten sich die Proben sehr. In dieser Tiefe dominierte das Zoosterol Cholest-5-en-3 β -ol mit jeweils rund 13 ng/l stark. Das zeigte, daß die Partikeldichte im Vergleich zur Oberfläche stark abgenommen hatte und, anders als in 10 m Tiefe (Abb. 4.6), der wesentliche Anteil der Sterole in der gelösten Phase vorlag.

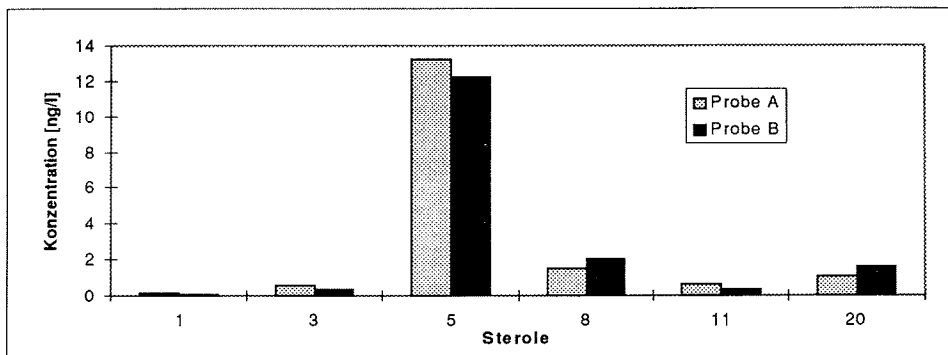


Abb. 4.7 Vergleich der Sterolkonzentrationen in filtriertem (Probe A) und nicht filtriertem Tiefenwasser (Probe B) aus 2500 m Tiefe. Zur Identifizierung der Sterole siehe Tab. 4.1.

Diese Beobachtung stützt das Vorgehen, nur Proben aus den partikelreichen Wassermassen aus der Oberfläche und in Bodennähe zu filtrieren. Geringe Unterschiede bestanden bei der Konzentration des C₂₉-Sterols 24-Ethylcholesta-5,24(28)Z-dien-3β-ol. Die Konzentration lag in der nicht filtrierten Probe mit 1,1 ng/l um Faktor 5 über der der filtrierten Probe. Die wenigen vorhandenen Partikel besaßen besonders hohe Anteile an diesem Sterol.

4.5.4 Variation der Extraktionsdauer

Vier Oberflächenproben von je 20 l aus 10 m Tiefe (Probennahme 62°11' S, 56°37' W) wurden filtriert und mit je 2 µg Cholest-5-en-3β-ol-d6 versetzt. Jede Probe wurde mit 100 ml *n*-Hexan extrahiert, wobei die Extraktionsdauer zwischen 30 min und 4 h variiert wurde (Tab. 4.4). Die Dauer der Extraktion hatte in der gewählten Zeitspanne keinen Einfluß auf die Wiederfindung von Cholest-5-en-3β-ol-d6 und Benz(a)anthracen-d12. Ein Trend zu höheren Wiederfindungen bei längeren Extraktionszeiten wurde nicht beobachtet.

Tab. 4.4 Einfluß der Extraktionsdauer auf die Wiederfindung der internen Standards.

Dauer der Extraktion [h]	Wiederfindung	
	Cholest-5-en-3β-ol-d6 (%)	Benz(a)anthracen-d12 (%)
0,5	58	62
1,0	101	76
2,0	87	74
4,0	78	57

4.5.5 Variation der Standzeiten vor der Extraktion

Fünf Oberflächenproben aus 10 m Tiefe (je 20 l; Probennahme 45°40' S, 28°55' E) wurden filtriert und anschließend mit je 200 ng Cholest-5-en-3 β -ol-d6 versetzt. Erfolgte normalerweise die Extraktion direkt nach Zugabe des Standards und kurzem Schütteln, so wurde in diesen Versuchen die Standzeit des dotierten Seewassers vor der Extraktion erhöht (Tab. 4.5). Dabei sollte geklärt werden, inwiefern das „Stehenlassen“ der Proben die Wiederfindung der Standards beeinflusst. Denkbar wäre z.B. eine geringere Wiederfindung nach längerer Standzeit aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Standard und Matrix bzw. Gefäßoberflächen (irreversible Sorption) oder wegen mikrobiellen Umsatzes. Die Wiederfindungen nach unterschiedlichen Standzeiten ließen jedoch keinen Trend erkennen; oben erwähnte Prozesse spielten keine wesentliche Rolle.

Tab. 4.5 Einfluß der Standzeit vor der Extraktion auf die Wiederfindung der internen Standards.

Dauer der Standzeit vor Extraktion [h]	Wiederfindung Cholest-5-en-3 β -ol-d6 (%)	Wiederfindung Benz(a)anthracen-d12 (%)
0,3	103	80
1,0	109	72
2,0	151	66
4,0	119	72
8,0	91	69

4.5.6 Blindwert und Nachweisgrenze

Während der Probennahme und -aufarbeitung mußte streng darauf geachtet werden, die Proben nicht zu verunreinigen. Stets wurden PE-Handschuhe getragen. Auf dem Schiff wurde eine Vielzahl von Ölen und Fetten eingesetzt, um technisches Gerät wie Winden und Stahlkabel gängig zu halten und vor Korrosion zu schützen. Seewasser, das Kontakt zu solchen lipophilen Schmierstoffen hatte, ist für die Sterolanalyse wertlos und wurde verworfen. Die Schläuche und Anschlußstücke aus Teflon sowie der Filterhalter, die mit dem zu beprobenden Seewasser direkt in Berührung kamen, wurden nach Gebrauch bis zum nächsten Einsatz in Aluminiumfolie gewickelt aufbewahrt. Auch während der Aufarbeitung der hexanischen Extrakte im Labor besteht die Gefahr, die Proben durch Cholest-5-en-3 β -ol zu verunreinigen. So enthält z.B. Hausstaub einen großen Anteil abgestorbener Hautschüppchen, die, wenn sie in die Proben gelangen, die zum Teil sehr niedrigen Konzentrationen in

Material und Methoden

Seewasser stark verfälschen können (Gunstone et al., 1986). Glasgeräte wurden deshalb gegläht und die verwendeten Reagenzien gereinigt. Trotzdem konnte Cholest-5-en-3 β -ol in Aliquots von *n*-Hexan, die in jeder Probenserie dieselbe Aufarbeitung wie Probenextrakte durchliefen, nachgewiesen werden („Blindwerte“). Die mittlere Konzentration betrug $0,06 \pm 0,05$ ng Cholest-5-en-3 β -ol pro μ l ($n = 15$), was einer Konzentration von $0,15 \pm 0,13$ ng pro l Seewasser entspräche. Dies bedeutet, daß selbst die sehr geringen Cholest-5-en-3 β -ol-Konzentrationen von etwa 2 ng/l, die in Seewasserproben am Kontinentalhang der Antarktischen Halbinsel gefunden wurden, durch die Laboraufarbeitung nur um höchstens 15 % überschätzt wurden. Eine Substanz galt als nachgewiesen, wenn ihre Peakfläche um Faktor drei über dem Grundrauschen lag (Signal/Rausch = 3). Für den SIM-Modus ergab sich so eine Nachweisgrenze von 10 pg/l Seewasser. Alle Sterole außer Cholest-5-en-3 β -ol lagen in den Blindwerten unter der Nachweisgrenze.

4.6 Diskussion der Methode

An jeder Station wurden sieben Seewasserproben gewonnen (siehe 4.1). In den oberen 500 m der Wassersäule wurde die Probendichte zur Charakterisierung der Sterolquellen erhöht. Auch in Bodennähe, besonders am Kontinentalhang der Antarktischen Halbinsel, wurde die Probenzahl verdichtet. So sollte Aufschluß über den Transport aus der Oberfläche mit frisch gebildetem Bodenwasser und über Resuspensionsprozesse in Sedimentnähe erhalten werden. Die Proben sind als repräsentative Auswahl zu sehen. Sie stellen einen Kompromiß zwischen einer möglichst hohen, statistisch absichernden Probenzahl und der technisch zu bewältigenden Probenmenge dar.

4.6.1 Trennung von gelösten und partikulären Sterolen

Die Größenverteilung von organischem Material im Wasser zeigt ein kontinuierliches Spektrum und reicht von sichtbaren Teilchen über Bruchstücke von Teilchen, kolloiden Stoffen, Micellen und Makromolekülen bis zu einzelnen, gelösten Molekülen (Libes, 1992). Durch die Filtration wird methodisch durch die Porengröße des verwendeten Filters zwischen „gelösten“ und „partikulären“ Sterolen unterschieden.

Die Zusammensetzung partikulären Materials aus der Oberfläche spiegelt eher die Quelle wider als gelöstes Material. Gelöstes Material entsteht aus partikulärem und ist somit meist älter und weiter ab- und umgebaut. Neben der Dichte hat u.a. die Größe von Teilchen Einfluß auf ihr Transport- und Sinkverhalten. In Sedimentnähe kann die Unterscheidung zwischen gelöstem und partikulärem Material Hinweise darauf geben, inwieweit sedimentierte Partikel am Meeresgrund durch Strömungen aufgewirbelt werden.

Die gewählten Filtrationsbedingungen verhinderten ein Zerplatzen der Zellen, um das Verhältnis von gelösten zu partikulären Sterolen nicht zu verfälschen. Es zeigte sich, daß Proben aus dem sehr partikelarmen Tiefenwasser nicht filtriert werden mußten; der weitaus größte Anteil der Sterole lag hier in der gelösten Form vor (siehe 4.5.3). Vielmehr hätte der Einsatz von Filtern diese gering konzentrierten Proben (nur wenige ng/l) kontaminieren und die bestimmten Konzentrationen verfälschen können.

Auch eine im Durchfluß betriebene Zentrifuge mit entsprechendem Durchsatz käme zur Trennung von partikulären und gelösten Sterolen in Frage. Im Gegensatz zur Filtration erfaßt die Zentrifugation nur die sinkenden Teilchen. Die Schwierigkeit dabei ist jedoch, die geringen

Material und Methoden

Mengen partikulären Materials aus 20 l Seewasser quantitativ und kontaminationsfrei von den Wandungen des Zentrifugenraumes zu gewinnen.

4.6.2 Extraktion

Idealerweise sollte zur Extraktion von Lipiden aus einer Probenmatrix eine Methode eingesetzt werden, die die lipophilen Substanzen von Interesse effizient mit möglichst geringen Verlusten und ohne die Bildung von Artefakten von den übrigen Bestandteilen trennt. Je nach den physikalischen Eigenschaften der zu untersuchenden Probe (tierisches Gewebe, Pflanzenmaterial, Seewasser) und der Form, in der die interessierenden Substanzen vorliegen (z.B. als freie Sterole, Sterolester, Sterolglycoside oder Sterolsulfate), muß ein Verfahren mit geeigneten Lösungsmitteln ausgewählt werden. Die bekanntesten Methoden wurden von Folch et al. (1957) und von Bligh und Dyer (1959) entwickelt. Diese Verfahren nutzen die Verteilung der Lipide zwischen zwei Phasen (organisch/wäßrig) und wurden ursprünglich für tierische Gewebeproben eingesetzt.

Der Vorteil der Extraktion von Seewasser mit *n*-Hexan liegt darin, daß sich schnell ein Zwei-Phasen-Gemisch ausbildet. Die organische Phase, die nach der Extraktion die Sterole enthält, kann leicht und ohne wesentliche Verluste wiedergewonnen werden. Sie enthält nur Spuren von Wasser, die leicht mit Na₂SO₄ entfernt werden können. Polare Lipide wie Phospholipide werden nicht erfaßt und stören die weitere Aufarbeitung nicht. Die Extraktion ist sehr effektiv und verläuft auch im Spurenbereich ausreichend schnell. *n*-Hexan kann über adsorptive und destillative Verfahren gereinigt und hermetisch verschlossen im Gegensatz zu Chloroform ohne Stabilisator über Wochen „sauber“ aufbewahrt werden. *n*-Hexan ist damit besonders zur Analyse im Spurenbereich geeignet. Filterproben wurden mit einem Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton extrahiert (siehe 4.3.3). Aceton wurde verwendet, um den Aufschluß intakter Zellen und die Benetzbarkeit noch restfeuchter Proben zu gewährleisten. Das *n*-Hexan-Aceton Gemisch bildet ein Azeotrop. Die Volumenreduktion kann sehr schonend erfolgen und Aceton wird vor der sich anschließenden Derivatisierung vollständig entfernt.

4.6.3 Probenaufreinigung

Oftmals werden Extrakte, die Substanzen aus verschiedenen Verbindungsklassen wie z.B. Sterole oder Wachsester enthalten können, mittels säulen- oder dünnschichtchromatographischer Methoden in einzelne Fraktionen getrennt, die an den jeweiligen Verbindungsklassen angereichert sind (Laureillard et al., 1997; Andersen, 1996; Thiele, 1979). Die Substanzen von Interesse werden so von den anderen abgetrennt und Querempfindlichkeiten bei der Identifizierung vermieden. Jedoch ist bei einer Fraktionierung im Spurenbereich stets mit signifikanten Substanzverlusten zu rechnen. Außerdem steigt durch jeden weiteren Aufarbeitungsschritt das Risiko, die Probe mit z.B. Cholest-5-en-3 β -ol zu kontaminieren. Deshalb wurde in Anbetracht der geringen Sterolkonzentrationen und hochselektiven MS-Detektion auf eine Fraktionierung verzichtet.

Ebenso wurde auf eine Hydrolyse der Proben verzichtet. Im Phytoplankton liegen die Sterole überwiegend in freier Form vor (Volkman und Hallegraeff, 1988; Veron et al., 1996). Auch Hanke (1995) fand nach der Verseifung von partikulärem Material keinen signifikanten Anstieg an Sterolen im Vergleich zu nicht verseiften Proben.

4.6.4 GC-MS-Analyse

Um das gaschromatographische Verhalten der Sterole zu optimieren, ist eine Derivatisierung der freien Hydroxylgruppe an C-3 anzuraten. Neben einer Verbesserung der Auflösung wird auch die Stabilität einiger Verbindungen wie z.B. der $\Delta^{5,7}$ -Sterole, die thermisch labil sind, erhöht (Goad und Akihisa, 1997). Häufig werden die Sterole zu Trimethylsilylethern (TMS) oder zu Acetaten derivatisiert. TMS-Ether werden oft in der Kopplung von Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC-MS), auch im SIM-Modus, eingesetzt. Sie bieten dort gegenüber den Δ^5 -Sterolacetaten den Vorteil, daß ihr Moleküllion ein relativ stabiles Ion bildet und in den Spektren als deutliches Signal zu erkennen ist, während bei den Acetaten nur m/z [M-60]⁺ als höchste Masse nachgewiesen werden kann (Rahier und Benveniste, 1989). N,O-Bis-(trimethylsilyl)-trifluoracetamid (BSTFA) ist das am weitesten verbreitete Reagenz zur Trimethylsilylierung (Evershed, 1993). Der Vorteil liegt in seiner Flüchtigkeit und in der seiner Derivatisierungsnebenprodukte wie Trifluoracetamid, die schon mit der Lösungsmittelfront die GC-Säule verlassen. BSTFA ist bei Raumtemperatur flüssig und

kann ohne weitere Zusätze wie Lösungsmittel oder Katalysator verwendet werden, wobei einige Amide, sekundäre Amine und gehinderte Hydroxylgruppen nicht derivatisiert werden.

Am Ende jeder gaschromatographischen Analyse wurde die Ofentemperatur auf 350 °C erhöht. Diese Ausheizphase war notwendig, um auch hochsiedende Komponenten in der Probe wie Wachsester von der Trennsäule zu eluieren und Verschleppungen in die nächste Probe zu vermeiden. 24R- und 24S-alkylierte Sterole wie 24R-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol und 24S-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol konnten mit der beschriebenen Methode nicht getrennt werden und werden in dieser Arbeit ohne Berücksichtigung der Stereochemie beschrieben. Die Trennung der Epimere ist möglich, jedoch sind die zur Trennung angewandten Verfahren für größere Probenserien zu zeitaufwendig (Maxwell et al., 1980).

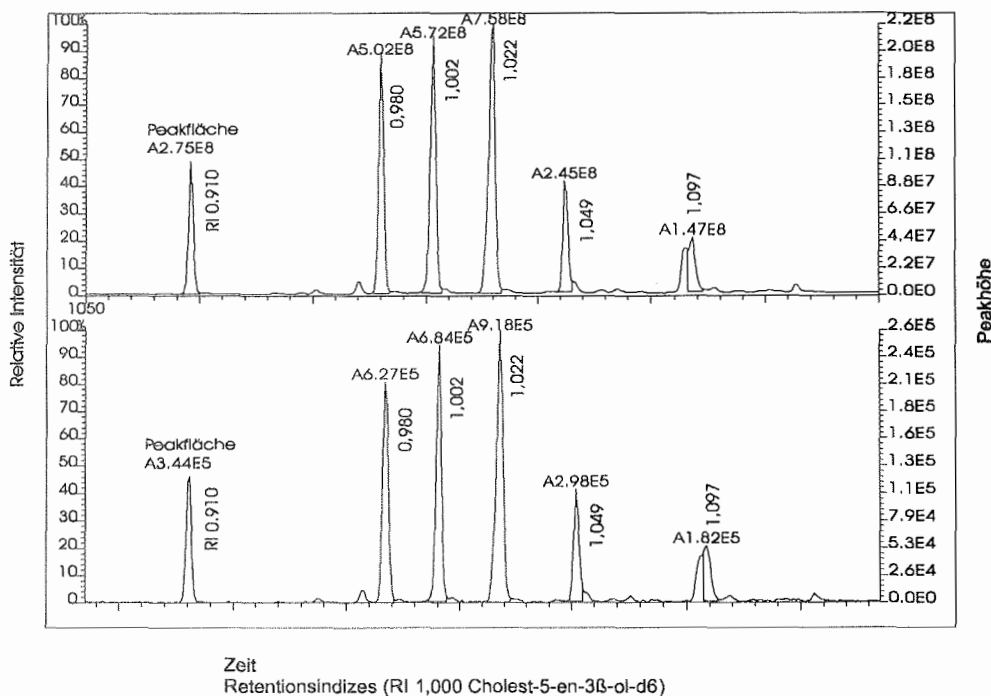


Abb. 4.8 Ionenchromatogramme des Fragments m/z 129 partikulärer Sterole in Seewasser aus 40 m Tiefe (Station 71) im SIM- (oben) und Fullscanmodus (unten). Peakfläche A: $xEy \equiv x \cdot 10^y$ Flächeneinheiten.

Die Proben aus dem Tiefenwasser wurden im SIM-Modus analysiert. Im Gegensatz zum 'Fullscan'-Modus wurde dabei nicht ein möglichst breites Spektrum an Fragmenten aufgezeichnet, sondern ganz gezielt nach charakteristischen Bruchstücken der TMS-Ether gesucht. Der Vorteil dieser Methode liegt in einer knapp 1000 mal höheren Empfindlichkeit als beim 'Fullscan'-Modus (Abb. 4.8). Jedoch stehen im SIM-Modus keine vollständigen Spektren zur Verfügung und die Zuordnung der jeweiligen Signale zu entsprechenden Substanzen kann nur über die gaschromatographischen Retentionsindizes erfolgen. Substanzen, die das Fragment m/z 129 nicht oder wie z.B. die Δ^7 -TMS-Sterole nur äußerst schwach ausbilden, werden nicht oder nur sehr schwach detektiert. Unbekannte Verbindungen können so „übersehen“ werden und Informationen über die internen Standards Benz(a)anthracen-d12 und Decachlorbiphenyl gehen verloren.

Material und Methoden

5 Ergebnisse

5.1 Planktische Organismen als Quellen der Sterole

5.1.1 Sterole in Copepoden und Euphausiaceen

Dominante Zooplankter aus dem herbstlichen Weddellmeer wurden mit Netzen gefangen (siehe Anhang A4) und ihre Sterolzusammensetzung betrachtet. Die Sterolmuster aller untersuchten Crustaceen wurden von Cholest-5-en-3 β -ol geprägt (Abb. 5.1).

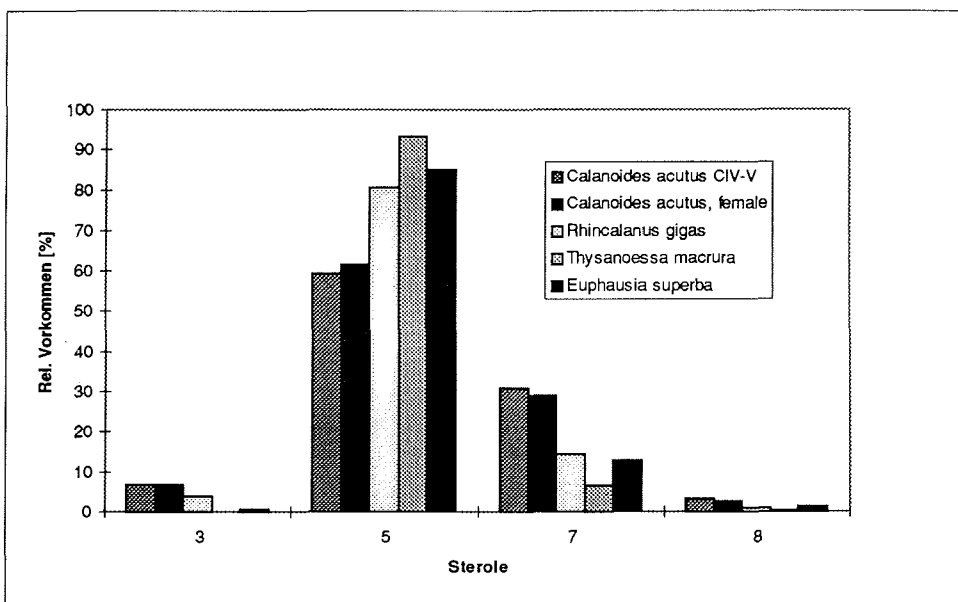


Abb. 5.1 Sterolzusammensetzung (%) einiger antarktischen Crustaceen. Zur Identifizierung der Sterole siehe Tab. 4.1.

Die Euphausiaceen *Thysanoessa macrura* und *Euphausia superba* besaßen Anteile von über 85 % Cholest-5-en-3 β -ol am Gesamtsterolgehalt. Auch der Copepode *Rhincalanus gigas* wies über 80 % an diesem Sterol auf, während die Anteile in erwachsenen Weibchen und in den späten Entwicklungsstadien (CIV bis CV) von *Calanoides acutus* nur bei rund 60 % lagen. In *C. acutus* wurden entsprechend höhere Anteile an Cholesta-5,24-dien-3 β -ol gefunden. Anhang A7 zeigt die Massenspektren der in *C. acutus* (CIV-CV) gefundenen Sterole.

Quellen der Sterole

5.1.2 Sterole in *Salpa thompsoni*

In drei Exemplaren von *Salpa thompsoni*, einem Tunikat, wurde das Sterolmuster untersucht (Abb. 5.2). Die höchsten Anteile entfielen dabei auf 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol (24 %), 24-Ethylcholest-7-en-3 β -ol (17 %), Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol (14 %), 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol (11 %) und Cholest-5-en-3 β -ol (9 %). Anhang A8 zeigt die Massenspektren der wichtigsten in *Salpa thompsoni* nachgewiesenen Sterole.

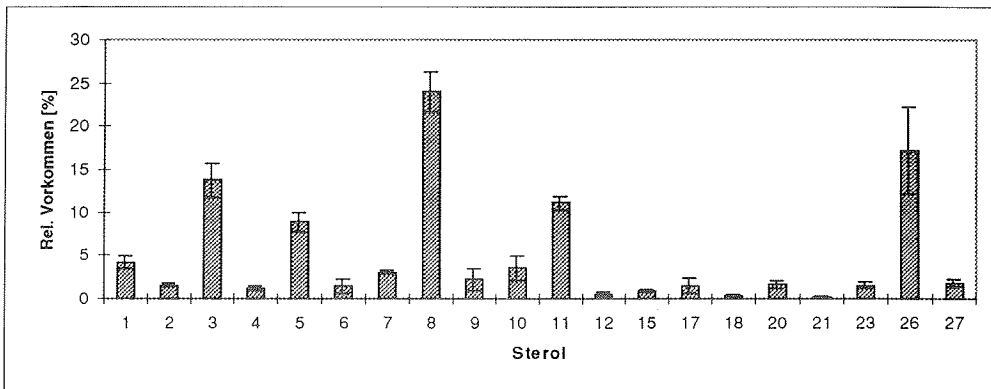


Abb. 5.2 Mittlere Sterolzusammensetzung (%) der Salpe *Salpa thompsoni* (n = 3), Fehlerbalken kennzeichnen die Standardabweichung. Zur Identifizierung der Sterole siehe Tab. 4.1.

5.1.3 Sterole in antarktischen Diatomeen

Die Sterolzusammensetzung verschiedener Diatomeen, die im Weddellmeer häufig auftreten, wurde untersucht. Dazu wurden sowohl Reinkulturen aus Laboransätzen als auch Proben aus dem Feld, die aus Massenvorkommen des Südfrühlars (siehe Anhang A4) stammen, herangezogen. Tabelle 5.1 zeigt die in kultivierten *Fragilariopsis sublinearis*, *Nitzschia lecointei*, *Entomoneis kufferathii* und *Chaetoceros sp.* gefundenen Sterole.

Tab.5.1 Sterolzusammensetzung (%) einiger antarktischer Diatomeen.

Sterol	RI	Diatomee			
		<i>F. sublinearis</i>	<i>N. lecointei</i>	<i>E. kufferathii</i>	<i>C. sp.</i>
Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol	0,980	91 - 97			
Cholest-5-en-3 β -ol	1,001	3 - 9	2	6	25
24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	1,049		90		70
24-Ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	1,068			78	
24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol	1,097			16	
24-Ethylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol	1,105		8		5

Die Diatomee *Fragilariopsis sublinearis* wurde in drei parallelen Ansätzen im Labor angezogen. *F. sublinearis* zeigte ein sehr einfaches Muster, das nur aus den Sterolen Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol und Cholest-5-en-3 β -ol bestand. Der Anteil an Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol lag dabei um Faktor 10 bis 30 über Cholest-5-en-3 β -ol. Umgerechnet auf Einzelzellen ergaben sich Konzentrationen zwischen 0,33 und 2,0 pg Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol pro Zelle.

Neben Laboransätzen wurden Feldproben der Diatomeen *Corethron inerme* und *C. pennatum (criophilum)* untersucht (siehe Anhang A4). Sowohl in Feldproben von *C. pennatum (criophilum)* als auch in einem Kulturansatz fanden sich Sterole, die nicht den üblichen, im Wasser vorkommenden Sterolen entsprachen (siehe 5.2 und 5.3). Cholest-8-en-3 β -ol (A; RI 1,002), Cholest-7-en-3 β -ol und 4-Methylcholesta-7,24-dien-3 β -ol (F; RI 1,076) kamen in allen drei Proben vor (Tab. 5.2).

Tab. 5.2 Sterolzusammensetzung von *Corethron pennatum (criophilum)*.

Verbindung	Charakteristische Fragmente der Massenspektren der TMS-Ether (rel. Intensitäten in %) ^a	RI	Anteil an Gesamtsterol (%)			
			Feld ^b	Feld ^c	Kultur	
1	24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	0,910	0,6	6,0		
2	27-Nor-24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	0,972	0,8	2,6		
3	Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol	0,980	1,3	3,3		
5	Cholest-5-en-3 β -ol	1,002	5,7	3,0		
A	Cholest-8-en-3 β -ol	458, 443 (20), 368 (15), 353 (15), 255 (15), 229 (20), 213 (20)	1,002	31,0	27,0	18
7	Cholesta-5,24-dien-3 β -ol	1,020	7,6	12		
8	24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	1,022	1,7	11		
10	Cholest-7-en-3 β -ol	458, 443 (20), 353 (15), 255 (50), 229 (20), 213 (25)	1,030	27,0	17	25
B	Cholesta-7,24-dien-3 β -ol	456 (30), 441 (30), 343, 255 (15), 229 (10), 213 (15)	1,050	9,7	9,5	
C	4-Methylcholest-7-en-3 β -ol	472, 457 (20), 382 (20), 367 (30), 269 (25), 243 (15), 227 (20), 215 (15)	1,057			7,5
D	4-Methylcholesta-8,24-dien-3 β -ol	470, 455 (30), 380 (10), 365 (30), 269 (5), 243 (20), 227 (10)	1,067	0,5	0,7	
E	4,14-Dimethylcholesta-8,24-dien-3 β -ol	484 (75), 469 (90), 379, 241 (5), 227 (10)	1,069	2,0	1,0	
F	4-Methylcholesta-7,24-dien-3 β -ol	470, 455 (30), 380 (30), 365 (40), 269 (10), 243 (15), 227 (20), 215 (10)	1,076	11,9	2,9	45
20	24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol	1,097	0,2	4,0	3,9	

^anicht aufgeführte Fragmente siehe Abb. 5.5 und Tab. 4.1

^bProbe PS47-77, ^cProbe PS47-55 (siehe Anhang A4)

Die Feldproben wiesen daneben Cholesta-5,24-dien-3 β -ol, 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol, Cholesta-7,24-dien-3 β -ol (B; RI 1,050), sowie 4-Methylcholest-8,24-dien-3 β -ol (D; RI 1,067) und 4,14-Dimethylcholesta-8,24-dien-3 β -ol (E; RI 1,069) auf. Der Kulturansatz besaß zusätzlich zu den drei gemeinsamen Sterolen 4-Methylcholest-7-en-3 β -ol (C; RI 1,057).

Während eines Massenvorkommens von *C. pennatum (criophilum)* im Süd Shetland Graben (PS 47-77) wurde Phytoplankton in drei unterschiedlichen Tiefen mit Netzen beprobt (Abb. 5.3). In 50 bis 100 m Tiefe wurden viele tote Diatomeen und leere Schalen gefunden (F. Hinz und P. Koschinski, pers. Mitteilung). Wurde das Muster in der Oberfläche (0 bis 25 m Tiefe) von den Sterolen Cholest-8-dien-3 β -ol (A; RI 1,002), Cholest-7-en-3 β -ol, Cholesta-7,24-dien-3 β -ol (B; RI 1,050) und 4-Methylcholesta-7,24-dien-3 β -ol (F; RI 1,076) geprägt, so nahm deren Anteil mit der Tiefe bis zu 10fach ab. Entsprechend wuchs der Anteil der „normalen“ Sterole wie Cholest-5-en-3 β -ol.

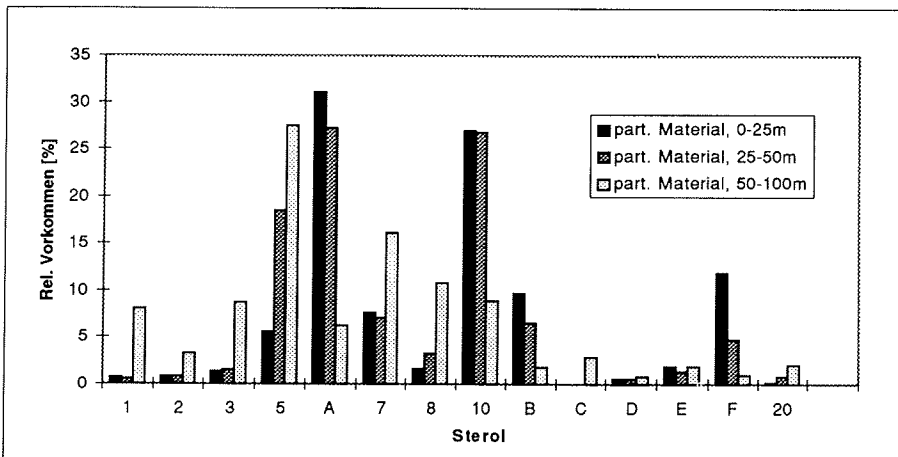


Abb. 5.3 Sterolzusammensetzung (%) partikulären Materials aus einem Massenvorkommen von *Corethron pennatum (criophilum)* im Süd Shetland Graben. Untersucht wurde Material in drei Tiefen bis 100 m. Zur Identifizierung der Sterole siehe Tab. 4.1 und 5.2.

Zum Vergleich des mit Netzen gesammelten Materials wurde partikuläres Material, das mit einer Durchflußzentrifuge aus der Wasseroberfläche über etwa 150 km (siehe Anhang A4) gewonnen worden war, herangezogen. Die Sterole, die in Kulturansätzen und Multinetzproben von *C. pennatum (criophilum)* bis zu 90 % am Gesamtsterolgehalt ausmachten, wurden im Material aus der Zentrifuge in Anteilen von nur rund 0,5 % nachgewiesen. Hier dominierte 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol mit 40 %. Auf 27-Nor-24-methyl-cholesta-5,22E-dien-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol entfielen 15 bzw. 10 %.

Sowohl in der Feldprobe von *Corethron inerme* als auch in einem Kulturansatz dieser Diatomee traten trimethyl-substituierten Sterole auf (Tab. 5.3). Die Feldprobe zeigte ein weitaus komplexeres Muster als der Kulturansatz, der ein sehr einfaches Muster mit über 95 % 4,14-Dimethylcholest-8-en-3 β -ol (H; RI 1,046) enthielt. Während das Verhältnis von 4,14-Dimethylcholest-8-en-3 β -ol (H; RI 1,046) zum Sterol M mit RI 1,107 in der Phytoplanktonkultur $\gg 1$ war, fanden sich in der Feldprobe annähernd gleiche Anteile. 14-Methylcholest-8-en-3 β -ol (G; RI 1,003) trat in den Kulturalgen auf, wurde im Feld jedoch nicht nachgewiesen.

Quellen der Sterole

Tab. 5.3 Sterolzusammensetzung von *Corethron inerme*.

Verbindung	Charakteristische Fragmente der Massenspektren der TMS-Ether (rel. Intensitäten in %) ^a	RI	Anteil an Gesamtsterol (%)		
			Feld ^b	Kultur	
1	24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	0,910	4,7		
2	27-Nor-24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	0,972	1,2		
3	Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol	0,981	15,8		
4	Cholest-22E-en-3 β -ol	0,985	0,9		
5	Cholest-5-en-3 β -ol	1,002	21,8		
G	14-Methylcholest-8-en-3 β -ol	472 (40), 457 , 382 (10), 367 (90), 227 (15), 213 (20)	1,003		1,5
6	Cholestan-3 β -ol	1,007	0,8		
7	Cholesta-5,24-dien-3 β -ol	1,020	3,2		
8	24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	1,022	5,2		
10	Cholest-7-en-3 β -ol	458 , 443 (20), 353 (10), 255 (60), 227 (15), 213 (20)	1,030	1,3	
H	4,14-Dimethylcholest-8-en-3 β -ol	486 (40), 471 (90), 381 , 213 (10)	1,046	4,2	97
11	24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	1,049	5,0		
I	C ₂₈ -Stenol	472 , 457 (30), 388 (70), 367 (25), 345 (30), 255 (20), 243 (20), 227 (15), 215 (30)	1,056	0,7	
J	4,4,14-Trimethylcholest-8-en-3 β -ol ?	500 (30), 485 (30), 395 , 227 (10)	1,074	16,1	
K	4,4-Dimethylcholest-8-en-3 β -ol	486 (5), 471 (10), 396 , 381 (70), 283 (20)	1,078	6,0	
18	24-Methylcholest-7-en-3 β -ol	1,083	2,9		
L	4,4,14-Trimethylcholest-8,24-dien-3 β -ol ?	498 (45), 483 (40), 393 , 241 (20), 227 (30), 109 (30)	1,093	0,2	
20	24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol	1,098	0,1		
M	4,4,14-Trimethyl-9,19-cyclocholestanol ?	500 (5), 485 (10), 410 , 395 (55), 367 (45), 341 (50), 297 (20), 288 (30)	1,107	5,9	1,5
26	24-Ethylcholest-7-en-3 β -ol	1,127	4,1		

^a nicht aufgeführte Fragmente siehe Abb. 5.6 und Tab. 4.1

^b Probe PS47-113 (siehe Anhang A4)

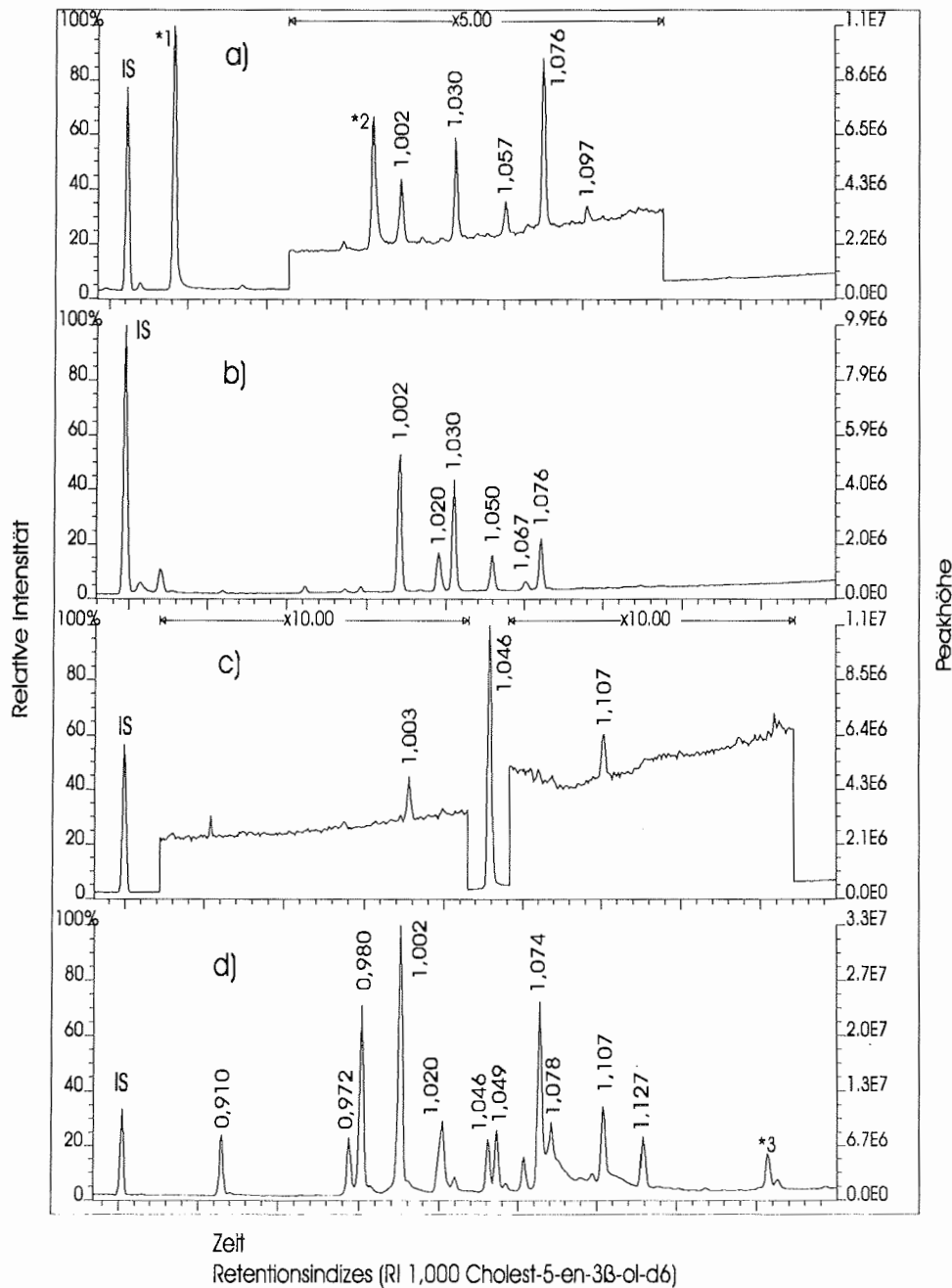


Abb. 5.4 TI-Chromatogramme der Sterole (TMS-Ether) a) eines Kulturansatzes und b) einer Feldprobe der Diatomee *Corethron pennatum (criophilum)* sowie c) eines Kulturansatzes und d) einer Feldprobe von *Corethron inerme*. Zur Identifizierung der Sterole siehe Tab. 5.2 und 5.3. IS Injektionsstandard Decachlorbiphenyl; 1*, 2* Phthalate, 3* Wachsester.

Quellen der Sterole

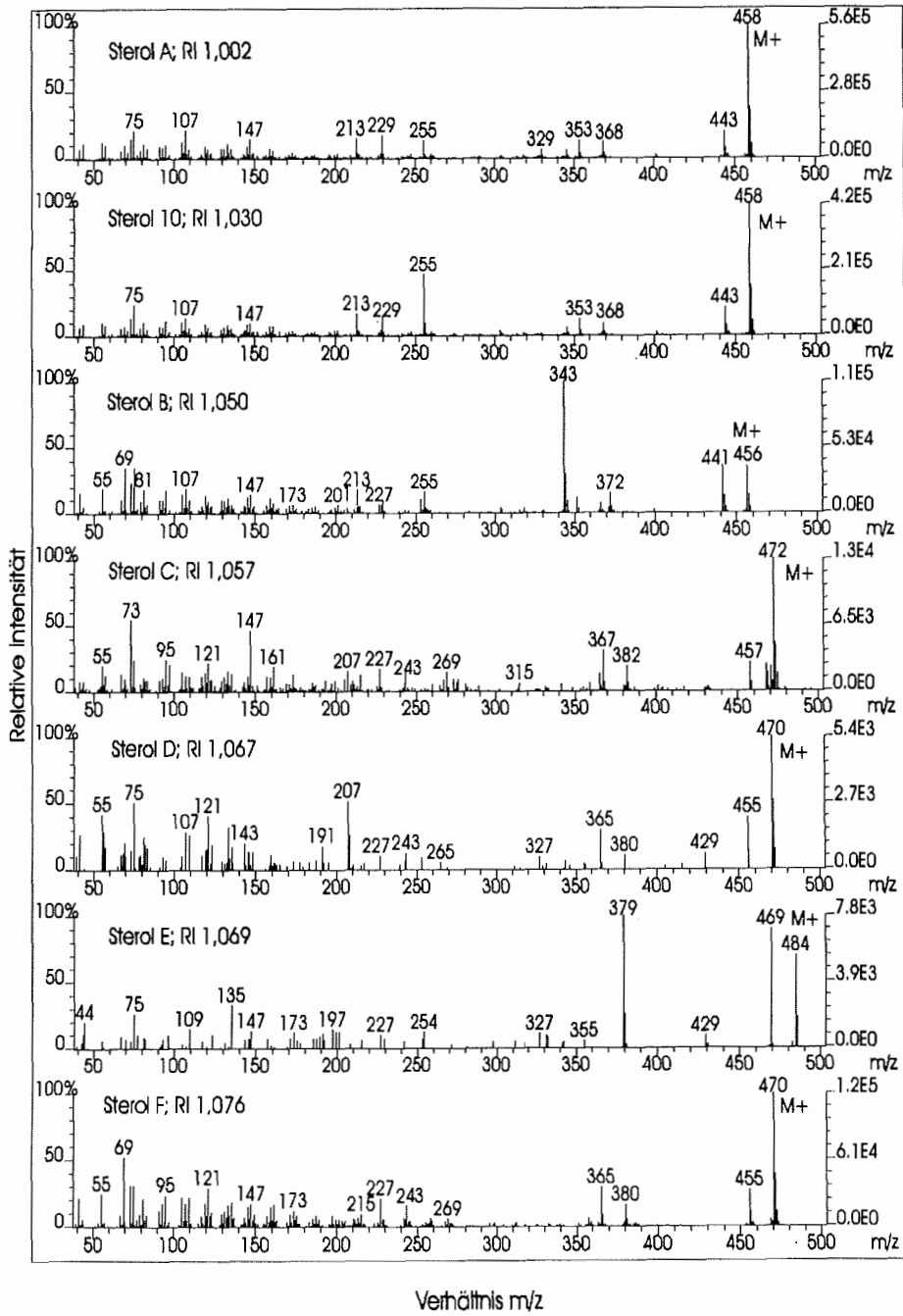


Abb. 5.5 Massenspektren und Retentionsindizes der Sterole (TMS-Ether) der Diatomee *Corethron pennatum (criophilum)* (siehe auch Tab. 5.2).

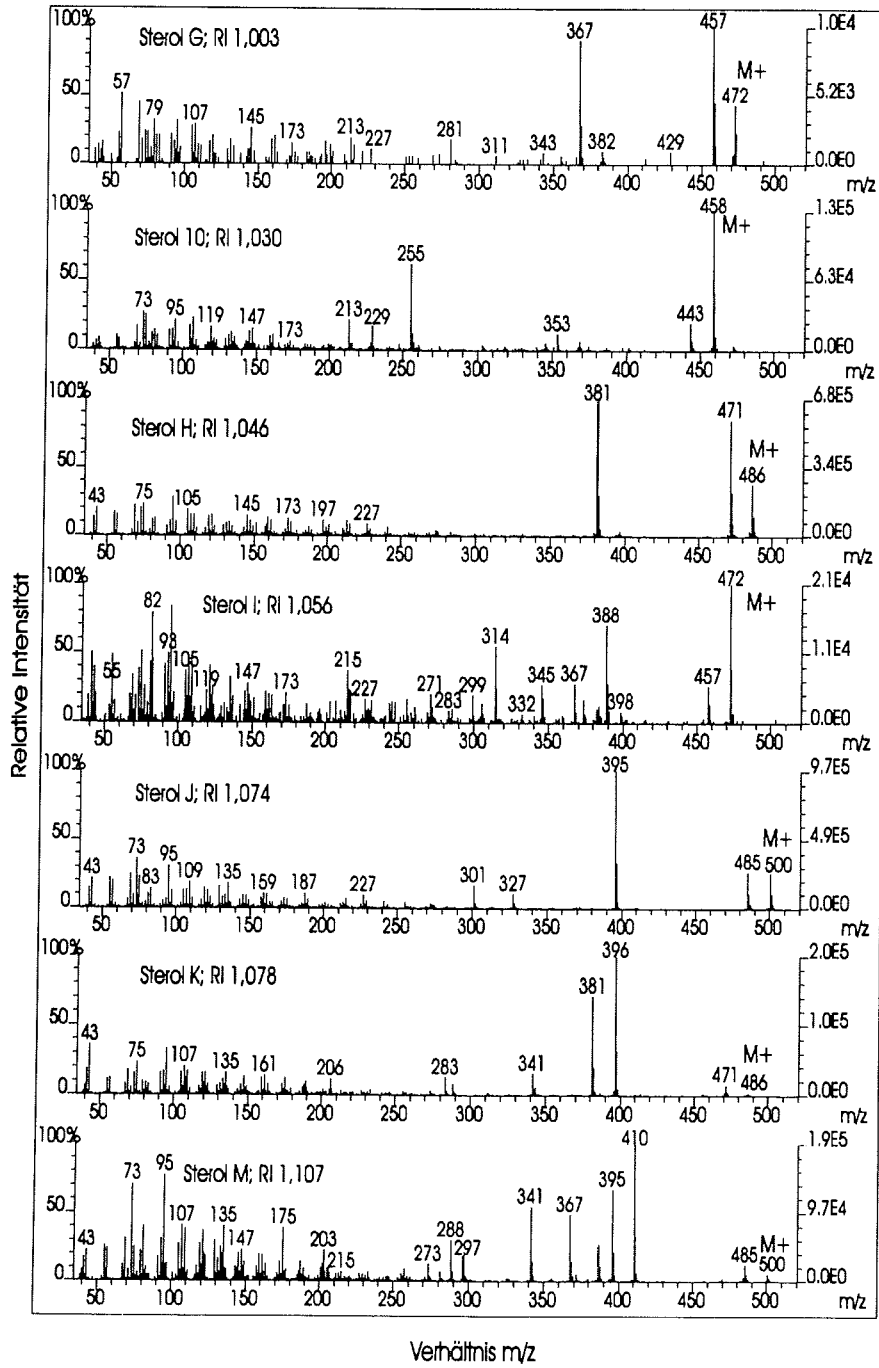


Abb. 5.6 Massenspektren und Retentionsindizes der Sterole (TMS-Ether) der Diatomee *Corethron inerme* (siehe auch Tab. 5.3).

5.2 Sterole im Oberflächenwasser

5.2.1 Begleitende Messungen im Oberflächenwasser

Zum Zeitpunkt der Probenahme (25.4. - 9.5.1996) war die Wasseroberfläche von Kapp Norvegia bis zur Antarktischen Halbinsel weitgehend eisbedeckt. Bis etwa 50°W wurde rund 30 cm dickes Eis angetroffen. Westlich davon tauchten große Schollen ein- bis mehrjährigen Eises von circa drei bis fünf Metern Mächtigkeit auf. Nach Beendigung der Probenahme befand sich die nördliche Eiskante nahe Elephant Island bei 62°S und 57°W. Satellitendaten belegten, daß der Schnitt bis Anfang März eisfrei gewesen war (EOS DAAC at National Snow and Ice Data Center, 1996). Die ozeanische Deckschicht zeigte winterliche Bedingungen. An beiden Seiten des Schnittes senkte sie sich zur Küste hin durch küstenwärtigen Ekman-Transport und Konvektion in der Küstenpolynja ab. Im Osten war der Einstrom relativ warmen Tiefenwassers zu erkennen. Sowohl in der Oberfläche des Schnittes als auch entlang des eisfreien 0°-Meridians (Tiefe 20 m) wurde eine mittlere Konzentration von 6 pmol/kg des Fluorchlorkohlenwasserstoffes (FCKW) F-11 (Trichlorfluormethan) gemessen (Fahrbach und Gerdes, 1997).

Chlorophyll *a* (Chl *a*) lag nur in geringen Konzentration vor (siehe Anhang A3). In 20 m Tiefe betrug die mittlere Konzentration ohne Berücksichtigung der Schelfgebiete $0,13 \pm 0,02 \mu\text{g/l}$ und in 200 m Tiefe $0,03 \pm 0,01 \mu\text{g/l}$. Auf einem Schnitt entlang des eisfreien 0°-Meridians (57° bis 62°S) wurden $0,30 \pm 0,15 \mu\text{g/l}$ Chl *a* (Tiefe 20 m) gefunden. In Schelfgebieten schwankten die Oberflächenkonzentrationen etwas stärker ($0,12 \pm 0,03 \mu\text{g/l}$ vor Kapp Norvegia bzw. $0,13 \pm 0,04 \mu\text{g/l}$ vor der Antarktischen Halbinsel). Nano- und Pikophytoplankton mit einer Größe $< 20 \mu\text{m}$ trugen zu 2/3 zu den gemessenen Chl *a* Werten bei (C. Dubischar, unveröffentl. Daten). Die Konzentrationen waren etwa 2 bis 3 mal geringer als jene, die während einer Studie im Frühjahr 1992 gefunden worden waren. Die Herbstkonzentrationen lagen etwa um den Faktor 40 unter den Frühjahrsspitzenwerten (Hanke, 1995). Die Konzentrationen an partikulärem organischen Kohlenstoff (POC) wurden in 20 m Tiefe zu $50 \pm 20 \mu\text{g/l}$ und in 200 m zu $40 \pm 20 \mu\text{g/l}$ bestimmt. Entlang des 0°-Meridians, vor Kapp Norvegia und im Schelfbereich der Halbinsel fanden sich mit $60 \pm 20 \mu\text{g/l}$, $50 \pm 20 \mu\text{g/l}$ bzw. $40 \mu\text{g/l}$ in 20 m Tiefe sehr ähnliche POC-Konzentrationen.

Tab. 5.4 Anteile der einzelnen gelösten Sterole (%) am Gesamtgehalt gelöster Sterole im Oberflächenwasser des herbstlichen Weddellmeeres.

Sterol	Stationsnummer - Tiefe [m]											
	103-40	102-40	99-40	94-40	90-10	86-10	83-10	79-10	75-10	71-40	69-40	
1	24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	7,4	5,6	9,5	9,1	11,2	10,4	8,7	4,9	6,3	7,6	11,2
2	27-Nor-24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	1,2	1,2	1,7	1,1	0,7	0,6	0,9	1,6	0,8	0,9	0,7
3	Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol	12,2	10,7	12,6	15,5	11,2	15,9	7,8	16,3	14,9	10,1	21,1
4	5 α -Cholest-22E-en-3 β -ol	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
5	Cholest-5-en-3 β -ol	32,8	48,8	29,9	28,9	30,9	37,4	44,3	31,6	25,6	24,7	29,1
6	5 α -Cholestan-3 β -ol	4,2	1,7	3,8	2,4	0,5	tr	0,6	tr	tr	1,5	6,0
7	Cholesta-5,24-dien-3 β -ol	1,2	0,9	tr	1,1	1,6	1,0	1,4	1,1	4,5	1,5	1,0
8	24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	18,8	15,9	26,9	21,3	26,4	23,9	18,5	36,6	32,1	36,2	15,9
9	24-Methyl-5 α -cholest-22E-en-ol	3,4	n.n.	1,4	1,5	0,6	tr	0,9	0,6	1,1	1,5	2,2
10	5 α -Cholest-7-en-3 β -ol	tr	n.n.	tr	tr	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	tr	tr	tr
11	24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	5,9	4,1	5,1	5,4	4,8	4,2	6,6	2,3	7,3	6,9	7,0
12	24-Methylcholest-5-en-3 β -ol	1,7	n.n.	0,7	1,5	0,7	0,7	0,6	tr	0,6	0,7	0,9
13	23,24-Dimethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	tr	n.n.	n.n.	n.n.	tr	tr	tr	tr	tr	n.n.	tr
14	23,24-Dimethyl-5 α -cholest-22E-en-3 β -ol	tr	n.n.	1,0	0,8	tr	tr	tr	tr	tr	n.n.	n.n.
15	24-Ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	tr	n.n.	n.n.	tr	tr	tr	n.n.	tr	tr	n.n.	n.n.
16	4,24-Dimethyl-5 α -cholest-22E-en-3 β -ol	tr	n.n.	tr	n.n.	tr	tr	n.n.	n.n.	tr	tr	tr
17	C ₂₉ -Stenol	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	n.n.	tr
18	24-Methyl-5 α -cholest-7-en-3 β -ol	tr	n.n.	n.n.	tr	tr	n.n.	n.n.	tr	tr	n.n.	tr
19	23,24-Dimethyl-5 α -cholestan-3 β -ol	tr	n.n.	0,5	2,6	tr	tr	n.n.	tr	tr	tr	tr
20	24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol	7,4	6,6	3,7	5,6	7,5	3,3	5,6	3,1	4,7	5,7	3,3
21	24-Ethylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol	0,6	tr	tr	0,5	0,6	tr	tr	tr	tr	0,5	tr
22	24-Ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol	tr	n.n.	tr	tr	tr	n.n.	n.n.	tr	tr	tr	tr
23	24-Ethylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol	1,5	2,7	1,1	0,7	0,6	tr	1,1	tr	tr	0,6	0,7
24	4 α ,23,24-Trimethyl-5 α -cholest-22E-dien-3 β -ol	tr	n.n.	tr	tr	tr	tr	n.n.	tr	tr	tr	tr
25	24-Propylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol	0,6	1,1	1,2	1,2	1,7	1,1	1,9	tr	0,8	0,7	tr
26	24-Ethyl-5 α -cholest-7-en-3 β -ol	tr	n.n.	tr	tr	tr	tr	n.n.	tr	tr	tr	tr
27	24-Propylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol	0,5	tr	0,7	0,5	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
28	C ₃₀ -4-Methylsterol	tr	n.n.	n.n.	tr	tr	n.n.	n.n.	tr	tr	tr	tr
	Total [ng/l]	19,0	7,2	16,7	24,3	19,8	14,6	12,7	20,3	31,1	26,8	41,4

tr Verbindung in Spuren (< 0,5 %) vorhanden
n. n. Verbindung nicht nachweisbar

Im Durchschnitt betrug der Gehalt an partikulärem organischem Stickstoff (PON) in 20 m Tiefe $0,009 \pm 0,004$ mg/l und nahm in 200 m Tiefe auf $0,005 \pm 0,004$ mg/l ab (C. Dubischar, unveröffentlichte Daten). Während des späten Frühjahrs waren in der Oberfläche POC-Werte von 0,2 mg/l und höher gefunden worden, die sich mit zunehmender Tiefe auf 0,035 mg/l verringerten (Hanke, 1995).

5.2.2 Nachgewiesene Sterole

Im Oberflächenwasser des Weddellmeeres wurde eine Vielzahl an Sterolen identifiziert, die zwischen 26 und 30 Kohlenstoffatomen enthielten (Tab. 5.4 und 5.5; zur Identifizierung siehe Tab. 4.1 und Anhang A6). Rund die Hälfte der Sterole zeigte im Ringskelett eine Doppelbindung in Position C-5, aber auch gesättigte und Δ^7 -Sterole wurden gefunden. Die Seitenketten bestanden aus 7 bis 11 Kohlenstoffatomen und wiesen bei einem Drittel der Sterole eine Doppelbindung in Position C-22 auf. Auch $\Delta^{24(28)}$ -Sterole wurden häufig beobachtet. Ein Δ^{24} -Sterol konnte nachgewiesen werden. An allen Stationen trugen die sechs Sterole 24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol, Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol, Cholest-5-en-3 β -ol, 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol, 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol und 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol mit über 75 % zum Gesamtsterolgehalt bei (Abb. 5.10).

Auf gelöstes Cholest-5-en-3 β -ol entfielen im Durchschnitt $6,1 \pm 0,6$ ng/l (Stationen 79 bis 94, n = 5). Gelöstes 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol ($4,9 \pm 2,0$ ng/l) und Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol ($2,5 \pm 1,1$ ng/l) waren die nächsthäufigsten Sterole. Die partikulären Sterole wiesen höhere Konzentrationen als die gelösten auf. Hier besaß Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol die höchsten Konzentrationen ($19 \pm 9,2$ ng/l), gefolgt von 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol ($17 \pm 5,4$ ng/l) und Cholest-5-en-3 β -ol ($14 \pm 3,2$ ng/l). Proben aus dem Schelf- und Hangbereich wurden bei der Mittelung nicht berücksichtigt.

Im Schelf- und Hangbereich vor Kapp Norvegia wurden die höchsten Konzentrationen an gelösten Sterolen gemessen. Nur in diesem Bereich (Stationen 71 bis 79) nahm das Verhältnis von gelöstem 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol zu gelöstem Cholest-5-en-3 β -ol Werte > 1 an. In Richtung zur Halbinsel verschob sich dieses Verhältnis zu Werten < 1 . Partikuläre Formen zeigten im Bereich der Antarktischen Halbinsel (Stationen 99 und 102) Werte < 1 .

Tab. 5.5 Anteile der einzelnen partikulären Sterole (%) am Gesamtgehalt partikulärer Sterole im Oberflächenwasser des herbstlichen Weddellmeeres.

Sterol	Stationsnummer - Tiefe [m]									
	102-40	99-40	94-40	90-10	86-10	83-10	79-10	71-40	69-40	
1 24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	6,4	10,1	10,0	10,4	9,3	8,8	5,4	9,0	8,9	
2 27-Nor-24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	1,8	1,5	1,1	0,7	0,8	0,9	1,3	1,1	1,8	
3 Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol	11,7	16,4	20,6	13,2	24,6	13,7	30,4	15,0	23,8	
4 5 α -Cholest-22E-en-3 β -ol	tr	0,6	1,5	1,7	1,5	1,0	1,9	0,5	1,3	
5 Cholest-5-en-3 β -ol	38,7	24,9	13,1	14,1	19,9	18,9	16,1	21,3	28,9	
6 5 α -Cholestan-3 β -ol	4,7	3,2	1,2	2,5	2,3	0,9	1,3	2,4	4,7	
7 Cholesta-5,24-dien-3 β -ol	3,5	4,8	2,7	2,9	1,9	4,2	2,4	5,3	0,5	
8 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	14,1	18,0	18,9	19,6	17,1	13,7	21,4	21,2	17,4	
9 24-Methyl-5 α -cholest-22E-en-ol	tr	2,0	2,4	3,1	2,2	1,3	3,6	1,6	1,7	
10 5 α -Cholest-7-en-3 β -ol	n.n.	tr	tr	tr	tr	n.n.	tr	n.n.	n.n.	
11 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	4,1	4,4	8,1	6,3	5,6	9,3	3,3	7,1	4,4	
12 24-Methylcholest-5-en-3 β -ol	tr	0,6	1,3	0,7	0,6	0,6	tr	0,6	0,8	
13 23,24-Dimethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	tr	tr	1,0	0,6	0,6	tr	tr	tr	tr	
14 23,24-Dimethyl-5 α -cholest-22E-en-3 β -ol	tr	2,0	2,0	1,0	0,7	1,0	0,8	tr	1,2	
15 24-Ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	n.n.	tr	tr	0,5	tr	0,6	tr	n.n.	0,7	
16 4,24-Dimethyl-5 α -cholest-22E-en-3 β -ol	n.n.	n.n.	n.n.	tr	n.n.	tr	tr	n.n.	n.n.	
17 C ₂₉ -Stenol	tr	tr	tr	tr	n.n.	tr	tr	tr	n.n.	
18 24-Methyl-5 α -cholest-7-en-3 β -ol	n.n.	tr	n.n.	tr	n.n.	n.n.	tr	n.n.	n.n.	
19 23,24-Dimethyl-5 α -cholestan-3 β -ol	n.n.	2,2	n.n.	tr	n.n.	tr	tr	n.n.	n.n.	
20 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol	9,6	3,0	6,3	7,9	5,8	10,0	4,0	4,1	2,2	
21 24-Ethylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol	0,7	tr	0,6	0,8	tr	0,5	0,5	tr	n.n.	
22 24-Ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol	tr	tr	tr	tr	n.n.	n.n.	tr	n.n.	n.n.	
23 24-Ethylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol	2,2	0,5	1,5	3,1	2,2	0,7	1,5	tr	tr	
24 4 α ,23,24-Trimethyl-5 α -cholest-22E-dien-3 β -ol	tr	tr	tr	1,2	2,9	0,9	tr	tr	n.n.	
25 24-Propylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol	tr	tr	tr	tr	n.n.	tr	n.n.	n.n.	n.n.	
26 24-Ethyl-5 α -cholest-7-en-3 β -ol	tr	3,3	2,5	6,1	tr	9,6	3,4	tr	tr	
27 24-Propylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol	0,8	0,6	1,0	1,1	tr	1,6	tr	tr	tr	
28 C ₃₀ -4-Methylsterol	n.n.	tr	tr	tr	n.n.	tr	tr	n.n.	n.n.	
Total [ng/l]	88,1	120,7	106,6	92,1	44,3	84,6	101,9	65,4	22,1	

tr Verbindung in Spuren (< 0,5 %) vorhanden

n. n. Verbindung nicht nachweisbar

5.2.3 Gruppierung der Sterole mit multivariaten statistischen Methoden

Die Konzentrationsdaten der Oberflächenproben des herbstlichen Weddellmeeres (Tab. 5.4 und 5.5) wurden einer hierarchischen Clusteranalyse unterzogen. Die Ergebnisse dieses Vorgehens werden in Dendrogrammen dargestellt (Abb. 5.7 und 5.8).

Die gelösten Sterolen waren untereinander ähnlicher als die partikulären Sterole. Gelöste Sterole bildeten bei einer normalisierten Euklidischen Distanz von knapp 4 ein einziges Cluster, partikuläre Sterole dagegen erst bei einer Distanz von 5. Bei den gelösten Sterolen lagen 24-Norcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol, 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol und Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol innerhalb eines Clusters (Distanz 1,3). Eine enge Beziehung wurde zwischen Cholest-5-en-3 β -ol und 5 α -Cholest-22*E*-dien-3 β -ol beobachtet (Distanz 0,9). 24-Norcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol, Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol, Cholest-5-en-3 β -ol, 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol, 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol und 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol gruppierten bei einer Distanz von 1,7 in ein Cluster.

Bei den partikulären Sterolen zeigten 24-Norcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol sowie Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol eine enge Beziehung (Distanz je 0,8). Cholest-5-en-3 β -ol und 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol gruppierten erst bei einer Distanz von 2,2 mit den genannten Sterolen in ein Cluster.

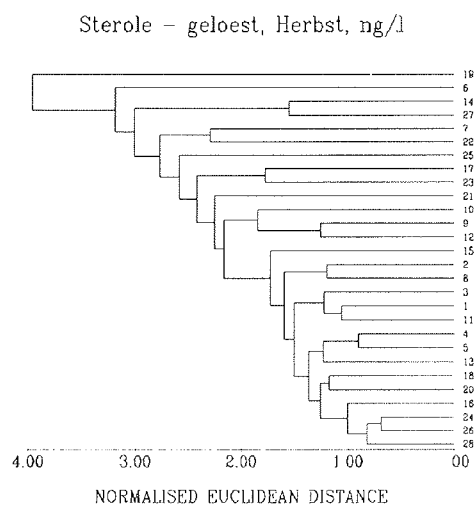


Abb. 5.7 Gelöste Sterole im Oberflächenwasser. Dendrogramm einer hierarchischen Clusteranalyse (group average linking), Ähnlichkeit gemäß normalisierten Euklidischen Distanzen; zur Numerierung siehe Tab. 5.4.

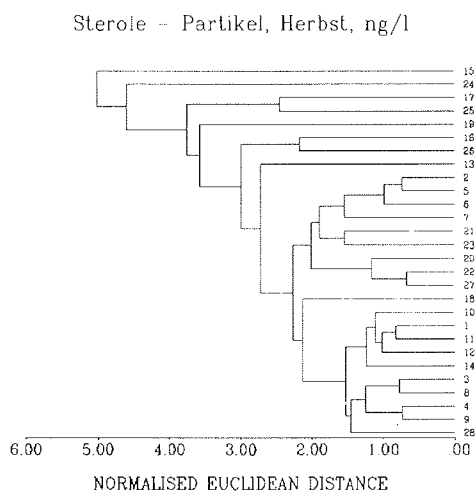


Abb. 5.8 Partikuläre Sterole im Oberflächenwasser. Dendrogramm einer hierarchischen Clusteranalyse (group average linking), Ähnlichkeit gemäß normalisierten Euklidischen Distanzen; zur Numerierung siehe Tab. 5.5.

5.2.4 Zusammenhang von Sterolen, Chlorophyll *a* und POC

In der Oberfläche des herbstlichen Weddellmeeres wurde zwischen Chlorophyll *a* und POC kein Zusammenhang beobachtet (Abb. 5.9a). Weder gelöstes noch partikuläres Cholest-5-en-3 β -ol korrelierte mit POC (Abb. 5.9b). Das gelöste Phytosterol 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol zeigte keinen, partikuläres 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol nur einen schwachen Zusammenhang ($r^2 = 0,4$) mit Chlorophyll *a* (Abb. 5.9c). Die hohen POC-Gehalte an den Stationen 71 und 94 von über 0,07 mg/l waren auffallend, fielen jedoch nicht mit hohen Chlorophyll *a*- oder Sterolkonzentrationen zusammen.

Tab. 6.3 schlüsselt die Gegenüberstellung der typischen Phytosterole 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol mit Chlorophyll *a* regional weiter auf. Die mittleren Verhältnisse von Sterol- zu Chl *a*-Konzentrationen zeigten hohe relative Standardabweichungen zwischen 50 und 90 %.

5.2.5 Vergleich der Sterolkonzentrationen in eisbedecktem und eisfreiem Oberflächenwasser

Zum Vergleich von Sterolkonzentrationen und -mustern wurden einige Proben ($n = 6$) herangezogen, die im April auf einem Schnitt entlang des 0°-Meridians zwischen 57°S und 62°S genommen worden waren (siehe Anhang A1 und A2). Im Unterschied zum Schnitt zwischen Kapp Norvegia und der Antarktischen Halbinsel war entlang des 0°-Meridians zum Zeitpunkt der Probenahme noch keine Eisbedeckung angetroffen worden. Auch dort herrschten die oben beschriebenen sechs Sterole vor, jedoch in unterschiedlichen Anteilen (Abb. 5.10b). Im eisfreien Oberflächenwasser erwies sich 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol mit knapp 40 % als wichtigstes gelöstes Sterol. Seine mittlere Konzentration lag mit $32 \pm 9,1$ ng/l um den Faktor 6 über der der eisbedeckten Oberfläche. 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol zeigte einen noch deutlicheren Unterschied ($12 \pm 7,9$ ng/l gegenüber $0,83 \pm 0,33$ ng/l unter dem Eis). Die Konzentrationen an gelöstem Cholest-5-en-3 β -ol unterschieden sich nur um den Faktor 2,5.

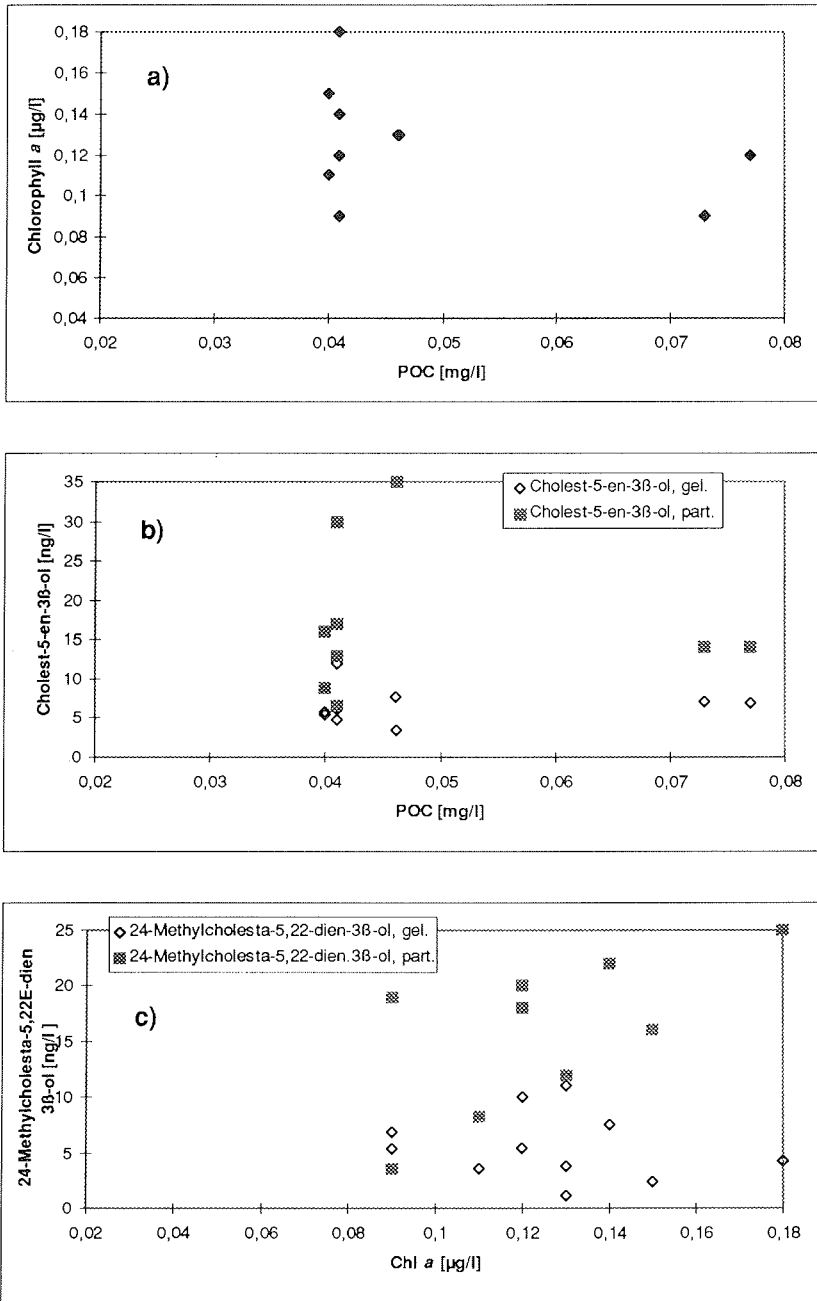


Abb. 5.9a-c Zusammenhang zwischen Chlorophyll *a* (Chl *a*), partikulärem organischem Kohlenstoff (POC) sowie gelösten und partikulären Sterolen im Oberflächenwasser des herbstlichen Weddellmeeres.

Auch bei den partikulären Sterolen herrschte in der eisfreien Oberfläche 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol mit Anteilen um 40 % ($6,8 \pm 1,3$ ng/l) vor. Partikuläres 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol besaß mit 11 % ($2,2 \pm 1,9$ ng/l) einen höheren Anteil als in der eisbedeckten Oberfläche (6,5 %).

Auffallend war, daß partikuläre Sterole im offenen Wasser geringere Konzentrationen aufwiesen als partikuläre Sterole unter dem Eis. In der eisbedeckten Oberfläche zwischen Kapp Norvegia und der Antarktischen Halbinsel war das Verhältnis von gelösten zu partikulären Sterolen < 1 , in der eisfreien Oberfläche jedoch > 1 .

5.2.6 Vergleich der Sterolkonzentrationen in Herbst- und Frühjahr

Die Oberflächenkonzentrationen des herbstlichen Weddellmeers wurden mit Daten aus dem Südfrühjahr verglichen, die aus einer früheren Studie stammen (Hanke, 1995). Hauptkomponenten sowohl bei den gelösten als auch bei den partikulären Sterolen waren im Frühjahr 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol mit 260 ± 240 ng/l bzw. 170 ± 96 ng/l und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol mit 150 ± 140 ng/l bzw. 210 ± 240 (n = 7, ohne Schelf- und Hangbereiche). Die große relative Standardabweichung der mittleren Konzentrationen zeigte eine „fleckige“ Verteilung in der Oberfläche (Abb. 5.10c). Bereiche hoher Gehalte waren lokal begrenzt und wechselten mit Bereichen niedriger Konzentrationen. Neben den sechs Hauptsterolen trugen 24-Ethylcholesta-5,24(28)*E*-dien-3 β -ol und 24-Ethylcholesta-5,24(28)*Z*-dien-3 β -ol mit bis zu 30 % zur Summe der Sterole bei. Die im freien Wasser gefundenen Sterolkonzentrationen lagen im Frühjahr um durchschnittlich zwei Größenordnungen über den Herbstwerten. Sowohl im Herbst als auch im Frühjahr trugen die sechs Hauptsterole im Durchschnitt zu über 75 % zur Summe der Sterole bei (Tab. 6.2).

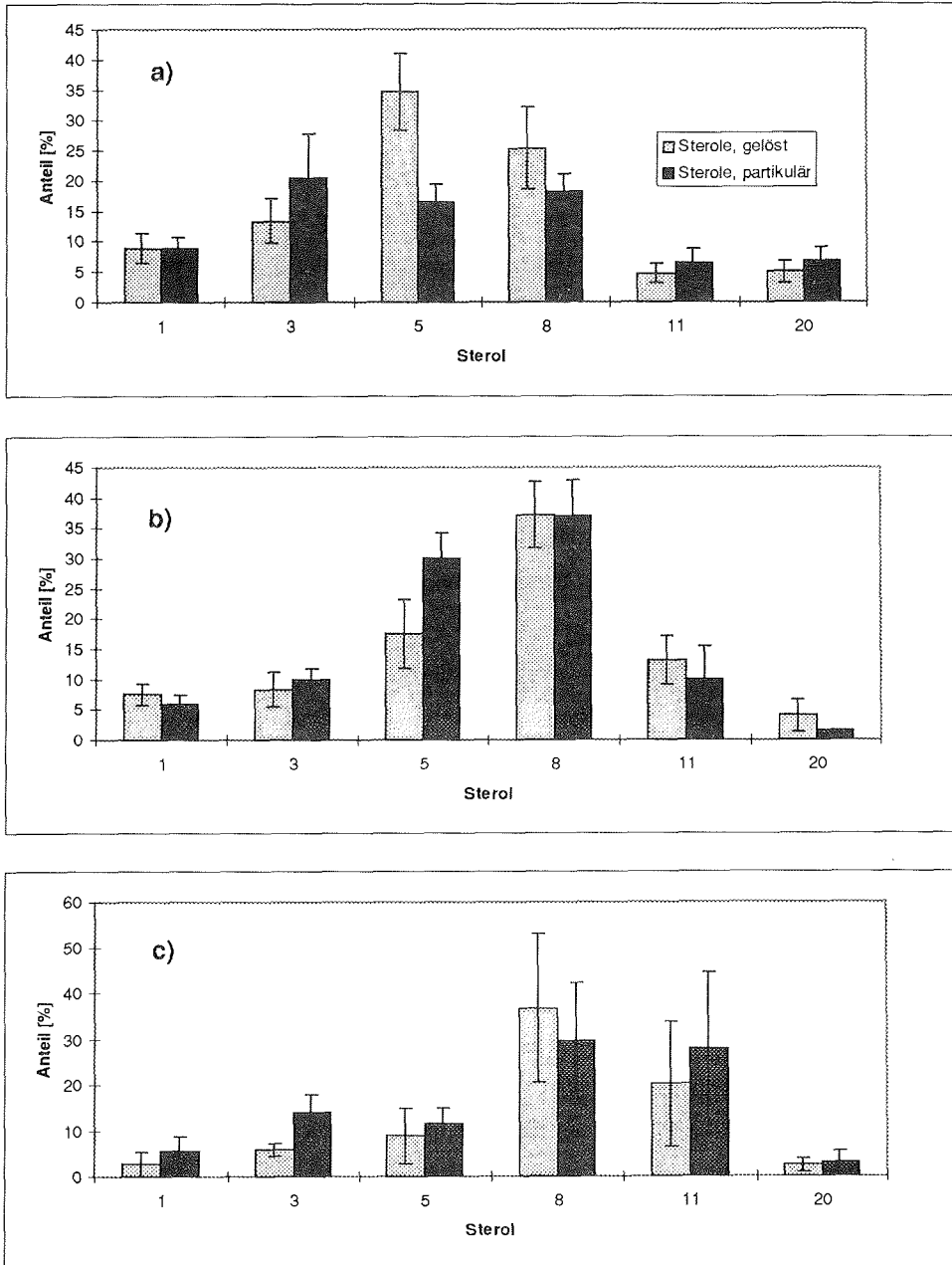


Abb. 5.10a-c Mittlerer Anteil (%) der hauptsächlich vorkommenden Sterole am Gesamtsterolgehalt in der a) eisbedeckten Oberfläche des Weddellmeeres im Herbst, b) eisfreien Oberfläche des 0°-Meridians im Herbst und c) eisfreien Oberfläche des Weddellmeeres im Frühjahr (nach Hanke, 1995). Proben aus dem Schelf- und Hangbereich wurden nicht berücksichtigt, Fehlerbalken kennzeichnen die Standardabweichung. Zur Identifizierung der Sterole siehe Tab. 4.1.

5.3 Sterole in der Tiefsee

5.3.1 Begleitende Messungen in der Tiefsee

Der südliche Teil des Weddellwirbels, in dem die hauptsächlichlichen Wassermassentransformationen stattfinden, wurde durch den Schnitt von Kapp Norvegia nach Joinville Island in Ein- und Ausstromregime getrennt (Fahrbach und Gerdes, 1997). Der Einstrom von relativ warmem Tiefenwasser im Osten vor Kapp Norvegia und der kältere Ausstrom im Westen waren deutlich zu erkennen. Am westlichen Kontinentalhang an der Antarktischen Halbinsel strömte neugebildetes Bodenwasser nach Norden (Abb. 5.11a).

In etwa 1500 m Tiefe zeigte gelöstes Silikat ein Maximum von rund 125 $\mu\text{mol/kg}$ (Abb. 5.11b). Es findet seinen Ursprung in der Auflösung biogener, silikathaltiger Substanz. Im Osten des Schnittes wurden die höchsten Werte in der Bodenschicht gefunden, was auf einen Einstrom aus dem Enderbybecken hinweist, wo die Bodenwasserschicht mit Silikat angereichert ist. Zwischen 2500 m und 4000 m war im östlichen Teil des Beckens ein Minimum erkennbar. Diese Beobachtung zeigte, daß die Ventilation des tiefen Weddellmeeres nicht nur über das Bodenwasser, sondern auch über eine Tiefenwasseroute stattfinden kann. Im zentralen und westlichen Becken waren die Silikatkonzentrationen im Bodenwasser gering, da hier junges Wasser aus dem südlichen und westlichen Weddellmeer vorlag. Sehr niedrige Werte traten am Hang der Antarktischen Halbinsel auf, wo das jüngste Bodenwasser nach Norden strömt.

Auch die Verteilung des FCKW F-11 zeigte deutlich das frisch gebildete Bodenwasser am Hang der Antarktischen Halbinsel (Abb. 5.11c). In 500 m bis 2000 m Tiefe lag das Wasser mit den geringsten Konzentrationen ($< 0,15 \text{ pmol/kg}$), was relativ altes Wasser mit geringer Erneuerungsrate kennzeichnete. Vom Hang vor Kapp Norvegia aus erstreckte sich in 3000 m Tiefe eine Zunge in das Becken, die darauf deutete, daß das Zentrum des Weddellbeckens von Osten her belüftet wird. In etwa 4000 m Tiefe fand sich am Hang der Kern jüngerer Wassers, der von einer Quelle weiter im Osten (Enderbybecken) einströmte (Fahrbach und Gerdes, 1997).

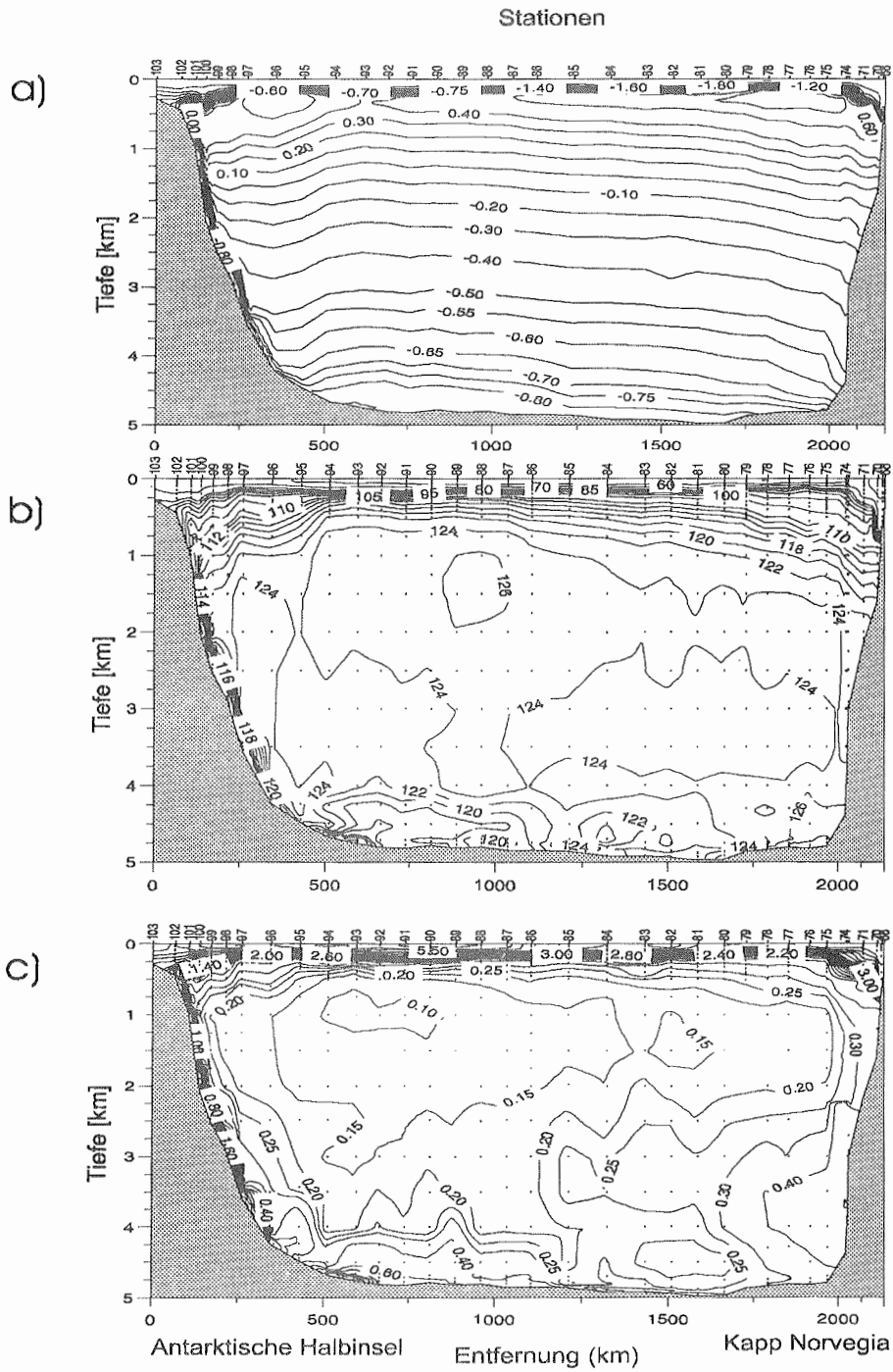


Abb. 5.11 Vertikalschnitt der a) potentiellen Temperatur [°C], des b) Silikatgehaltes [$\mu\text{mol/kg}$] und des c) FCKW F-11 [pmol/kg] durch das südliche Weddellmeer von Kapp Norvegia zur Antarktischen Halbinsel (Fahrbach und Gerdes, 1997).

5.3.2 Verteilung der gelösten Sterole

Zwei grundsätzlich verschiedene Sterolverteilungen wurden beobachtet. Gelöstes Cholest-5-en-3 β -ol zeigte im Vergleich mit den übrigen Sterolen eine gleichförmige Verteilung mit sehr ähnlichen Konzentrationen in der Oberfläche, in der Tiefsee und am Boden (Abb. 5.12a). Die Konzentrationen der anderen Sterole nahmen von der Oberfläche zum Boden stark ab (Abb. 5.12b und 5.12c). Die stärkste Abnahme wurde in den obersten 500 m verzeichnet, wo die Konzentrationen im Durchschnitt auf ein Viertel der Oberflächenwerte zurückgingen. Im Schelfbereich vor Kapp Norvegia wurden die höchsten Konzentrationen gemessen; 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol wies bis zu 13 ng/l auf. Vor der Antarktischen Halbinsel zeigten sich in der durchmischten Oberfläche $3,1 \pm 1,7$ ng/l 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol ($n = 3$) und im warmen Tiefenwasser $0,62 \pm 0,45$ ng/l ($n = 10$).

Etwa 300 km vor Kapp Norvegia in 1500 m Tiefe und etwa 500 km vor dem Kapp in 3000 m Tiefe fanden sich Bereiche erhöhter Konzentrationen. Diese „Blasen“ bildeten ein Band, welches sich von Kapp Norvegia bis in die Tiefe erstreckte. Cholest-5-en-3 β -ol zeigte auch am Boden am Ende des Bandes erhöhte Konzentrationen im Gegensatz zu den anderen Sterolen, die am Boden sehr geringe Konzentrationen aufwiesen. Alle gelösten Sterole besaßen am Kontinentalhang der Antarktischen Halbinsel sehr niedrige Konzentrationen. Cholest-5-en-3 β -ol nahm auf mittlere Konzentrationen von $2,8 \pm 0,9$ ng/l, 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol auf $0,19 \pm 0,05$ ng/l und Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol auf $0,14 \pm 0,05$ ng/l ($n=10$) ab (Tab. 5.6).

Tab. 5.6 Mittlere Sterolkonzentrationen am Kontinentalhang der Antarktischen Halbinsel in Bodennähe [ng/l] ($n=10$). Zur Identifizierung der Sterole siehe Tab. 4.1.

Sterol	1	3	5	8	11	20
gelöst	$0,05 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,05$	$2,8 \pm 0,91$	$0,19 \pm 0,05$	$0,06 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,07$
partikulär	$0,10 \pm 0,04$	$0,34 \pm 0,08$	$3,1 \pm 0,57$	$0,45 \pm 0,12$	$0,13 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,06$

5.3.3 Verteilung der partikulären Sterole

Die partikulären Sterole besaßen steilere vertikale Konzentrationsgradienten als die gelösten Sterole. Die Konzentrationen der partikulären Sterole lagen in der Oberfläche etwa 2 bis 7 mal über denen der gelösten Sterole (Tab. 5.7a und 5.7b), glichen sich aber bereits in 500 m Tiefe an. Die Verteilung von partikulärem 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol, 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol und 24-Norcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol ähnelte der der gelösten Formen stark. Cholest-5-en-3 β -ol und Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol zeigten 1100 km von der Halbinsel entfernt ein Maximum in 250 m Tiefe, das die gelösten Sterole nicht zeigten. Am Kontinentalhang der Halbinsel wurden Werte gefunden wie sie auch an den übrigen Bodenstationen gemessen worden waren (Tab. 5.6).

5.3.4 Änderung des Sterolmusters mit der Tiefe

Sowohl gelöste als auch partikuläre Sterole erfuhren mit zunehmender Tiefe eine deutliche Musteränderung (Tab. 5.7a). Macht gelöstes Cholest-5-en-3 β -ol in der Oberfläche im Mittel rund 35 % an der Summe der sechs Hauptsterole aus, so stieg sein Anteil stetig mit zunehmender Wassertiefe. In 500 m Tiefe betrug er bereits etwa 75 %, in Bodennähe sogar 90 %. Die Anteile aller anderen Sterole sanken mit der Tiefe. In der Oberfläche zeigte das Phytosterol 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol mit 30 % einen Anteil, der deutlich über Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol (15 %) und 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol (5 %) lag. Mit der Tiefe glichen sich die Anteile an und lagen in Bodennähe für alle drei Sterole zwischen 2 und 3 % (Tab. 5.7a).

Ähnliches ließ sich bei den partikulären Sterolen beobachten (Tab. 5.7b). Auch hier verschob sich das Muster mit zunehmender Tiefe stark zugunsten von Cholest-5-en-3 β -ol. Wieder nahm der Anteil von 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol stärker als der von Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol und 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol ab. Im Vergleich mit den gelösten Sterolen wiesen die Hauptsterole außer Cholest-5-en-3 β -ol in den Partikeln in Bodennähe höhere Anteile auf; besonders ausgeprägt war diese Verschiebung bei Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol (7 % gegenüber 2 %).

Ergebnisse

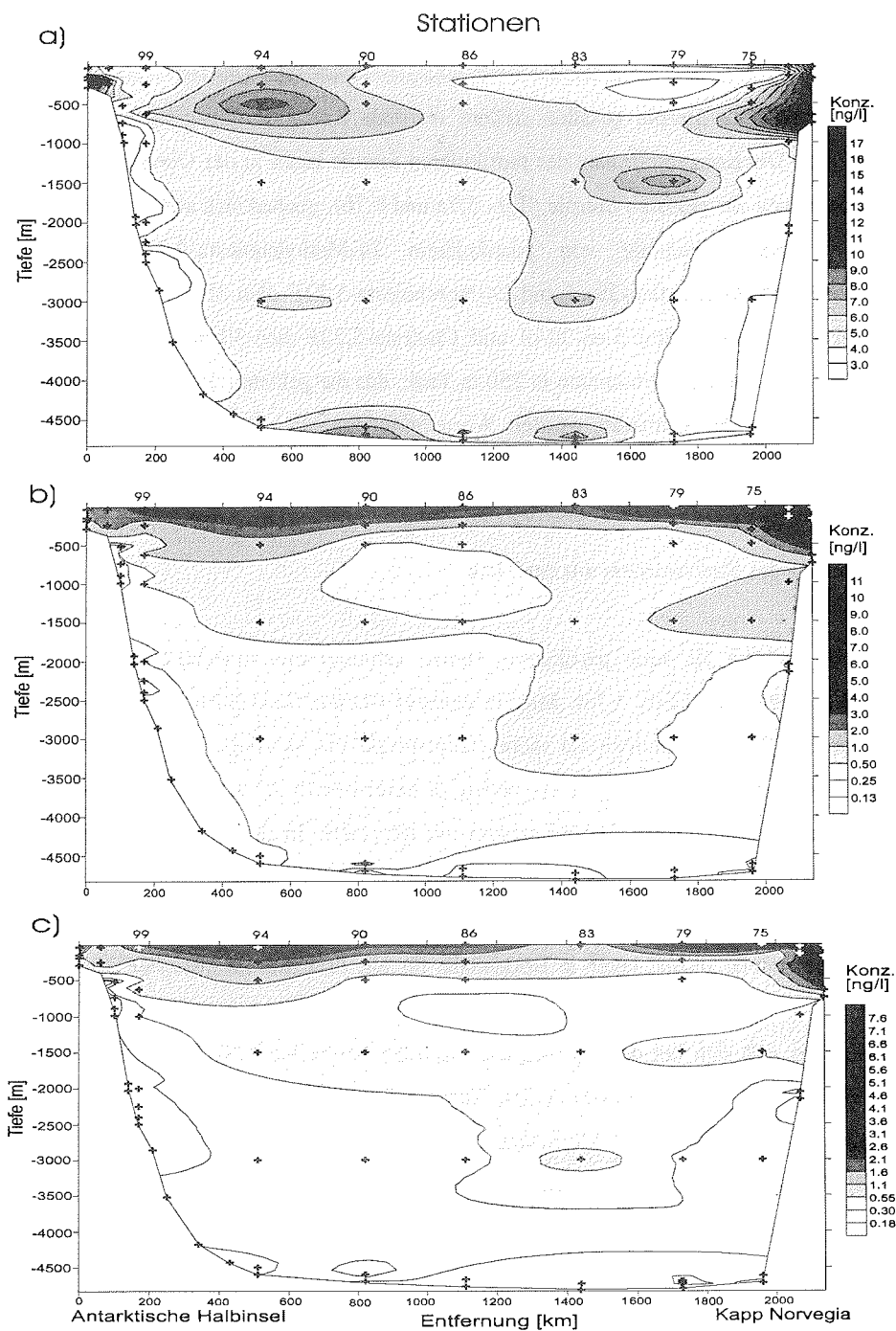


Abb. 5.12 Verteilung von gelöstem a) Cholest-5-en-3 β -ol, b) 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol und c) Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol in ng/l im herbstlichen Weddellmeer entlang eines Schnittes von Kapp Norvegia bis zur Antarktischen Halbinsel.

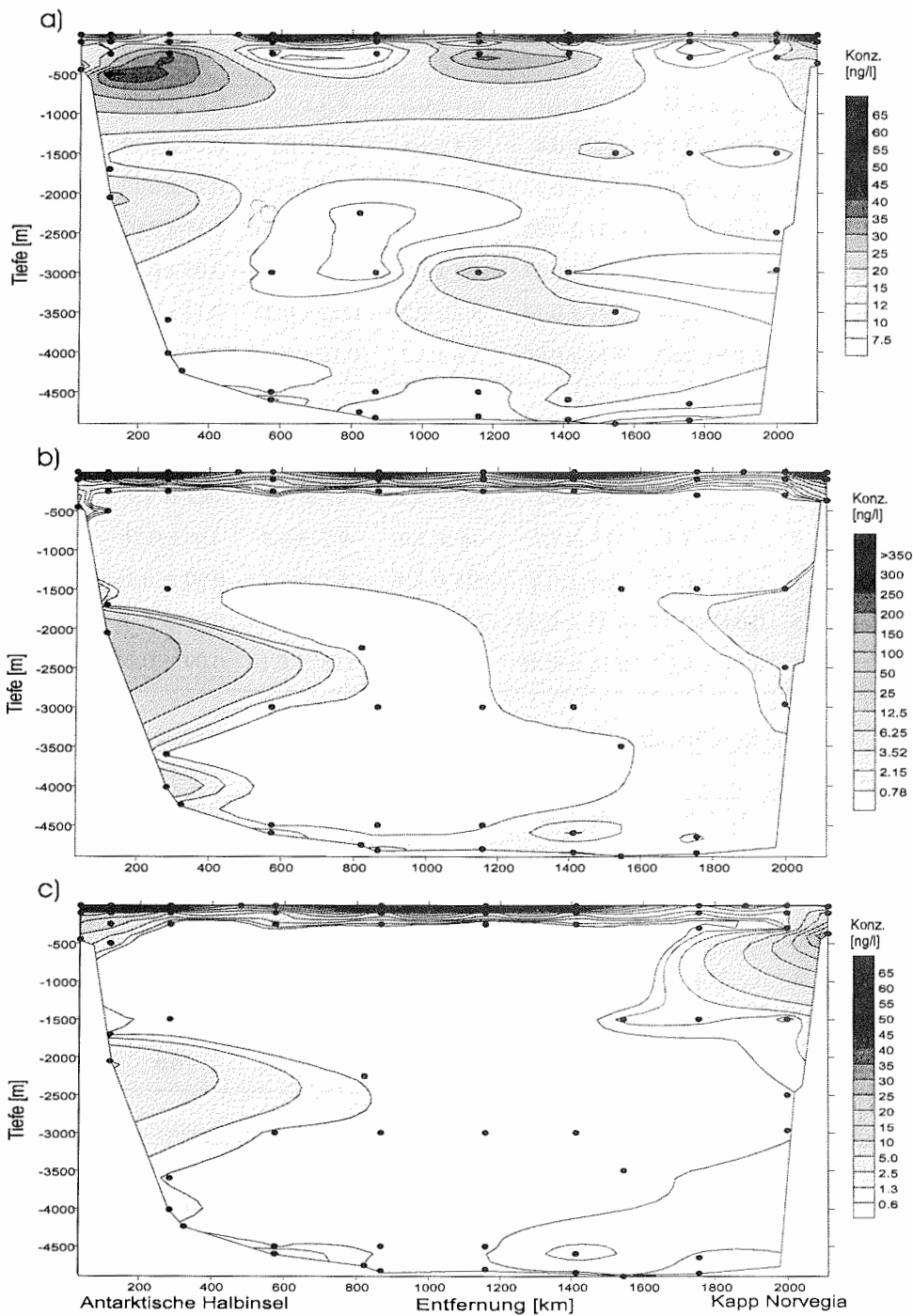


Abb. 5.13 Verteilung von gelöstem a) Cholest-5-en-3β-ol, b) 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3β-ol und c) Cholesta-5,22E-dien-3β-ol in ng/l im Frühjahr entlang eines Schnittes von Kapp Norvegia bis zur Antarktischen Halbinsel (Interpolation eines Datensatzes von Hanke, 1995).

Sterole in der Tiefsee

Tab. 5.7a Mittlere Konzentrationen gelöster Sterole im Weddellmeer - Herbstsituation [ng/l].

Tiefe [m]	n	1	3	5	8	11	20
10	5	1,6 ± 0,58	2,5 ± 1,1	6,1 ± 0,6	4,9 ± 2,0	0,83 ± 0,33	0,95 ± 0,47
250	4	0,33 ± 0,12	1,2 ± 0,4	5,4 ± 1,8	1,7 ± 0,9	0,27 ± 0,13	0,99 ± 0,43
500	4	0,23 ± 0,19	0,65 ± 0,37	6,6 ± 2,5	0,89 ± 0,56	0,17 ± 0,17	0,40 ± 0,20
1500	5	0,08 ± 0,02	0,51 ± 0,22	5,7 ± 2,1	0,71 ± 0,28	0,14 ± 0,07	0,33 ± 0,19
3000	5	0,06 ± 0,04	0,32 ± 0,27	4,9 ± 1,2	0,47 ± 0,36	0,09 ± 0,04	0,27 ± 0,13
4600	5	0,08 ± 0,09	0,17 ± 0,14	5,3 ± 2,2	0,22 ± 0,22	0,12 ± 0,12	0,26 ± 0,31
4700	5	0,03 ± 0,02	0,13 ± 0,05	5,6 ± 1,7	0,16 ± 0,06	0,05 ± 0,01	0,16 ± 0,03

Tab. 5.7b Mittlere Konzentrationen partikulärer Sterole im Weddellmeer - Herbstsituation [ng/l].

Tiefe [m]	n	1	3	5	8	11	20
10	5	8,3 ± 2,3	19 ± 9,2	14 ± 3,2	17 ± 5,4	6,2 ± 2,7	5,9 ± 2,4
250	4	1,6 ± 1,3	11 ± 7,7	14 ± 3,9	9,2 ± 4,5	1,2 ± 0,76	5,3 ± 1,9
500	4	0,21 ± 0,17	1,4 ± 0,8	5,6 ± 1,4	1,5 ± 1,1	0,20 ± 0,16	1,3 ± 0,66
4600	5	0,04 ± 0,05	0,36 ± 0,33	2,5 ± 0,73	0,24 ± 0,18	0,08 ± 0,05	0,19 ± 0,12
4700	5	0,04 ± 0,03	0,36 ± 0,26	3,8 ± 2,7	0,28 ± 0,14	0,09 ± 0,06	0,19 ± 0,04

Tab. 5.7c Mittlere Konzentrationen gelöster Sterole im Weddellmeer - Frühjahrssituation* [ng/l].

Tiefe [m]	n	1	3	5	8	11	20
10	7	12 ± 6,3	41 ± 24	43 ± 19	260 ± 240	150 ± 140	12 ± 5,6
100	5	1,2 ± 0,47	3,4 ± 0,82	11 ± 4,1	20 ± 3,8	3,1 ± 1,2	2,6 ± 0,82
250	5	n.n.	2,1 ± 1,4	18 ± 12	5,7 ± 5,6	2,5 ± 1,6	1,4 ± 0,72
1500	3	n.n.	1,6 ± 0,48	14 ± 2,3	1,7 ± 0,28	n.n.	n.n.
3000	4	n.n.	0,56 ± 0,47	12 ± 8,5	1,0 ± 0,66	n.n.	n.n.
4600	5	n.n.	0,74 ± 0,54	11 ± 2,4	1,2 ± 1,5	n.n.	n.n.
4700	7	n.n.	0,83 ± 0,83	9,2 ± 3,5	1,6 ± 1,3	n.n.	n.n.

Tab. 5.7d Mittlere Konzentrationen partikulärer Sterole im Weddellmeer - Frühjahrssituation* [ng/l].

Tiefe [m]	n	1	3	5	8	11	20
10	7	28 ± 9,2	85 ± 47	65 ± 19	170 ± 96	210 ± 240	14 ± 11

1 24-Norcholesta-5,22E-dien-3β-ol 8 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3β-ol
3 Cholesta-5,22E-dien-3β-ol 11 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3β-ol
5 Cholest-5-en-3β-ol 20 24-Ethylcholest-5-en-3β-ol
n Stichprobenumfang n.n. nicht nachweisbar (< 0,5 ng/l; * nach Hanke, 1995)
Schelf- und Hangbereiche wurden nicht berücksichtigt

5.3.5 Vergleich der Sterolkonzentrationen in Herbst und Frühjahr

Im Frühjahr (Dezember/Januar 1992/93; Hanke, 1995) wurden erheblich höhere Sterolkonzentrationen als im Herbst (April/Mai 1996) gefunden. In der Oberfläche lagen die mittleren Konzentrationen der gelösten Sterole um bis zu 200 mal über den Herbstwerten, in 3000 m Tiefe wurden rund zweifach höhere Konzentrationen als im Herbst bestimmt (Tab. 5.7c). Wie im Herbst wies gelöstes Cholest-5-en-3 β -ol auch im Frühjahr im Vergleich mit den Phytosterolen eine relativ gleichförmige Verteilung auf.

Im Frühjahr zeigten sich stärkere Konzentrationsgradienten als im Herbst. Die mittleren Konzentrationen der Phytosterole 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol nahmen im Frühjahr bereits in den obersten 250 m der Wassersäule um den Faktor 50 ab. Die Konzentration von gelöstem 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol in Bodennähe lag im Frühjahr 160 mal unter der der Oberfläche. Im Herbst wurde dagegen nur ein Faktor von etwa 30 zwischen Oberfläche und Boden beobachtet. Partikuläres Cholest-5-en-3 β -ol und Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol zeigten im Herbst ähnliche Abnahmen um den Faktor 4 bzw. 50 von der Oberfläche zum Boden wie diese Sterole in der gelösten Phase im Frühjahr (Faktor 5 bzw. 50). Messungen am Kontinentalhang der Antarktischen Halbinsel bei Joinville Island während des Frühjahrs ließen am Boden eine Konzentrationszunahme gegenüber der darüberliegenden Wassersäule erkennen. Die gelösten Sterole des herbstlichen Weddellmeeres zeigten die geringsten Konzentrationsgradienten (Tab. 5.7a).

Wie im Herbst, so dominierte auch im Frühjahr Cholest-5-en-3 β -ol in der Tiefe. Betrug das mittlere Verhältnis von gelöstem 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol zu Cholest-5-en-3 β -ol in der Oberfläche rund 6, so sank es in Bodennähe auf etwa 0,2.

5.4 Oberflächensedimente als Senke der Sterole

Die Sterolzusammensetzung von Sedimentproben (0-2 cm) aus dem Hangbereich des Ausläufers der Antarktischen Halbinsel vor den Süd Orkney Inseln und aus dem zentralen Weddellmeer wurden untersucht (Anhang A5).

5.4.1 Sterolkonzentrationen im Oberflächensediment

Eine Vielzahl von Sterolen konnte nachgewiesen werden (Tab. 5.8, Abb. 5.15). Die höchsten Konzentrationen und komplexe Sterolmuster wurden in Oberflächensedimenten bei Wassertiefen von 850 m und 1110 m am Kontinentalhang gefunden (Abb. 5.14). Mit zunehmender Wassertiefe nahmen die Sterolkonzentrationen ab und die Muster wurden einfacher. Die Gesamtsterolkonzentration verringerte sich um bis zu den Faktor 360 auf 4,3 µg/g TOC in den Tiefseesedimenten (Wassertiefe 4700 m) (Abb. 5.16). Die Station bei Wassertiefe 850 m (PS1577-2) bildete eine Ausnahme: Zur hohen Gesamtsterolkonzentration von rund 1500 µg/g TOC trug in erster Linie ein außergewöhnlich hoher Cholest-5-en-3β-ol-Gehalt bei (Abb. 5.14).

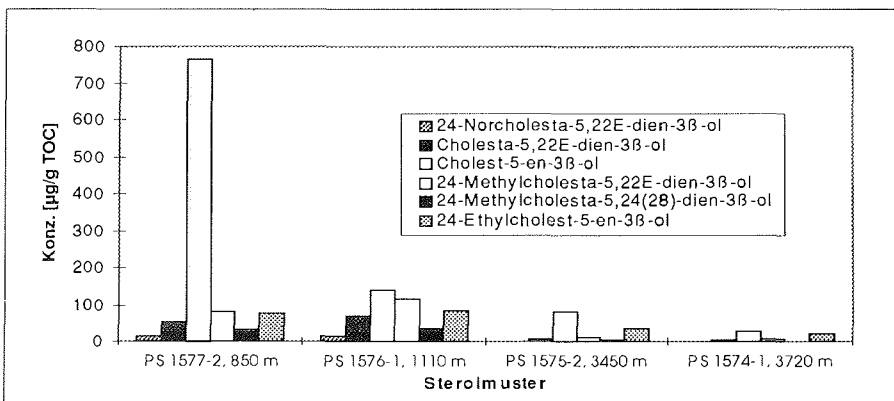


Abb. 5.14 Verteilung der sechs im Wasser häufigsten Sterole im Oberflächensediment am Kontinentalhang der Antarktischen Halbinsel (Bezeichnung: PS Probennummer, Wassertiefe).

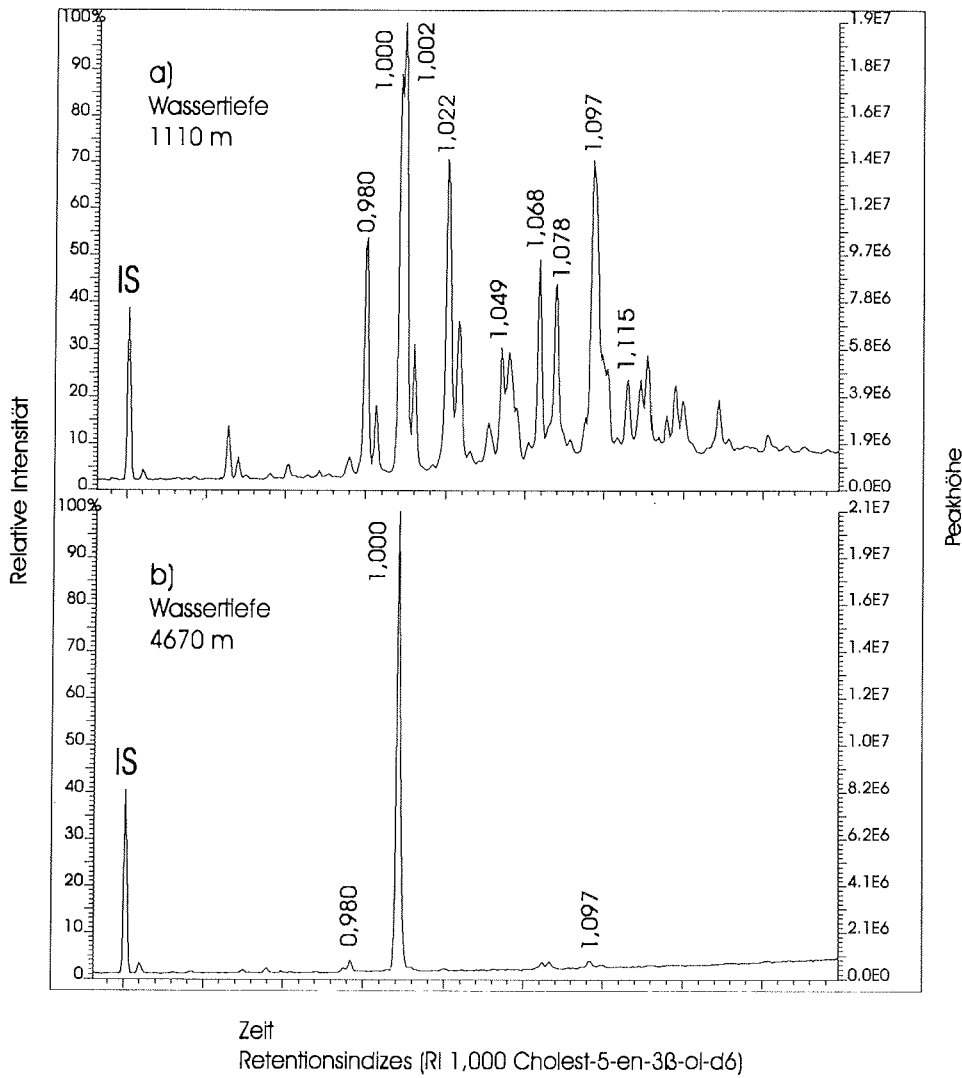


Abb. 5.15 TI-Chromatogramme der Sterole (TMS-Ether) in Sedimentproben (0 bis 2 cm) aus a) 1110 m (Probe PS1576-1) und b) 4670 m Wassertiefe (Probe PS1509-2). IS Injektionsstandard Decachlorbiphenyl. Zur Identifizierung der Sterole siehe Tab. 4.1.

Senken der Sterole

Auf Cholest-5-en-3 β -ol entfielen in allen Tiefseesedimenten die höchsten Konzentrationen (Abb. 5.16). Sein Anteil am Gesamtsterolgehalt lag rund dreimal höher als in den Sedimenten geringerer Wassertiefe.

24-Norcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol, die in der Wassersäule mit zu den sechs wichtigsten Sterolen gehören, wurden in den Tiefseesedimenten nur in geringen Konzentrationen gefunden bzw. konnten nicht mehr nachgewiesen werden. Neben Cholest-5-en-3 β -ol spielten 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol und sein gesättigtes Analogon eine wichtige Rolle. Konnte bereits durch die Wassersäule zum Boden hin bei den gelösten und partikulären Sterolen eine relative Anreicherung von 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol beobachtet werden, so gewann dieses Sterol im Sediment weiter an Bedeutung.

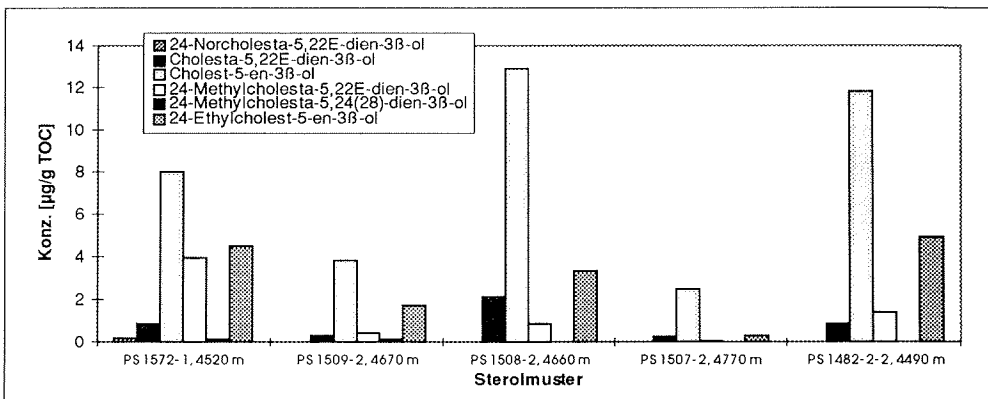


Abb. 5.16 Verteilung der sechs im Wasser häufigsten Sterole in Oberflächensedimenten aus der Tiefsee des Weddellmeeres (Bezeichnung: Probennummer PS, Wassertiefe).

Tab. 5.8 Anteile der einzelnen Sterole (%) am Gesamtsterolgehalt in Oberflächensedimenten (0-2 cm) des Weddellmeeres.

	Sterol	Stationsnummer (Wassertiefe [m])								
		PS1577-2 (850)	PS1576-1 (1110)	PS1575-2 (3450)	PS1574-1 (3720)	PS1572-1 (4520)	PS1509-2 (4670)	PS1508-2 (4660)	PS1507-2 (4770)	PS1482-2-2 (4490)
1	24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	0,9	1,7	0,5	0,6	0,7	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2	27-Nor-24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	tr	0,8	0,9	1,1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3	Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol	3,3	7,1	3,4	3,2	3,3	3,7	8,4	6,1	3,0
4	5 α -Cholest-22E-en-3 β -ol	tr	2,2	0,9	0,9	1,4	n.n.	1,5	n.n.	0,9
5	Cholest-5-en-3 β -ol	50,0	15,3	33,6	28,4	30,3	51,1	51,1	56,8	42,1
6	5 α -Cholestan-3 β -ol	3,4	4,3	8,6	6,6	7,5	4,0	6,5	15,2	10,5
7	Cholesta-5,24-dien-3 β -ol	1,1	1,8	4,8	1,9	tr	n.n.	tr	n.n.	n.n.
8	24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	5,3	13,3	3,8	6,8	14,1	5,9	3,4	1,9	5,0
9	24-Methyl-5 α -cholest-22E-en-3 β -ol	2,0	6,9	2,4	2,6	1,0	1,3	0,6	tr	tr
10	5 α -Cholest-7-en-3 β -ol	0,6	tr	tr	tr	n.n	tr	n.n	n.n	n.n
11	24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	2,1	4,2	2,2	0,7	0,5	1,8	n.n.	n.n.	n.n.
12	24-Methylcholest-5-en-3 β -ol	3,9	6,0	2,5	1,0	0,5	tr	n.n.	n.n.	0,9
13	23,24-Dimethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	0,9	tr	0,5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
14	23,24-Dimethyl-5 α -cholest-22E-en-3 β -ol	4,7	6,4	3,9	5,6	1,1	n.n.	tr	n.n.	tr
15	24-Ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	tr	tr	n.n.	n.n.	0,7	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
16	4,24-Dimethyl-5 α -cholest-22E-en-3 β -ol	tr	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	7,1	n.n.
17	C ₂₉ -Stenol	6,8	4,0	tr	2,4	2,1	n.n.	tr	n.n.	tr
18	24-Methyl-5 α -cholest-7-en-3 β -ol	tr	tr	tr	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
19	23,24-Dimethyl-5 α -cholestan-3 β -ol	tr	n.n.	tr	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
20	24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol	4,9	8,8	14,4	21,1	16,9	23,1	13,2	7,6	17,5
21	24-Ethylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol	tr	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
22	24-Ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol	4,5	8,8	6,0	9,1	9,0	7,8	11,1	5,2	15,6
23	24-Ethylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol	tr	tr	2,7	0,9	2,8	0,9	n.n.	n.n.	n.n.
24	4 α ,23,24-Trimethyl-5 α -cholest-22E-en-3 β -ol	1,6	1,7	3,6	3,6	5,5	n.n.	3,7	n.n.	2,9
25	24-Propylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol ?	tr	n.n.	0,7	tr	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
26	24-Ethyl-5 α -cholest-7-en-3 β -ol	1,4	3,0	tr	tr	tr	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
27	24-Propylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol ?	n.n.	0,7	1,2	0,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,2
28	C ₃₀ -4-methyl-sterol	0,6	n.n.	1,6	0,6	tr	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Total [μ g/g TOC]		1530	868	236	100	26	7,5	25	4,3	28
tr	Verbindung in Spuren (< 0,5 %) vorhanden		TOC-Gehalte siehe Anhang A5							
n.n.	Verbindung nicht nachweisbar									

73

Ergebnisse

Senken der Sterole

Im Vergleich mit dem Phytosterol 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol nahm der Anteil von 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol im Sediment mit zunehmender Wassertiefe zu (Tab. 5.9). Zeigten die Sedimente aus 850 und 1110 m Wassertiefe Verhältnisse 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol/24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol > 1, so wurden in Tiefseesedimenten Werte < 0,3 festgestellt.

Tab. 5.9 Verhältnis des Phytosterols 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol (8) zu 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol (20) in Oberflächensediment- und Wasserproben* in Bodennähe.

Probe	Verhältnis Sterol (8) / Sterol (20)
<u>Oberflächensediment (0-2 cm)</u>	
Tiefe 850 m	1,1
1110 m	1,5
3450 m	0,26
3720 m	0,32
4520 m	0,88
4670 m	0,26
4660 m	0,26
4770 m	0,25
4490 m	0,28
<u>Seewasserproben</u>	
Tiefe 4600 m (gelöste Sterole)	0,85
4700 m	1,0
4600 m (partikuläre Sterole)	1,3
4700 m	1,5

* Verhältnis auf Grundlage der mittleren Konzentrationen berechnet (siehe 5.2)

5.4.2 Vorkommen von Stanolen und Stenonen

Die mittleren Verhältnisse der Sterole mit gesättigtem Ringskelett zu ihren entsprechenden Δ^5 -Verbindungen wurden einander gegenübergestellt (Tab. 5.10). In der Wasseroberfläche wurden die geringsten Verhältnisse gefunden, d.h. die Anteile der gesättigten Verbindungen lagen deutlich unter denen der entsprechenden Δ^5 -Verbindungen.

24-Ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol wurde in der Wasseroberfläche nur in Spuren gefunden oder war nicht nachweisbar, während sich in den Sedimenten das höchste Stanol/Stenol-Verhältnis (0,59) ergab. Bei allen betrachteten Pärchen nahm das mittlere Verhältnis von gelöster über die partikuläre Phase in der Wasseroberfläche bis in die Sedimente zu.

Tab. 5.10 Mittlere Verhältnisse von Sterolen mit gesättigtem Ringskelett zu ihren Δ^5 -ungesättigten Verbindungen in der Wasseroberfläche und in Oberflächensedimenten des Weddellmeers.

Verhältnis	Wasseroberfläche				Sediment	
	gelöst (n = 11)		partikulär (n = 9)		0-2 cm (n = 9)	
	x	s	x	s	x	s
5 α -Cholest-22 <i>E</i> -en-3 β -ol / Cholesta-5,22 <i>E</i> -dien-3 β -ol	0,03	0,01	0,05	0,02	0,07	0,10
5 α -Cholestan-3 β -ol / Cholest-5-en-3 β -ol	0,03	0,02	0,10	0,05	0,15	0,10
24-Methyl-5 α -cholest-22 <i>E</i> -dien-3 β -ol / 24-Methylcholesta-5,22 <i>E</i> -dien-3 β -ol	0,04	0,03	0,09	0,06	0,19	0,16
24-Ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol * / 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol					0,59	0,24

x Mittelwert s Standardabweichung

* in der Wasseroberfläche nur in Spuren bzw. nicht nachweisbar (siehe Tab. 5.4 und 5.5)

In den Sedimenten bis zur Wassertiefe 3700 m konnten die Steroidketone 5 α -cholestan-3-on und 24-Methylcholest-22*E*-en-3-on nachgewiesen werden. Der Gehalt an Steroidketonen lag dabei deutlich (< 5 %) unter dem Sterolgehalt. Die höchste Konzentration an 5 α -Cholestan-3-on wurde mit 66 $\mu\text{g/g}$ TOC im Sediment aus der Wassertiefe 850 m festgestellt, während bei 3700 m Wassertiefe nur noch 0,23 $\mu\text{g/g}$ TOC gefunden wurden. Stets lag der Gehalt an Ketonen ein bis zwei Größenordnungen unter dem der entsprechenden Stanole. Eine Ausnahme stellte 5 α -Cholestan-3-on in 850 m Wassertiefe dar. Dort wurden 5 α -Cholestanol und 5 α -Cholestan-3-on in ähnlichen Mengen gefunden.

Senken der Sterole

6 Diskussion

6.1 Planktische Organismen als Quellen der Sterole

Marine Sterole weisen eine große strukturelle Vielfalt auf. Mehrere hundert verschiedene Sterole wurden in marinen Invertebraten während der letzten zwei Jahrzehnte entdeckt (Baker und Kerr, 1993).

6.1.1 Einfache Sterolmuster in Copepoden und Euphausiaceen

Crustaceen zeigten einfache, von Cholest-5-en-3 β -ol geprägte Muster. Nur vier Sterole wurden in Anteilen von > 1 % am Gesamtsterolgehalt gefunden. Diese Beobachtungen stimmen mit denen Goads (1978) überein, der feststellte, daß die Crustaceen die einfachsten Sterolmuster unter den marinen Invertebraten aufweisen. Die antarktischen Euphausiaceen *Thysanoessa macrura* und *Euphausia superba*, der antarktische Krill, besaßen hohe Cholest-5-en-3 β -ol-Anteile von über 80 %. Ein etwas anderes Bild zeigte sich sowohl in den späten Copepodit-Stadien CIV bis CV als auch in erwachsenen Weibchen des Copepoden *Calanoides acutus*. Cholest-5-en-3 β -ol trug nur mit rund 60 % zum Gesamtsterolgehalt bei, Cholesta-5,24-dien-3 β -ol lag dagegen doppelt so hoch wie in den anderen untersuchten Crustaceen.

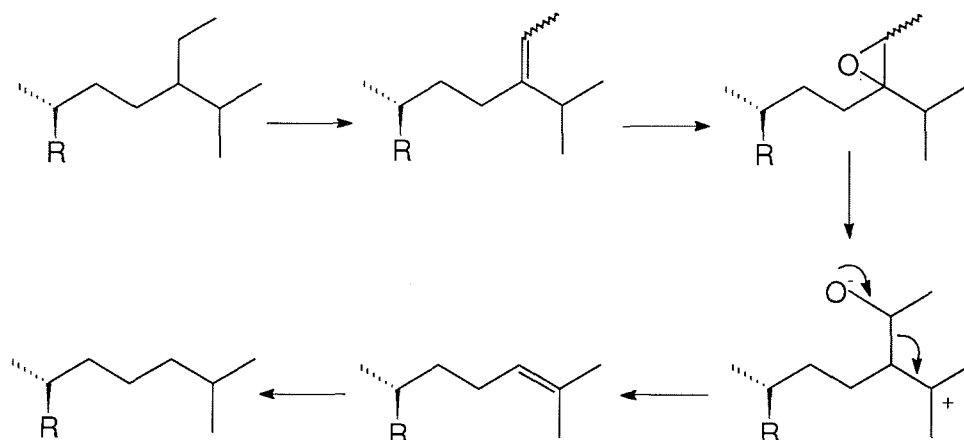


Abb. 6.1 Dealkylierung eines in Position C-24 alkylierten Δ^5 -Sterols über Cholesta-5,24-dien-3 β -ol zu Cholest-5-en-3 β -ol (nach Baker und Kerr, 1993); R = Δ^5 -Ringskelett.

Quellen der Sterole

Schon lange ist bekannt, daß Crustaceen nicht zur *de novo* Sterolbiosynthese fähig sind. Sie können keine Sterole aus C₂-Einheiten aufbauen, sondern müssen diese Verbindungen mit der Nahrung aufnehmen (Goad, 1978). C-24 alkylierte Phytosterole aus der Nahrung werden in den Tieren zu Cholest-5-en-3 β -ol umgebaut. Der Mechanismus der Dealkylierung von 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol in Insekten, die wie Crustaceen zu den Arthropoda gehören, wurde näher untersucht (Goad, 1978; Grieneisen, 1994). 24-Ethylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol, sein 24(28)-Epoxid und Cholesta-5,24-dien-3 β -ol wurden als Zwischenprodukte nachgewiesen. Baker und Kerr (1993) beschrieben die Dealkylierung von 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol und 24-Ethylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol zu Cholesta-5,24-dien-3 β -ol und Cholest-5-en-3 β -ol in marinen Schwämmen (Abb. 6.1). Der dabei ablaufende Mechanismus ist der gleiche wie in phytophagen Insekten. Die Dealkylierung von mit der Nahrung aufgenommenen Phytosterolen über das Zwischenprodukt Cholesta-5,24-dien-3 β -ol könnte seine Anreicherung im herbivoren *C. acutus* erklären. Es gibt Hinweise darauf, daß der Gehalt an Cholesta-5,24-dien-3 β -ol in der Jahreszeit, in der besonders viel phytoplanktonische Nahrung zur Verfügung steht, ansteigt (Serrazanetti et al., 1992; Mühlebach et al., eingereicht).

In den untersuchten Euphausiaceen fand sich ein vergleichsweise geringer Cholesta-5,24-dien-3 β -ol-Gehalt, obwohl sie sich omnivor, *Euphausia superba* sogar überwiegend herbivor ernähren. Neben der Aufnahme mit der Nahrung scheinen Stoffwechselaktivitäten bei der Regulierung der Sterolzusammensetzung eine Rolle zu spielen. Die Umwandlung von Cholesta-5,24-dien-3 β -ol zum Endprodukt Cholest-5-en-3 β -ol erfolgte in Euphausiaceen schneller und/oder vollständiger als in den Copepoden.

Dritthäufigstes Sterol in den untersuchten Crustaceen war Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol. Dieses Sterol wurde in Zooplankton aus der Adria in Anteilen von rund 10 % gefunden (Serrazanetti et al., 1989). Untersuchungen antarktischer Copepoden zeigten zwischen 20 und 30 % Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol (Mühlebach et al., eingereicht).

Zooplankter liefern mit ihren Ausscheidungsprodukten Partikel, die an Phytosterolen ab- und an Zoosterolen, vor allem an Cholest-5-en-3 β -ol, angereichert sind und können so das Sterolmuster im Wasser beeinflussen. Harvey et al. (1987) fütterten den marinen Copepoden *Calanus helgolandicus* mit Dinoflagellaten, die nur 2 % Cholest-5-en-3 β -ol enthielten. In den Kotballen fanden sich bis zu 14 % an diesem Sterol. Auch Prahl et al. (1984) stellten in einem Fütterungsexperiment mit *C. helgolandicus* Anteile von etwa 13 % Cholest-5-en-3 β -ol in den Kotballen fest, während die verfütterten Algen dieses Sterol nur in Spuren aufwiesen. Zellverbände des Darmepithels, die sich während der Verdauung lösen, können zu einer

Anreicherung in den Kotballen führen. Möglicherweise wird bei der Transformation der Phytosterole Cholest-5-en-3 β -ol im Überschuß erzeugt und deshalb teilweise mit den Kotballen abgegeben.

Im Gegensatz zu Proben aus freiem Wasser besaß partikuläres Material aus der eisbedeckten Wasseroberfläche ein Verhältnis 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol zu Cholest-5-en-3 β -ol von ≈ 1 und 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol zu Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol < 1 (siehe 5.2). Der im Vergleich mit den Phytosterolen hohe Anteil an Cholest-5-en-3 β -ol und Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol in diesen Partikeln deutet auf Einträge durch Crustaceen. Eiskrill ernährt sich durch das Abweiden des Algenbewuchses an der Unterseite der Eisschollen (Garrison et al., 1986). Auch quantitativ sind Crustaceen von Bedeutung. Allein Copepoden stellen im zentralen, eisbedeckten Weddellmeer mit 5 mg Trockengewicht m⁻³, integriert über 300 m, die Hälfte der Zooplanktonbiomasse (Boysen-Ennen, et al. 1991).

6.1.2 Komplexe Sterolmuster in *Salpa thompsoni*

Salpen tragen mit 2 mg Trockengewicht m⁻³, integriert über 300 m, ebenfalls wesentlich zur Zooplanktonbiomasse im Weddellmeer bei (Boysen-Ennen, et al. 1991). Diese marinen Großplankter treten in Schwärmen auf. Sie gehören zu den Manteltieren (Tunicata) und zeichnen sich durch ein glasiges, transparentes Erscheinungsbild und einen hohen Anteil an wasserreichen Gallerten an der Biomasse aus. Im Vergleich zu den untersuchten Crustaceen wies *Salpa thompsoni* ein komplexeres Sterolmuster mit 20 verschiedenen Sterolen auf (Abb. 5.2). Dieser Unterschied kann auf der unterschiedlichen Ernährungsweise beruhen. Salpen sind im Gegensatz zu Crustaceen typische Filtrierer und können ihre Futterpartikel nicht gezielt ergreifen oder auswählen. Sie können in stärkerem Maße die mit der Nahrung aufgenommenen Sterole widerspiegeln.

Das in den hier untersuchten Tieren gefundene Muster unterschied sich von dem, das Mimura et al. (1986) in *Salpa thompsoni* bestimmten. Auch sie konnten eine Vielzahl von Sterolen in den Salpen nachweisen. 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol, Cholest-5-en-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol erwiesen sich in beiden Studien als wichtige Komponenten. Der Anteil an Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol lag bei Mimura et al. (1986) mit 6,6 % jedoch deutlich geringer als in dieser Studie (14 %), und 24-Ethylcholest-7-en-3 β -ol sowie sonstige Δ^7 -Sterole wurden nicht nachgewiesen. Mimura et al. (1986) fanden, teilweise in erheblichen Anteilen, zu jedem Δ^5 -Sterol das entsprechende 5 α H-gesättigte Sterol.

Quellen der Sterole

24-Methyl-5 α -cholest-22-en-3 β -ol trug z.B. mit 10,5 % zum Gesamtsterolgehalt bei. In den hier untersuchten Salpen waren die Sterole mit gesättigtem Ringskelett zwar häufig nachzuweisen, jedoch nie in Anteilen > 3% und nicht für alle Δ^5 -Sterole. Laureillard et al. (1989) bestimmten das Sterolmuster von *Salpa fusiformis*. Höchste Gehalte von über 60 % entfielen auf 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol, Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol und 27-Nor-24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol. Ringgesättigte Sterole trugen nur rund 1 % zum Gesamtsterolgehalt bei, Δ^7 -Sterole noch weniger.

Ungewöhnlich in den in dieser Arbeit untersuchten Salpen ist das Auftreten von Δ^7 -Sterolen. Ihr analytischer Nachweis wird als sicher angesehen: Zwar zeigen Δ^8 und $\Delta^{8(14)}$ -Sterole ähnliche Massenspektren mit hohen Intensitäten des Molekülions (Basispeak) und der Fragmente m/z 255, m/z 229 und m/z 213, aber sie können aufgrund ihres gaschromatographischen Verhaltens unterschieden werden (Itoh et al., 1982). Ein Fragment m/z 94, das als für Δ^7 -Sterole charakteristisch beschrieben wurde (Goad und Akihisa, 1997) und durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion (RDA) entstehen soll, wurde allerdings nicht beobachtet. Vielmehr werden Ergebnisse von Budzikiewicz (1972) gestützt, der RDA-Fragmente bei Δ^7 -Sterolen nur in sehr geringen Intensitäten nachwies.

Marine Seesterne sind häufige Quellen von Δ^7 -Sterolen. Etliche Echinodermata bilden Δ^7 -Sterolen aus Δ^5 -Sterolen (Goad, 1978). Daneben könnte das Vorkommen von Δ^7 -Sterolen in Salpen auch mit dem Nahrungsangebot zusammenhängen. Viele Spezies der Grünalgen (Chlorophyta) enthalten Δ^7 , $\Delta^{5,7}$ und $\Delta^{7,22}$ -Sterole (Holden und Patterson, 1982), jedoch sind Grünalgen als Phytoplankter nur in Süßwasser wichtig. Selten wurden Δ^7 -Sterole in Diatomeen nachgewiesen (Orcutt und Patterson, 1975; Barrett et al., 1995). Auch enthielt in dieser Arbeit untersuchtes partikuläres Material aus der Wasseroberfläche keine nennenswerten Konzentrationen an Δ^7 -Sterolen (siehe 5.2); partikuläres Material aus Massenvorkommen von *Corethron pennatum (criophilum)* stellte eine Ausnahme dar (siehe 5.1). Einen deutlichen Hinweis darauf, daß die Nahrung bei der Regulierung des Sterolmusters eine wichtigere Rolle als der Stoffwechsel spielt, ergab der Vergleich mit Untersuchungen von Mimura et al. (1986). Zwei Studien der antarktischen *Salpa thompsoni* (vorliegende Arbeit; Mimura et al., 1986) führten zu zwei unterschiedlichen Sterolmustern. Ergebnisse von Laureillard et al. (1989) stützen diese Ansicht. Sie zeigten sehr große Ähnlichkeiten in den Sterolmustern von *Salpa fusiformis* und dem partikulären Material, das als Nahrung diente.

6.1.3 Vielfalt an Sterolen in Diatomeen

Kieselalgen sind die Nahrungsgrundlage vieler Zooplankter und stellen in antarktischen Phytoplanktongemeinschaften oft eine dominante Gruppe (El-Sayed und Fryxell, 1993). Die pennate Diatomee *Fragilariopsis sublinearis* zeigte hohe Anteile an Cholest-5-en-3 β -ol und vor allem Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol wie es auch von der Eisalge *Fragilariopsis (Nitzschia) cylindrus* und von *F. (N.) linearis* bekannt ist (Nichols et al., 1986, Tab. 6.1). Eisalgen wachsen an der Unterseite der Eisschollen und in kleinen, mit Wasser von hoher Ionenstärke gefüllten Kanälen, die das Meereis durchziehen. Erhöhte Gehalte an Cholest-5,22*E*-dien-3 β -ol unter dem Eis könnten auf dem Vorkommen von Diatomeen der Gattung *Flagilariopsis* beruhen, die im Meereis weit verbreitet sind (Bartsch, 1989; Scharek, 1991). Wie Bartsch (1989) zeigte, war während aller Jahreszeiten *F. (N.) cylindrus* im Meereis des östlichen Weddellmeers und nördlich von 70° S dominant. Hanke (1995) beschrieb Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol als wichtigstes Sterol in Meereis. Die Sterolmengen, die in der hier untersuchten *F. sublinearis* bestimmt wurden, lagen in der Größenordnung und Schwankungsbreite wie sie von Barrett et al. (1995) auch in anderen Kieselalgen gefunden worden waren.

Ebenso wiesen *Entomoneis kufferathii*, *Nitzschia lecointei* und *Chaetoceros sp.* übliche Sterole auf (Tab. 5.1, Anhang A9). Die hier untersuchte *E. kufferathii* zeigte 24-Ethylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol-Gehalte (M^+ 484, TMS-Ether) von knapp 80 % am Gesamtsterolgehalt, während Nichols et al. (1993) in einem natürlichen Massenvorkommen sehr hohe Anteile an der seitenkettengesättigten Verbindung fanden. Innerhalb der bisher analysierten *Nitzschia sp.* läßt sich kein einheitliches Muster erkennen (Tab. 6.1). Die untersuchte *Chaetoceros sp.* könnte aufgrund ihres Sterolmusters und Vorkommens *C. neogracile* sein. Wie die übrigen bisher untersuchten zentrischen Diatomeen wies sie 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol als wichtige Komponente auf.

Quellen der Sterole

Wichtige Vertreter des Netzphytoplanktons, die auch in Massenvorkommen beobachtet werden, sind die Diatomeen *Corethron inerme* und *C. pennatum (criophilum)* (El-Sayed und Fryxell, 1993). *C. inerme* tritt in langen, geraden, starren Ketten auf und wird in der Nähe der Eiskante gefunden. *C. pennatum (criophilum)* hingegen kommt in Einzelzellen vor. Beide Arten sind mit einer Länge von rund 80 µm relativ groß. Sowohl *Corethron pennatum (criophilum)* als auch *C. inerme* zeigten Sterole, die nicht den im Wasser gefundenen Sterolen entsprachen und bisher in Diatomeen nicht nachgewiesen worden waren (Tab. 6.1).

Das Sterol A mit RI 1,002 (M^+ 458, TMS-Ether) in *Corethron pennatum (criophilum)* wurde trotz identischer Retentionszeit mit Cholest-5-en-3 β -ol nicht als solches angesprochen, denn es fehlte das für Δ^5 -Sterole charakteristische Fragment m/z 129. Das Auftreten des Molekülions als Basispeak, die relativ hohe Intensität der Fragmente m/z 229 und m/z 213 sowie das gaschromatographische Verhalten deuteten auf ein Δ^8 oder $\Delta^{8(14)}$ -Sterol (Goad und Akihisa, 1997). Die Schritte der Biosynthese lassen ein Δ^8 -Sterol wahrscheinlicher scheinen.

Cholest-7-en-3 β -ol (RI 1,030), durch Retentionszeit und hohe Intensitäten des Fragmentes m/z 255 und des Molekülions (M^+ 458, TMS-Ether, Basispeak) identifiziert, die für einfach ungesättigte Δ^7 -Sterole charakteristisch sind, machte in *C. pennatum (criophilum)* etwa ein Viertel am Gesamtgehalt der freien Sterole aus.

Bei dem Sterol B mit dem RI 1,050 handelt es sich wahrscheinlich um Cholest-7,24-dien-3 β -ol. Das starke Fragment $[M-SK-2H]^+$ (m/z 343, Basispeak) ist für an Position C-24 unsubstituierte Δ^{24} -Sterole ohne weitere Methylgruppe im Ringskelett typisch. Goad und Akihisa (1997) beschrieben daneben das Fragment $[M-SK-2H-90]^+$ nur in $\Delta^{7,24}$ -ungesättigten Sterolen, was in dem vorliegenden Sterol dem Fragment m/z 253 entspricht und mit Intensitäten von rund 10 % auftrat. Auch Betrachtungen zum Einfluß der Doppelbindung in Position C-24 auf das gaschromatographische Verhalten stützen die Annahme: Die Differenz zwischen den Retentionindizes von Cholest-5-en-3 β -ol und Cholesta-5,24-dien-3 β -ol betrug 0,018 (siehe Tab. 4.1); zwischen Cholest-7-en-3 β -ol und dem Sterol mit RI 1,050 lag eine Differenz von 0,020.

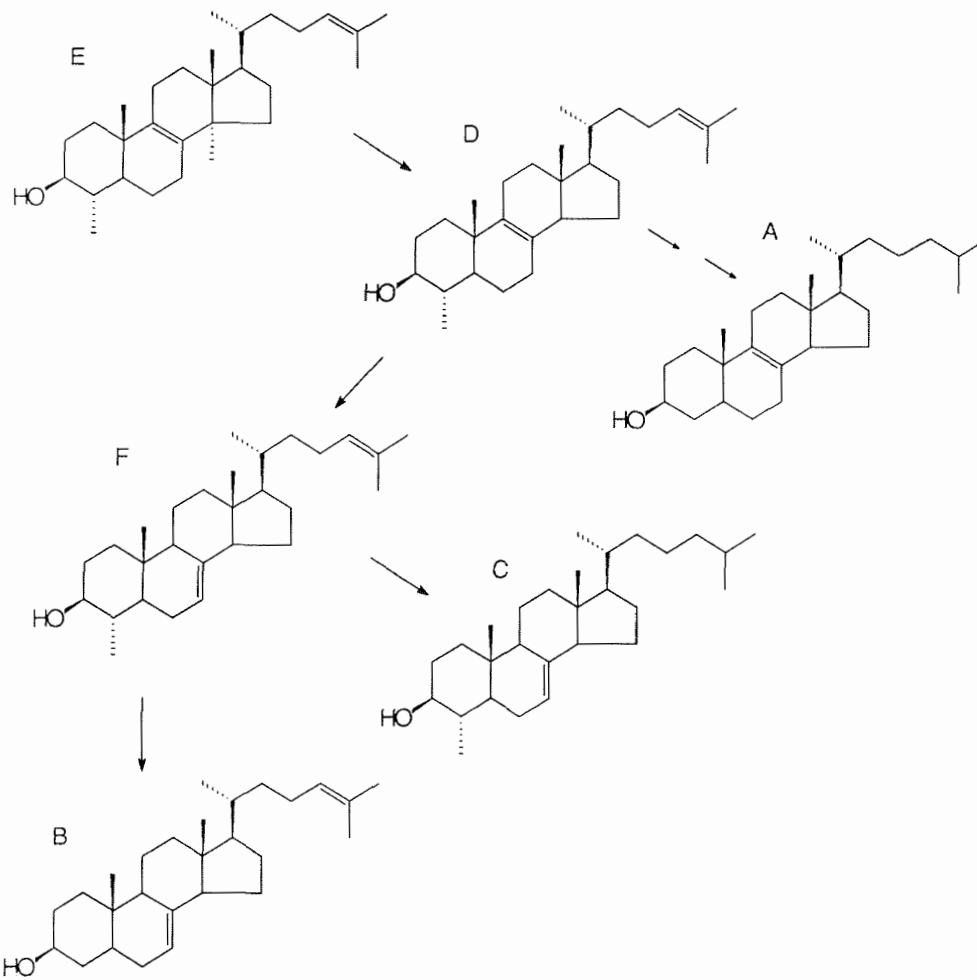


Abb. 6.2a Vorschlag zur Biosynthese der Sterole in *Corethron pennatum (criophilum)* (siehe Tab. 5.2).

Vor allem in dem Kulturansatz wurden beträchtliche Anteile an 4-methyl-substituierten Sterolen nachgewiesen, deutlich durch das Auftreten der Fragmente m/z 227 und m/z 243, den um 14 Masseneinheiten schwereren Analoga von m/z 213 und m/z 229. Das Sterol C mit RI 1,057 wies ein starkes Molekülion auf (M^+ 472, Basispeak) und wurde als 4-Methylcholest-7-en-3 β -ol identifiziert.

Quellen der Sterole

Ebenso wurden die Sterole D und E mit RI 1,067 und RI 1,069 als 4-methylierte Sterole erkannt; als Strukturen werden 4-Methylcholesta-8,24-dien-3 β -ol und 4,14-Dimethylcholesta-8,24-dien-3 β -ol vorgeschlagen. Das Sterol mit RI 1,067 zeigte wie für Δ^8 -Sterole typisch ein ausgeprägtes Molekülion (M^+ 470, TMS-Ether, Basispeak). Das Sterol mit RI 1,069 besaß ebenfalls ein intensives Molekülion (M^+ 484, TMS-Ether) sowie starke Fragmente $[M-15]^+$ (m/z 469) und $[M-15-90]^+$ (m/z 379, Basispeak), was für C-14 methylierte Δ^8 -Sterole charakteristisch ist (Goad und Akihisa, 1997).

Beim Sterol F mit RI 1,076 liegen deutliche Hinweise auf 4-Methylcholesta-7,24-dien-3 β -ol vor. Das Spektrum zeigte große Übereinstimmung mit einem Literaturspektrum der NIST-EPA Mass Spectral Database (1992). Die Methylgruppe an C-4 verschob die Retentionszeit von Cholest-7-en-3 β -ol (RI 1,030) um 0,027 auf RI 1,057 für 4-Methylcholest-7-en-3 β -ol. Sehr ähnlich lag der Fall bei Cholesta-7,24-dien-3 β -ol (RI 1,050) und dem hier betrachteten Sterol mit RI 1,076, was weiter für 4-Methylcholesta-7,24-dien-3 β -ol spricht.

Auch die Sterole in *Corethron inerme* unterschieden sich deutlich von den üblichen, in Diatomeen nachgewiesenen Sterolen (Tab. 5.3). In fast allen dieser Sterole wurden starke Fragmente $[M-15-90]^+$ und $[M-15]^+$ beobachtet. Diese Fragmente entstehen intensiv in Δ^8 -Sterolen in der Gegenwart einer Methylgruppe an C-14 (Goad und Akihisa, 1997). Es traten trimethyl-substituierte Sterole (M^+ 500 und 498, TMS-Ether) auf, die in ihrer Fragmentierung dem Cholest-5-en-3 β -ol-Vorläufer 4,4,14-Trimethylcholesta-8,24-dien-3 β -ol ähnelten.

Trotz der mit Cholest-5-en-3 β -ol sehr ähnlichen Retentionszeit zeigte das Massenspektrum des Sterols G mit RI 1,003 eindeutig ein C_{28} -Stenol. Die starken Fragmente $[M-15]^+$ (m/z 457) und $[M-15-90]^+$ (m/z 367), die Retentionszeit sowie die Fragmente m/z 213 und 227 weisen auf 14-Methylcholest-8-en-3 β -ol.

Beim Sterol H mit RI 1,046 handelt es sich 4,14-Dimethylcholest-8-en-3 β -ol. Im Gegensatz zum Sterol mit RI 1,003 trat das Fragment m/z 241 auf, was für die Methylgruppe an C-4 charakteristisch ist.

Mit Anteilen von 16 % spielte das Sterol J mit RI 1,074 in der untersuchten Feldprobe eine wichtige Rolle. Für dieses Sterol wird die Struktur 4,4,14-Trimethylcholest-8-en-3 β -ol vorgeschlagen. Auch hier stellte das Fragment $[M-15-90]^+$ (m/z 395) den Basispeak.

Das Sterol K mit RI 1,078 ist vermutlich 4,4-Dimethylcholest-8-en-3 β -ol. Ein Vergleichsspektrum (NIST-EPA Mass Spectral Database, 1992) von nicht derivatisiertem 4,4-Dimethylcholest-5-en-3 β -ol zeigte ebenfalls hohe Intensitäten der Fragmente m/z 396 und 381. Fragment m/z 283 ist das um 28 Masseneinheiten (2 Methylgruppen) schwerere Analogon des

in üblichen Sterolen beobachteten Fragmentes m/z 255. Nach Goad und Akihisa (1997) eluiert 4,4-Dimethylcholest-5-en-3 β -ol wie hier beobachtet kurz nach 4,4,14-Trimethylcholest-8-en-3 β -ol. Da unter den anderen Corethron-Sterolen jedoch keine Δ^5 -Sterole bestimmt wurden und Δ^5 - und Δ^8 -Sterole sehr ähnliche Retentionszeiten aufweisen (siehe oben), ist eine Doppelbindung in Position C-8 wahrscheinlicher.

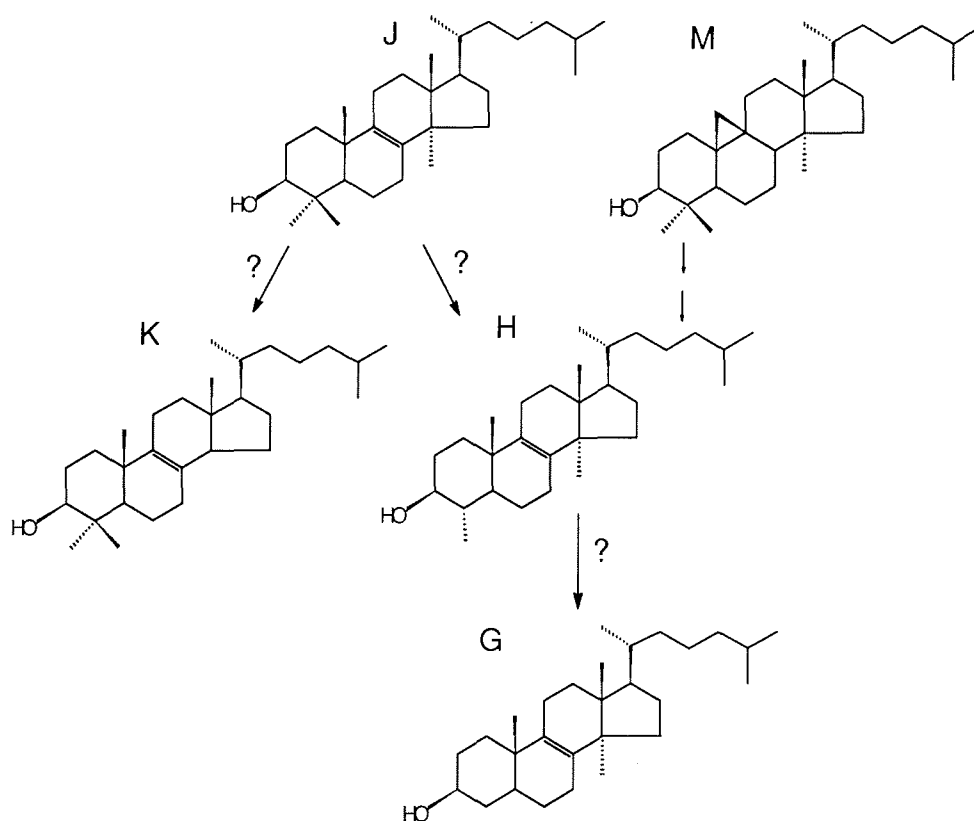


Abb. 6.2b Vorschlag zur Biosynthese der Sterole in *Corethron inerme* (siehe Tab. 5.3).

Das Spektrum des Sterols M mit RI 1,107 (Basispeak $[M-90]^+$, m/z 410) wies große Ähnlichkeiten zu einem bei Goad und Akihisa (1997) beschriebenen Spektrum von 4,4,14-Trimethyl-9,19-cyclo-cholestanol auf. Auch die Retentionszeit zwischen 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol und 24-Ethylcholest-7-en-3 β -ol führt zu der Vermutung, daß es sich bei diesem Sterol um diese Verbindung handelt. Die Sterole I (RI 1,056) und L (RI 1,093) traten nur in Anteilen $< 1\%$ auf und wurden deshalb nicht diskutiert.

Sowohl in *Corethron pennatum (criophilum)* als auch in *Corethron inerme* wurden Sterole gefunden, die in den bisher untersuchten Diatomeen nicht nachgewiesen wurden (Tab. 6.1). 4-Methyl-substituierte Sterole werden im allgemeinen als typische Dinoflagellatenmarker angesehen (Withers, 1983; Volkman, 1986). Wenige Ausnahmen wie die marine Diatomee *Navicula* sind bekannt (Volkman et al., 1993); rund 17 % ihrer Sterole besitzen an C-4 eine Methylgruppe, jedoch keine Doppelbindung in Position C-7 oder C-8. Allein in der Diatomee *Cylindrotheca fusiformis* (Barrett et al., 1995) wurden Spuren von 4-Methylcholest-7-en-3 β -ol (1,2 % am Sterolgehalt) gefunden. Die beschriebenen Sterole ähneln in ihrer Struktur (Methylierung an C-4 und C-14, Doppelbindung in Position Δ^7 und Δ^8) Verbindungen, die am Anfang der Sterol-Biosynthese stehen, und können als molekulare Vorläufer der „normalen“ Δ^5 -Diatomeensterole betrachtet werden. Die beiden Methylgruppen am C-4 der Sterole J (RI 1,074) und K (RI 1,078) in *Corethron inerme* lassen auf 4,4,14-Trimethylcholesta-8,24-dien-3 β -ol als Produkt der Squalenzyklisierung schließen und nicht auf 4,4,14-Trimethyl-9,19-cyclo-cholest-24-en-3 β -ol, das üblicherweise in photosynthetisierenden Organismen auftritt (Abb. 6.2b). Einzig in der Sterolbiosynthese der Dinoflagellaten ist 4,4,14-Trimethylcholesta-8,24-dien-3 β -ol als Vorläufer bekannt (Baker und Kerr, 1993). Das gaschromatographische und massenspektrometrische Verhalten von Sterol G (RI 1,003) deutet auf eine Methylgruppe an C-14; C-14 substituierte Sterole sind unter den natürlichen Sterolen ohne Cyclopropanring jedoch nur äußerst selten nachgewiesen worden (Goad und Akihisa, 1997).

Corethron hat sich schon sehr früh in der Entwicklungsgeschichte der Diatomeen von den anderen Kieselalgen getrennt (Medlin et al., 1996) und zeigt morphologische Eigenschaften, die sie zu einem Außenseiter innerhalb der Diatomeen machen (Crawford und Hinz, 1995). Möglicherweise besteht zwischen der frühen Abspaltung und den in *Corethron* beobachteten Sterolen (Abb. 6.2a und 6.2b), die frühe Stufen in der Biosynthese der üblichen 4-Desmethyl- Δ^5 -Sterole darstellen, ein Zusammenhang.

Während eines Massenvorkommens von *Corethron pennatum (criophilum)* wurden Netzproben in drei Tiefen genommen (Abb. 4.3). Mit zunehmender Tiefe gewannen die üblicherweise im Wasser vorkommenden Sterole an Bedeutung und das Muster glich sich mehr dem bekannten Bild an. Laborexperimente zeigten, daß 4-Methyl-Sterole nicht vom Zooplankton genutzt werden können, sondern unverändert mit den Faeces ausgeschieden werden (Harvey et al., 1987). Andersen (1996) stellte fest, daß sich auf den organischen Kohlenstoff bezogen die gleichen 4,23,24-Trimethylcholest-22-en-3 β -ol-Konzentrationen in partikulärem Material der Wasseroberfläche und in 6000 m Tiefe fanden; die Konzentration

von 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol dagegen hatte auf 6 % der Oberflächenwerte abgenommen. 4-Methyl-substituierte Sterole waren also stabiler als unsubstituierte Sterole. Der höhere Anteil an Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol, Cholest-5-en-3 β -ol und vor allem Cholesta-5,24-dien-3 β -ol in 50 bis 100 m Tiefe weist darauf hin, daß neben Phytoplanktern auch Zooplankter mit dem Netz gefangen wurden.

In den untersuchten Feldproben von *Corethron* wurden zwar die charakteristischen Sterole der Kulturalgen gefunden, aber die Muster im Feld erwiesen sich als weitaus komplexer (Tab. 5.2 und 5.3). In den Netzfängen im Feld wurden neben *Corethron* auch heterotrophe Organismen und amorphes Material gesammelt. Die beiden Feldproben von *C. pennatum* (*criophilum*) aus dem Süd Shetland Graben und der Bransfieldstraße ähnelten sich stark (Tab. 5.2); in beiden Proben dominierten die *Corethron*-Sterole.

Obwohl in den Netzfängen in der Bransfieldstraße *C. pennatum* (*criophilum*) dominierte (Schenke, in Druck), zeigte das mit einer Durchflußzentrifuge über 150 km gewonnene partikuläre Material ein vollständig anderes Muster mit einem Anteil von fast 40 % 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol. Die typischen *Corethron*-Sterole machten in diesem Material < 1 % aus. Diese Beobachtung legt den Schluß nahe, daß das mit den Netzen beprobte, relativ große Material nur einen Teil der tatsächlich vorhandenen Biomasse ausmacht. Es ist bekannt, daß kleine Plankter, die von Netzen nicht erfaßt werden, außerhalb der Frühjahrsblüten eine wichtige Rolle spielen. Froneman und Pakhomov (1998) zeigten, daß im Herbst in der Nähe von Prince Edward Island (47 °S) rund ein Drittel der Chlorophyll *a*-Konzentration von Picoplankton < 2 μ m stammte, ein weiteres Drittel von der Fraktion zwischen 20 und 2 μ m und nur knapp ein Drittel von Netzplanktern > 20 μ m. Rivkin (1991) machte in McMurdo Sound ähnliche Beobachtungen; von August bis November dominierte Nano- und Picoplankton. Jedoch sollten selbst bei einem Anteil des Netzphytoplanktons von nur 20 % an der Biomasse deutlichere Signale im partikulären Material der Oberfläche zu sehen sein. Es ist deshalb anzunehmen, daß ein eher kleinräumiges Vorkommen der Blüten auf der einen Seite und die großräumige Verteilung partikulären Materials auf der anderen Seite den Unterschied im Sterolmuster zwischen den Netzfängen und dem kontinuierlich gesammelten Material aus der Zentrifuge verursacht hatte.

Quellen der Sterole

6.1.4 Einfluß des vorherrschenden Planktons auf das Sterolmuster

Tabelle 6.1 gibt einen Überblick über bisher untersuchte Diatomeen und ihre Sterole. Während das Muster partikulärer und gelöster Sterole im Wasser relativ konstant ist, zeigen die Phytoplankter unterschiedlichste Anteile der einzelnen Sterole. Über den Beitrag, den heterotrophe Organismen wie Protozoen zum Sterolmuster liefern, ist wenig bekannt. Garrison et al. (1986) fanden in Meereis des Weddellmeeres rund 350 mg C m^{-3} aus Diatomeen; Bakterien, Ciliaten und heterotrophe Flagellaten besaßen etwa 50 mg C m^{-3} . In der Wassersäule unter dem Eis trugen Bakterien nach Ende des Winters zu rund 50 % der heterotrophen Biomasse bei, gefolgt von Nanoflagellaten (25 %) und Dinoflagellaten (20 %) (Mathot et al., 1991). Diese Organismen können also durchaus einen wesentlichen Anteil an der Biomasse darstellen und das Sterolmuster des Wassers beeinflussen.

Garrison et al. (1987) untersuchten in über 70 Proben aus dem Weddellmeer (Ende November) Algengemeinschaften sowohl im als auch unter dem Eis und an der Eiskante und bestimmten die Zellzahlen der einzelnen Arten. Populationen im Eis und auch im Wasser wurden von *Phaeocystis pouchetii* und *Flagilariopsis (Nitzschia) cylindrus* dominiert. Auf Grundlage dieser Studie und Untersuchungen, die die Sterolzusammensetzung verschiedener Phytoplankter und Eisalgen beschreiben (Nichols et al., 1993; Hanke, 1995; diese Arbeit), wurde ein mittleres Phytoplanktonsterolmuster abgeleitet (Abb. 6.3).

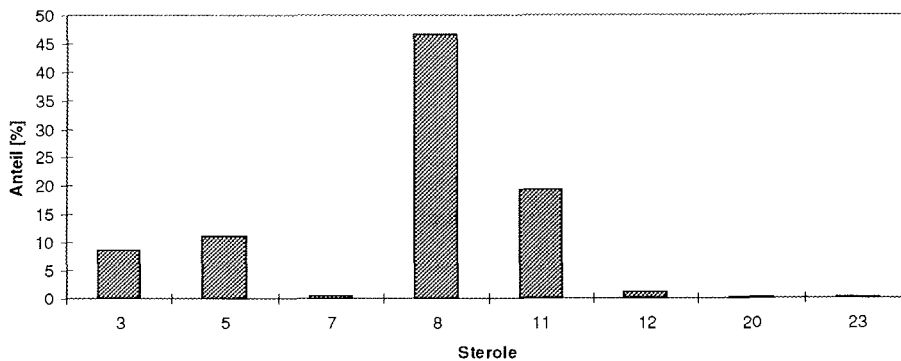


Abb. 6.3 Sterolmuster, abgeschätzt über die Sterolzusammensetzung und Abundanz von Algen in der Wasseroberfläche des Weddellmeeres. Zur Identifizierung der Sterole siehe Tab. 4.1.

Dabei wurden die vorherrschenden Spezies berücksichtigt, die in den Wasserproben in Abundanzen von mindestens 10^4 Zellen/l vorkamen. Unterschiedliche Zellgrößen der einzelnen Arten gingen in die Abschätzung nicht ein. Für Spezies wie *Fragilariopsis (Nitzschia) kerguelensis*, deren Sterolmuster nicht bekannt ist (Tab. 6.1), wurde näherungsweise das Muster der bisher untersuchten *Flagilariopsis sp.* verwendet.

Das so abgeschätzte Muster wies Ähnlichkeiten mit dem tatsächlich im Wasser bestimmten auf (siehe 5.2). Es zeigte sich deutlich, daß die im Oberflächenwasser vorherrschenden Sterole 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol, 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol und wesentliche Anteile Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol aus dem Phytoplankton stammen. *Phaeocystis pouchetii* wurde als wichtige Quelle für 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol, *Flagilariopsis (Nitzschia) cylindrus* für Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol identifiziert. Auch kann das Phytoplankton Cholest-5-en-3 β -ol liefern.

Neben dem Phytoplankton müssen auch andere Quellen berücksichtigt werden. Im Oberflächenwasser des herbstlichen Weddellmeeres wurde ein hoher Anteil Cholest-5-en-3 β -ol gefunden. Unter dem Eis gewinnen heterotrophe Organismen an Bedeutung. Die Anwesenheit von Zooplankton führte zu einer Anreicherung von Cholest-5-en-3 β -ol.

Im Oberflächenwasser wurden Anteile von jeweils über 5 % 24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol und 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol gemessen. Der Vergleich mit dem angenäherten Phytoplanktonsterolmuster (Abb. 6.3) zeigte, daß für diese Sterole weitere Quellen vorgelegen haben müssen. 24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol wies einen starken Gradienten von der Wasseroberfläche in die Tiefe auf; die Quelle dieses Sterols befand sich also in der Oberfläche. Möglicherweise stammt 24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol aus den in der Wasseroberfläche vorkommenden heterotrophen Organismen wie kleinsten Flagellaten. Boutry und Barbier (1980) schlugen eine bakterielle Transformation von C_{28} -Phytosterolen zu C_{26} -Sterolen vor. Einige Studien haben 24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol als Marker für Invertebraten verwendet (Volkman et al., 1981); der antarktische Copepode *Metridia gerlachei* enthielt bis zu 9 % 24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol am Gesamtsterolgehalt (Mühlebach et al., eingereicht). In keiner der bisher untersuchten Diatomeen wurde 24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol als Hauptkomponente gefunden (Tab. 6.1). Nichols et al. (1990) beschrieben dieses Sterol als Nebenkomponente in einer Gemeinschaft von Eisalgen im antarktischen McMurdo Sound. Allein Morris (1984) fand bis zu 32 % 24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol am Gesamtsterolgehalt in einer Diatomeenblüte im schottischen Loch Ewe. Erhöhte Werte

Quellen der Sterole

aufgrund der Umwandlung durch Bakterien schloß er bei diesen Untersuchungen aus, denn bakterielle Fettsäuren wurden nicht nachgewiesen.

Im Herbst fiel unter dem Eis ein im Vergleich mit der eisfreien Oberfläche und dem Frühjahr um den Faktor 1,5 bis 2 erhöhter Anteil an 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol auf. Dieses Sterol ist eines der bedeutenden Sterole in terrestrischen höheren Pflanzen. Wegen der großen Entfernung zwischen bewachsenen Landmassen und dem Weddellmeer ist diese Quelle hier eher unwahrscheinlich, stattdessen ist ein mariner Ursprung anzunehmen. Dachs et al. (1998) zeigten anhand von geeigneten Biomarkern einen Input von Cyanobakterien in sinkenden Partikeln des südwestlichen Mittelmeers. Cyanobakterien enthalten unter anderem 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol und 24-Ethylcholesta-5,22-dien-3 β -ol. In einigen marinen Diatomeen konnte 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol nachgewiesen werden (Barrett et al., 1995). Marty et al. (1996) beobachteten in einem Laborversuch den mikrobiellen Abbau von städtischem Abwasser und stellten eine Zunahme von 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol fest. Diese brachten sie mit Ciliaten, die sich in der Mikroorganismengemeinschaft entwickelten und beträchtliche Mengen an diesem Sterol enthielten, in Verbindung. Auch unter dem Eis können heterotrophe Protozoen als Sekundärproduzenten für den erhöhten Anteil an 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol verantwortlich sein.

Tab. 6.1 Vorkommen von Sterolen in Diatomeen und Haptophyten

3	Cholesta-5,22-dien-3 β -ol	12	24-Methylcholest-5-en-3 β -ol
5	Cholest-5-en-3 β -ol	15	24-Ethylcholesta-5,22 <i>E</i> -dien-3 β -ol
7	Cholesta-5,24-dien-3 β -ol	20	24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol
8	24-Methylcholesta-5,22 <i>E</i> -dien-3 β -ol	21	24-Ethylcholesta-5,24(28) <i>E</i> -dien-3 β -ol
11	24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	23	24-Ethylcholesta-5,24(28) <i>Z</i> -dien-3 β -ol

Anteil der Sterole (%) am Gesamtsterolgehalt

	Sterol									
	3	5	7	8	11	12	15	20	21	23
Diatomeen, zentrische										
<i>Chaetoceros neogracile</i> ^a		20			70					10
<i>Chaetoceros</i> sp. ^b		25			70					5
<i>C. gracile</i> (ARC-11) ^g		49			6				33	3
<i>C. muelleri</i> (CHGRA) ^g		48	9						41	1
<i>C. simplex</i> (Chaet-G) ^g		40	1		24	1			31	1
<i>C. calcitrans</i> (Chaet-cal) ^g		39	3		56					
<i>C. calcitrans</i> (DIA-1) ^l		83			4				13	
<i>Thalassiosira antarctica</i> ^a					55	30				
<i>T. tumida</i> ^a					90					10
<i>T. rotula</i> ^c					51	33		11		
<i>T. stellaris</i> ^c					70	16				6,5
<i>T. pseudonana</i> (CS-20C) ⁱ		0,2			86,1	3,5		0,5	5,9	2,8
<i>T. pseudonana</i> (DIA-9) ^l	2	35		8	31	6		9	9	
<i>T. oceanica</i> ^l		1,0			99	tr			tr	
<i>T. eccentrica</i> ⁱ		2,1			76,4	7,6		1,0	8,3	2,6
<i>T. fluviatilis</i> ^a		25			58	6		11		
<i>Skeletonema costatum</i> ^j			25		40	17		17		
<i>S. costatum</i> (DIA-10) ^l	18	18		18	17		20	6	3	
<i>S. sp.</i> (CS-252) ^c		34	3		40	14		3	4	3
<i>Porosira pseudodenticulata</i> ^a		5			95					
<i>P. pseudodenticulata</i> ^d					90					
<i>Rhizosolenia setigera</i> (CS-62) ^c			94							
<i>Coscinodiscus</i> sp. (CS-151) ^c				4	43	44			5	
<i>Stellarima microtrias</i> ^a		11	9		58	22				
<i>Proboscia inermis</i> ^a		38	17		45					
<i>Biddulphia sinensis</i> ^k	75			11	3					

Quellen der Sterole

Fortsetzung Tab. 6.1

	Sterol									
	3	5	7	8	11	12	15	20	21	23
Diatomeen, pennate										
<i>Nitzschia lecointei</i> ^b					90					8
<i>N. closterium</i> ^c			100							
<i>N. stellata</i> ^d				90						
<i>N. frustulum</i> ⁿ		42		54						
<i>N. longissima</i> ⁿ		89				5			6	
<i>N. ovalis</i> ⁿ	33	11		54					2	
<i>Flagilariopsis (Nitzschia) cylindrus</i> ^e	66	34								
<i>F. (Nitzschia) linearis</i> ^a	80	20								
<i>Fragilariopsis sublinearis</i> ^b	85	15								
<i>Entomoneis kufferathii</i> ^b		14					78	8		
<i>E. (Amphiprora) kufferathii</i> ^d								80		
<i>E. (Amphiprora) hyalina</i> ^c							34	60		
<i>Haslea ostrearia (CS-250/2)</i> ^c								95		5
<i>H. ostrearia (DIA-5)</i> ^l	3	8			3	2	3	1	78	
<i>Phaeodactylum tricornutum</i> ^j				91		3,6				
<i>P. tricornutum</i> ^m		5		89				4		3
<i>Stauroneis amphioxys</i> ^h				79						
Haptophyten										
<i>Phaeocystis globosa</i> ^a				95						
<i>P. pouchetii</i> ^f				93						

^a Hanke (1995)

^b Mühlebach, diese Arbeit

^c Barrett et al. (1995)

^d Nichols et al. (1993)

^e Nichols et al. (1986)

^f Nichols et al. (1991)

^g Tsitsa-Tzardis et al. (1993)

^h Gillan et al. (1981)

ⁱ Volkman und Hallegraeff (1988)

^j Ballantine et al. (1979)

^k Volkman et al. (1980)

^l Veron et al. (1998)

^m Veron et al. (1996)

ⁿ Volkman (1986)

6.2 Sterole im Oberflächenwasser

6.2.1 Nur wenige Sterole dominieren

Seewasser enthält entsprechend seiner Herkunft unterschiedliche Sterolkonzentrationen. Saliot und Barbier (1973) fanden im Mai im offenen Wasser vor Westafrika, einem Auftriebsgebiet, Gesamtsterolkonzentrationen von 5 bis 9 $\mu\text{g/l}$ in 50 m Tiefe. Diese Werte sind rund 500 mal höher als die des herbstlichen Weddellmeeres. In der Adria beschrieben Laureillard und Saliot (1993) ebenfalls im Mai 77 bis 497 ng/l partikuläre Sterole und 432 ng/l gelöste Sterole. Gagosian und Nigrelli (1979) ermittelten in der Oberfläche des oligotrophen Sargassomeers im Februar Gesamtkonzentrationen von rund 150 ng/l und im September maximal 200 ng/l . Auch das Weddellmeer ist ein oligotropher Ozean (Buma, 1992). Im Oberflächenwasser des herbstlichen Weddellmeeres wurden Konzentrationen gemessen, die um den Faktor 1,5 bis 2 unter denen des herbstlichen Sargassomeeres lagen. Im Weddellmeer wurde die im Durchschnitt relativ niedrige Photosyntheseleistung durch die Eisdecke im Herbst weiter eingeschränkt. Entsprechend nahm die Neubildung von Sterolen ab. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen stand die Beobachtung, daß im Schelfbereich vor Kapp Norvegia, dem Teil des Schnittes, der zuletzt zugefroren war, die höchsten Konzentrationen gelöster Sterole bestimmt wurden.

Knapp 30 verschiedene Sterole wurden im Oberflächenwasser des Weddellmeeres nach ihrer Derivatisierung zu TMS-Ethern nachgewiesen (Tab. 5.4 und 5.5). Δ^5 -ungesättigte 4-Desmethyl-Sterole wurden über die starken Fragmente m/z 129 und m/z $[\text{M}-129]^+$ sicher bestimmt. m/z $[\text{M}-129]^+$ konnte dabei, wie für Cholest-5-en-3 β -ol (RI 1,002) beobachtet, sogar Basispeak sein. Beim Verlust der Seitenkette (SK) und der Derivatisierungsgruppe trat in den Δ^5 - und $\Delta^{5,22}$ -ungesättigten TMS-Sterolen das Fragment m/z 255 $[\text{M}-\text{SK}-90]^+$ in Intensitäten von 15 % bzw. 25 - 50 % auf. Das Fragment m/z 345 $[\text{M}-\text{SK}]^+$ wurde bei Δ^{22} -Sterolen mit gesättigter Ringstruktur beobachtet. Cholest-22*E*-en-3 β -ol (RI 0,985), 24-Methylcholest-22*E*-en-3 β -ol (RI 1,029) und 23,24-Dimethylcholest-22*E*-en-3 β -ol (RI 1,063) enthielten m/z 345 in Intensitäten zwischen 40 und 50 %, daneben die um 14 (CH_2) bzw. 29 (2 CH_2 + H) Masseneinheiten schwereren Fragmente m/z 359 (10 - 30 %) und m/z 374 (30 - 65 %). Auch das gaschromatographische Verhalten stützte die Identifizierung der $\Delta^{5,22}$ -, Δ^{22} - und Δ^5 -Sterole. Bei den $\Delta^{5,22}$ - und Δ^{22} -Sterolen mit gleicher Seitenkette betrug die

Differenz der Retentionsindizes stets 0,006. Die Retentionsindizes der $\Delta^{5,22}$ - und Δ^5 -Sterole unterschieden sich um rund 0,027.

Die Δ^7 -Sterole 5 α -Cholest-7-en-3 β -ol (RI 1,030), 24-Methyl-5 α -cholest-7-en-3 β -ol (RI 1,083) und 24-Ethyl-5 α -cholest-7-en-3 β -ol (RI 1,127) konnten über ihre starken Molekülionen (M^+ 458, 472 bzw. 486, Basispeak, TMS-Ether) identifiziert werden. Die Intensität von m/z 255 lag zwischen 40 und 60 %. Der Verlust der Seitenkette und C-16, C-17 sowie der Derivatisierungsgruppe TMSiOH ergab ein deutliches Signal bei m/z 229 (20 %). m/z 129 und m/z $[M-129]^+$ entstanden nicht. Einen wichtigen Hinweis auf die Identität der Δ^7 -Sterole lieferte das gaschromatographische Verhalten, das trotz ähnlicher Massenspektren die Unterscheidung von Δ^8 -Sterolen erlaubte. Während Δ^8 -Sterole ähnliche Retentionszeiten wie Δ^5 -Sterole aufweisen (Goad und Akihisa, 1997), betrug die Differenz der Retentionsindizes der Δ^5 - und Δ^7 -Sterole mit gleicher Seitenkette stets 0,03.

Die Stanole 5 α -Cholestan-3 β -ol (RI 1,007), 23,24-Dimethyl-5 α -cholestan-3 β -ol (RI 1,095) und 24-Ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol (RI 1,099) eluierten unmittelbar nach ihren Δ^5 -Analoga. Trotzdem waren die Stanole von den Stenolen aufgrund der Massendifferenz von 2 Masseneinheiten durch die Spektren gut zu unterscheiden. Die Stanole wurden über ihren Basispeak m/z 215 sicher identifiziert.

Die 5,24(28)-ungesättigten und C-24 alkylierten Sterole 24-Ethylcholesta-5,22E/Z-dien-3 β -ol (RI 1,098 und 1,105) und 24-Propylcholesta-5,22E/Z-dien-3 β -ol (RI 1,116 und 1,130) wiesen alle gemäß der McLafferty-Abspaltung ein intensives m/z 386 (60 - 100 %) und ein ausgeprägtes Fragment m/z 296 $[386-90]^+$ auf. Diese Fragmente gaben neben dem Vorkommen in einer marinen *Chrysophyceae* (Rohmer et al., 1980) den Hinweis auf die Identität der C₃₀-Sterole als 24-n-Propylcholesta-5,24(28)E/Z-dien-3 β -ol.

In geringen Konzentrationen wurde ein Sterol mit dem Retentionsindex RI 1,078 und M^+ 486 (TMS-Ether), d.h. mit 29 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung, gefunden. Basispeak war das Fragment $[M-90]^+$. Bei alleiniger Betrachtung der Elutionsreihenfolge und des Molekulargewichtes kämen die Sterole 24-Ethylcholest-22E-en-3 β -ol oder auch 23,24-Dimethylcholest-5-en-3 β -ol in Frage (Volkman, 1986). Diese Verbindungen können jedoch ausgeschlossen werden, denn die für das gesättigte Grundgerüst und Δ^{22} typischen Fragmente m/z 345, m/z 359 und m/z 374 waren nicht vorhanden. Da das Fragment m/z 129 nicht beobachtet wurde, handelt es sich um kein Δ^5 -4-Desmethylsterol. Die Position Δ^7 wurde ausgeschlossen, weil sich kein ausgeprägtes Molekülion zeigte. Auch enthielt das Spektrum weder die für Δ^7 typischen Fragmente m/z 213 und m/z 229 noch m/z 227 und m/z 243 für

4-methylsubstituierte Δ^7 -Sterole. Das Fragment m/z 283 deutet auf ein 4,4-methylsubstituiertes Sterol, die Doppelbindung ist im Ringskelett lokalisiert.

Das C₃₀-4-Methyl-Sterol mit dem Retentionsindex 1,134 wird als 4-methylsubstituiertes Δ^7 -Sterol identifiziert. M⁺ ist Basispeak, die Fragmente m/z 269 [M-SK-90], m/z 243 und m/z 227 deuten auf die Methylgruppe am C-4. Von Hallegraeff et al. (1991) wurde in dem Dinoflagellaten *Gymnodinium catenatum* neben anderen 4-methylierten Sterolen 4 α ,23,24-Trimethylcholest-7-en-3 β -ol in Anteilen von etwa 20 % am Sterolgehalt gefunden. Dieses Sterol zeigte ein Spektrum, dessen Fragmente den hier beschriebenen Fragmenten entsprachen. Gegen diesen Vorschlag spricht, daß zwischen den Retentionsindizes von 24-Methyl-5 α -cholest-22E-en-3 β -ol und dem Δ^7 -ungesättigten 24-Methyl-5 α -cholest-7-en-3 β -ol ein größerer Unterschied (0,05) besteht als zwischen 4 α ,23,24-Trimethyl-5 α -cholest-22E-dien-3 β -ol und dem unbekanntem C₃₀-4-Methyl-Sterol (0,02).

Trotz dieser Vielfalt an Sterolen im Oberflächenwasser trugen im Mittel nur die sechs Sterole 24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol, Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol, Cholest-5-en-3 β -ol, 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol, 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol und 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol, zwar in unterschiedlichen Anteilen, aber mit zusammen über 75 %, zur Summe der gelösten bzw. partikulären Sterole bei. Selbst über die Jahreszeiten und in unterschiedlicher Entfernung zur Küste zeigten sich keine gravierenden Unterschiede (Tab. 6.2).

Tab. 6.2 Mittlerer Anteil der sechs Hauptsterole am Gesamtsterolgehalt [%] in Oberflächenwasser.

	Weddellmeer, Herbst (eisbedeckt)	0°-Meridian ^a , Herbst (eisfrei)	Weddellmeer, Frühjahr ^b (eisfrei)
gelöste Sterole	92 ± 23 (n = 5)	86 ± 23 (n = 6)	75 ± 41 (n = 7)
partikuläre Sterole	77 ± 20 (n = 5)	93 ± 20 (n = 3)	90 ± 42 (n = 5)

^a 57° S bis 62° S

^b Hanke (1995)

Schelf- und Hangbereiche wurden nicht berücksichtigt

Die Konzentrationsdaten der Wasseroberfläche wurden einer Clusteranalyse unterworfen. Dabei waren sich gelöste Sterole ähnlicher als partikuläre. Dies ist darin begründet, daß partikuläre Sterole eher die Quelle und die Vielfalt mariner Organismen widerspiegeln als gelöste Sterole, deren Muster von heterotrophen Organismen überformt wurde. Die sechs in Seewasser hauptsächlich vorkommenden Sterole zeigten im Vergleich mit den anderen nachgewiesenen Sterolen einen relativ engen Zusammenhang. Eine

Gemeinsamkeit in den Quellen ist daher wahrscheinlich. Innerhalb dieser Sterole nahmen Cholest-5-en-3 β -ol und 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol eine Sonderstellung ein. Cholest-5-en-3 β -ol setzte sich von den anderen Sterolen als typisches Zoosterol ab. 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol zeigte ebenfalls Hinweise auf andere Quellen als die der typischen Phytosterole. Die Clusterung zeigte sowohl bei den gelösten als auch bei den partikulären Sterolen einen engen Zusammenhang zwischen 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol und 24-Norcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol. Während 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol ein wichtiges Diatomeensterol darstellt, ist für 24-Norcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol keine wesentliche Quelle unter den Diatomeen bekannt (Tab. 6.1). Als Quelle für dieses C₂₆-Sterol werden deshalb eng mit Diatomeen vergesellschaftete heterotrophe Organismen vorgeschlagen. Die statistische Betrachtung stützt somit Ergebnisse, die sich aus der Betrachtung der Sterolquellen ergeben (siehe 6.1).

Als biologische Bezugsgrößen wurden der Chlorophyllgehalt (Chl *a*), ein Parameter, der zur Beschreibung der Phytoplanktonbiomasse verwendet wird, und der Gehalt an partikulärem organischen Kohlenstoff (POC) im Oberflächenwasser des Weddellmeeres bestimmt (siehe Anhang A3). Zwischen Chl *a* und den typischen Phytosterolen 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol wurde kein Zusammenhang festgestellt (Abb. 5.9a-c), obgleich sowohl Chl *a* als auch Phytosterole von den Phytoplanktern produziert werden. POC korrelierte weder mit Chl *a* noch mit den Konzentrationen von gelösten bzw. partikulären Sterolen. Der Parameter POC sagt wenig über das Alter und den Zustand der untersuchten Partikel aus. Der fehlende Zusammenhang mit Chl *a* ließ darauf schließen, daß die hier gefundenen Partikel nicht in erster Linie aus lebenden Algenzellen bestanden, sondern aus bereits abgestorbenem, von heterotrophen Organismen degradiertem und modifiziertem Material. Der fehlende Zusammenhang mit dem Zoosterol Cholest-5-en-3 β -ol schloß einen alleinigen Ursprung aus Zooplankton aus. POC zeigte an allen Stationen ähnliche Konzentrationen; zwei Stationen bildeten mit Werten über 70 $\mu\text{g/l}$ Ausnahmen. Die Sterolkonzentrationen jedoch waren dort nicht erhöht. Erhöhte POC-Werte traten nicht bevorzugt in den biologisch aktiven Schelfgebieten auf. Organisches Material, das keine Sterole enthält, wie z.B. Bruchstücke von Chitinpanzern des Zooplanktons, kann diese lokal erhöhten POC-Konzentrationen verursacht haben.

Gelöstes 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol wies keinen, partikuläres nur einen sehr schwachen Zusammenhang mit Chl *a* aus. Die fehlende Korrelation deutet auf unterschiedliche Stabilität von Chl *a* und Sterolen. Chl *a*-Messungen erfassen die lebenden Phytoplanktonzellen.

Stirbt die Zelle ab, löst sie sich allmählich auf und ihre Inhaltsstoffe gelangen in das umgebende Wasser. Während Chl *a* schnell abgebaut wird, sind Sterole stabiler und können in gelöster Form nachgewiesen werden, selbst wenn die Chl *a* Werte bereits stark abgenommen haben. Regionale Unterschiede bezüglich des Zusammenhangs wurden nicht beobachtet (Tab. 6.3). Zeigten sich im Schelf- und Hangbereich vor Kapp Norvegia zwar höhere Phytosterolkonzentrationen als im nicht küstenbeeinflussten Bereich, so wurden doch keine entsprechend erhöhten Chl *a*-Werte gefunden. Obwohl als letzter Teil des Schnittes zugefroren, lag auch vor Kapp Norvegia kein ganz frisches Material vor.

Tab. 6.3 Verhältnis der Phytosterole 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol zu Chlorophyll *a* im Oberflächenwasser des Weddellmeeres.

Region	Station	Chl <i>a</i> [$\mu\text{g/l}$]	Sterole, gelöst		Sterole, partikulär	
			Sterol (8) [ng/l] / Chl-a [$\mu\text{g/l}$]	Sterol (11) [ng/l] / Chl-a [$\mu\text{g/l}$]	Sterol (8) [ng/l] / Chl-a [$\mu\text{g/l}$]	Sterol (11) [ng/l] / Chl-a [$\mu\text{g/l}$]
A	69	0,09	77	32	43	17
	71	0,12	83	15	200	49
	75	0,15	73	15	n.a.	n.a.
B	79	0,14	54	3,3	147	26
	83	0,15	16	5,5	107	62
	86	0,16	23	3,8	52	20
	90	0,12	46	7,9	167	54
	94	0,08	68	16	238	103
C	99	0,18	24	4,5	139	39
	102	0,13	9,2	2,2	92	15
	103	0,13	29	8,5	n.a.	n.a.
Mittelwert		x	46	10	132	43
Standardabw.		s	27	8,8	65	28

A	Schelf- und Hangregion vor Kapp Norvegia	(8)	24-Methylcholesta-5,22 <i>E</i> -dien-3 β -ol
B	Weddellmeer	(11)	24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol
C	Schelf- und Hangregion an der Antarktischen Halbinsel	n.a.	nicht analysiert

Möglicherweise spielen die Wachstumsbedingungen der Phytoplankter eine Rolle. Napolitano (1994) zeigte, daß die Sterolkonzentrationen in den Grünalgen *Cladophora sp.* und *Spirogyra sp.* bei unterschiedlicher Lichteinstrahlung konstant blieben, die Konzentrationen an Chl *a* sich jedoch je nach Lichtbedingungen stark änderten. Selbst in lebenden Algen muß also nicht zwangsläufig ein direkter Zusammenhang zwischen Chl *a* und Sterolen bestehen.

Die in dieser Studie gemachten Beobachtungen decken sich mit denen von Barbier et al. (1981), die zwischen dem Gesamtsterolgehalt und Chl *a* keine statistische Beziehung fanden. Laureillard und Salot (1993) stellten in Seewasser ebenfalls keine Korrelation

zwischen Fucoxanthin, einem Karotenoid, das vor allem aus Diatomeen stammt, und den Phytosterolen 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol fest.

Das eisfreie Oberflächenwasser des Weddellmeeres unterschied sich vom eisbedeckten nicht nur durch höhere Sterolkonzentrationen, sondern auch in seinem Muster und dem Verhältnis von gelösten zu partikulären Sterolen (Abb. 5.10a und 5.10b). Gemäß den Erwartungen wurden unter dem Eis geringere Anteile der Phytosterole 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol gefunden, was auf das unter dem Eis verringerte Phytoplanktonwachstum zurückzuführen ist. Das partikuläre Material aus der eisbedeckten Oberfläche zeigte ein geringeres Verhältnis von Chl *a* zu POC als Material aus eisfreiem Wasser. Der Anteil lebender Phytoplankter an den Partikeln hat unter dem Eis folglich abgenommen.

Höhere Konzentrationen partikulärer als gelöster Sterole im eisbedeckten Oberflächenwasser überraschten. Aufgrund des reduzierten Phytoplanktonwachstums war eine verminderte Partikelproduktion erwartet worden. Algenzellen werden, wenn sie gefressen werden, mechanisch zerkleinert. Sterole gelangen auf diese Weise ins Wasser. Auch die Beobachtungen von Garrison et al. (1983) lassen eine Verminderung der Partikeldichte während der Eisbildung erwarten. Sie beschrieben, daß während des Frierens von turbulent gemischtem Wasser Partikel im Eis „gefangen“ und dort angereichert werden. Auch wird den Algenzellen eine Rolle als Kristallisationskeime zugeschrieben. Garrison et al. (1986) fanden im Weddellmeer im Spätsommer um bis zu 50fach höhere Chl *a*-Konzentrationen im Eis als im Oberflächenwasser. Möglicherweise können sich die erhöhten Konzentrationen partikulärer Sterole durch den Einfluß heterotropher Organismen und ihrer Ausscheidungsprodukte oder durch während der Beweidung aus dem Meereis freigesetzte Eisalgen erklären.

Im Vergleich mit dem eisbedeckten Weddellmeer fanden sich im Frühjahr zur Hauptproduktionszeit deutlich höhere Sterolkonzentrationen in der Wasseroberfläche (Hanke, 1995). Das Verhältnis von Cholest-5-en-3 β -ol zu dem Phytosterol 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol hat sich sowohl bei den gelösten als auch bei den partikulären Sterolen im Frühjahr weiter zugunsten der Phytosterole verschoben. Der Einfluß der Phytoplanktonblüten wird deutlich. Diese sind lokal begrenzt, was die im Vergleich zum Herbst höhere Standardabweichungen von den mittleren Konzentrationen erklärt. Ursache für das „fleckige“ Auftreten von Massenvorkommen ist das ungleichmäßige Aufbrechen der Eisfläche im Frühjahr. Durch die Schichtung von weniger dichtem Schmelzwasser auf dichterem

Meerwasser entstehen Bereiche geringer vertikaler Durchmischung und erhöhter Stabilität der Wassersäule, wo verstärkt Phytoplanktonwachstum stattfinden kann (Buma, 1992; Dower et al., 1996).

6.2.2 Phytoplankton sukzessionen beeinflussen das Sterolmuster im Wasser

Während unter dem Eis relativ hohe Anteile an Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol und Cholest-5-en-3 β -ol gefunden worden waren (Abb. 5.10a), herrschte im offenen Wasser 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol vor (Abb. 5.10b). Hier wird der Einfluß des Phytoplanktons auf das Sterolmuster deutlich. Während des Frühjahrs zur Zeit der Diatomeenblüten kann dieses Sterol aus Kieselalgen stammen. In frühen Arbeiten wurde es sogar als Diatomeenmarker angesehen (Patterson, 1987). Im Frühjahr wurde daneben 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol in hohen Konzentrationen nachgewiesen (Hanke, 1995). Auch tauchten stellenweise beträchtliche Mengen an 24-Ethylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol auf. Diese Sterole stammen wahrscheinlich ebenfalls aus Kieselalgen. 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol ist in vielen Diatomeen der Gattung *Thalassiosira* dominant und kommt in fast allen bisher untersuchten zentrischen Diatomeen vor (Tab. 6.1; Volkman and Hallegraeff, 1988; Barrett et al., 1995). Hanke (1995) beschrieb 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol als wichtigstes Sterol in den antarktischen Phytoplanktern *Chaetoceros neogracile*, *Stellarima microtrias*, *Thalassiosira tumida*, *Thalassiosira antarctica* und *Proboscia inermis*. Kleine Mengen an 24-Ethylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol wurden in acht von 14 untersuchten Diatomeen gefunden (Barrett et al., 1995).

24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol und 24-Ethylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol waren im Herbst im Vergleich mit der Frühjahrssituation zurückgegangen, das Verhältnis von 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol zu 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol gestiegen. Eine Sukzession in der Phytoplanktongemeinschaft könnte diesen Unterschied verursacht haben. Nöthig (1988) zeigte, daß im südöstlichen Weddellmeer im zeitigen Frühjahr die Diatomeen *Chaetoceros* und *Thalassiosira* vorherrschten. Beim Übergang vom späten Frühjahr zum Sommer gewann die Haptophyceae *Phaeocystis* an Bedeutung. Auch Gleitz et al. (1996) stellten fest, daß die Phytoplanktongemeinschaft des offenen Weddellmeeres im späten Januar von *Phaeocystis* dominiert wurde. 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol ist das wichtigste Sterol in den meisten bisher untersuchten Haptophyten (Barrett et al., 1995; Conte

et al., 1994); sein Anteil lag in drei Stämmen von *Phaeocystis pouchetii* zwischen 93 und 100 % (Nichols et al., 1991).

In gemäßigten Breiten werden im Spätsommer häufig Dinoflagellatenblüten beobachtet. Dinoflagellaten kommen auch in polaren Gebieten vor, sind dort aber nicht so konkurrenzstark wie Diatomeen (Taylor und Pollinger, 1987). In Dinoflagellaten wurden unter anderem die Sterole 4,23,24-Trimethylcholest-22E-en-3 β -ol, 23,24-Dimethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol, 4,24-Dimethylcholest-22E-en-3 β -ol und 4,24-Dimethylcholestan-3 β -ol nachgewiesen (Withers, 1983). In allen hier untersuchten Proben waren diese Verbindungen nur als Nebenkomponenten zu finden. Die ermittelten Sterolmuster ließen nicht auf ein vermehrtes Vorkommen von Dinoflagellaten im herbstlichen Weddellmeer schließen.

Ähnliche Ergebnisse wie im Weddellmeer wurden in einem kleinen Becken an der ostkanadischen Küste bei Nova Scotia beobachtet. Mayzaud et al. (1989) vermuteten einen Zusammenhang zwischen der Änderung des Sterolmusters in partikulärem Material und den Organismen, die während des mehrmonatigen Untersuchungszeitraumes auftraten und wieder verschwanden.

Bisherige Untersuchungen geben nur wenige Hinweise darauf, daß Phytoplankter ihre Sterolzusammensetzung je nach den herrschenden Wachstumsbedingungen ändern. Gillan et al. (1981) fanden trotz verschiedener Hälterungstemperaturen keinen Einfluß auf das Sterolmuster von *Stauroneis amphioxys*, einer antarktischen Eisalge. Brown et al. (1996) änderten in einem Experiment mit *Thalassiosira pseudonana* die Lichtverhältnisse, stellten aber keine signifikanten Unterschiede im Sterolgehalt dieser marinen Kieselalge fest. Lehmal et al. (1998) konnten in den antarktischen Diatomeen *Entomoneis kufferathii* und *Chaetoceros sp.* keinen Zusammenhang zwischen der Hälterungstemperatur und dem Anteil der Sterole am Lipidgehalt nachweisen. Deshalb ist anzunehmen, daß die im Wasser beobachteten Änderungen des Sterolmusters auf der im Verlauf des Jahres wechselnden Organismenzusammensetzung beruhen und nicht auf einer Änderung der Sterolzusammensetzung einzelner Arten.

6.2.3 Eingeschränkte Eignung als Biomarker

Sterolmuster geben Hinweise auf die Quellen organischer Substanz im Ozean. Über das Muster kann abgeleitet werden, ob organisches Material eher terrestrischen oder marinen Ursprungs ist. Dabei wird das Verhältnis der drei Sterole 24-Methylcholest-5-en-3 β -ol, 24-Ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol und 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol zueinander betrachtet, das

für Landpflanzen charakteristische Werte aufweist, die sich vom marinen Milieu unterscheiden (Laureillard et al., 1993; Berdie et al., 1995). Über die Anteile an 5β -Cholestan- 3β -ol („Coprostanol“), einem Sterol, das unter dem Einfluß von Darmbakterien entsteht, kann Fäkaleintrag durch z.B. große marine Säuger abgeschätzt werden (Venkatesan und Santiago, 1989).

In der vorliegenden Studie läßt das Muster Rückschlüsse bezüglich eines Eintrags aus Phytoplankton und Zooplankton zu. Ein weitergehender Schluß von dem im Wasser gefundenen Sterolmuster auf einzelne Phyto- und Zooplankton-Arten ist sehr schwierig, denn Sterole sind nicht ausreichend spezifisch. Cholest-5-en- 3β -ol, das typische Sterol aller Vertebraten und Hauptsterol der Crustaceen (Goad, 1978), wird auch in Diatomeen nachgewiesen (Barrett et al., 1995). 4,23,24-Trimethylcholest-22E-dien- 3β -ol kommt nicht nur in Dinoflagellaten vor, sondern wurde neben anderen 4-Methylsterolen auch in einer marinen Diatomee entdeckt (Volkman et al., 1993). C_{29} -Sterole können durchaus marinen Quellen entstammen und nicht nur terrestrischen wie lange angenommen (Volkman, 1986). In der Natur herrschen im Gegensatz zu Laborkulturen einzelner Phytoplankter meist Mischpopulationen vor. Sind die Bedingungen, unter denen die Laborversuche ablaufen, exakt definiert, so ist über die Vorgeschichte natürlicher Proben nur wenig bekannt. In natürlichen Proben wird bei der Filtration neben lebenden Zellen auch totes Material unterschiedlichsten Alters und vielfältiger Herkunft analysiert. Auf groben Skalen sind Sterole gute Marker. Eine eindeutige Korrelation des Sterolmusters mit den vorherrschenden Organismen wird jedoch nur in sehr frischem, noch nicht degradierten Material aus Massenvorkommen erwartet. In dieser Studie zeigte partikuläres Material, das während der Blüten von *Corethron* mit Netzen gesammelt worden war, ein Sterolmuster, das dem von *Corethron*-Laborkulturen stark ähnelte.

Weitere Hinweise auf mögliche Quellen kann die Bestimmung der Konfiguration der Alkylgruppe am C-24 geben. Dazu liegen allerdings nur wenige Untersuchungen vor. Vaskuläre Pflanzen synthetisieren 24α C_{29} -Sterole. Verschiedene Algengruppen produzieren entweder 24α - oder 24β -Sterole, aber sehr selten beide zusammen. So besitzen Diatomeen 24α C-24 alkylierte Sterole, während Grünalgen und Dinoflagellaten die 24β -Konfiguration synthetisieren (Volkman, 1986; Gladu et al., 1991; Volkman et al., 1993). Bei gesättigter Seitenkette entspricht 24α der 24R Konfiguration, bei einer Doppelbindung an C-22 wegen der anderen Prioritäten in der Nomenklatur 24S. Aufgrund der aufwendigen Bestimmung der Stereochemie an C-24 (Maxwell et al., 1980) können große Probenserien wie sie hier vorlagen nicht bearbeitet werden.

Daneben können Isotopenmessungen an Sterolen zur Charakterisierung der Quelle dienen. Je nach Stoffwechsellyp der Pflanzen (C_3 , C_4 oder CAM, crassulacean acid metabolism) enthalten diese unterschiedliche Verhältnisse der stabilen Kohlenstoffisotope ^{12}C und ^{13}C . Über die Nahrungskette hinweg wird eine Anreicherung des schwereren Isotops beobachtet (De Niro und Epstein, 1978). Michener und Schell (1994) beschreiben eine Anreicherung (0,5 bis 1,0 ‰) in Tieren im Vergleich zu ihrer Nahrung. Mehrere mögliche Prozesse wie der bevorzugte Verlust von $^{12}CO_2$ über die Atmung, die bevorzugte Aufnahme von ^{13}C -Verbindungen während der Verdauung oder eine stoffwechselbedingte Fraktionierung beim Aufbau verschiedener Gewebetypen können zur Veränderung der Isotopenverhältnisse beitragen. Die Isotopenverteilung könnte Hinweise geben, ob Cholest-5-en-3 β -ol aus Phytoplankton stammt oder *de novo* von Tieren gebildet wurde, ob C_{29} -Sterole wie 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol terrestrischen oder marinen Ursprungs sind.

6.3 Sterole in der Tiefsee

6.3.1 Zwei unterschiedliche Verteilungstypen

Während Cholest-5-en-3 β -ol im Weddellmeer eine relativ gleichförmige Verteilung zeigte, wiesen die anderen Sterole große Konzentrationsunterschiede zwischen Oberflächenwasser und Tiefsee auf. Diese beiden unterschiedlichen Verteilungstypen werden von den jeweiligen Quellen bestimmt. Die Bildung von Phytosterolen ist auf die obersten, lichtdurchfluteten Meter der Wassersäule begrenzt. Zoosterole können überall dort freigesetzt werden, wo sich Zooplankton und seine Ausscheidungsprodukte finden.

Wie in Abb. 5.12a bis 5.12c dargestellt, erstreckte sich von Kapp Norvegia aus ein „Band“ erhöhter Konzentration gelöster Sterole in die Tiefe. Diese erhöhten Konzentrationen könnten ihren Ursprung in einer gemeinsamen Quelle weiter im Nordosten des Weddellmeeres haben. Da die Strömungsgeschwindigkeiten im zentralen Becken des Weddellmeeres geringer als in der Nähe der starken Küstenströme sind (Fahrbach et al., 1995b), dauert der horizontale Transport im zentralen Becken länger als in den Außenbereichen. Partikel mit ähnlichen Sinkgeschwindigkeiten tauchten im Inneren des Weddellwirbels in größeren Tiefen als in Küstennähe auf; in der Tat spiegelte die Verteilung der gelösten Sterole dieses Bild wider. Werden die Bereiche erhöhter Cholest-5-en-3 β -ol-Konzentrationen in mittleren Tiefen (1500 m) betrachtet, läßt sich eine grobe Abschätzung der Sinkgeschwindigkeit von Partikeln geben. Aus mittleren Strömungsgeschwindigkeiten von 0,2 cm s⁻¹ bis 2 cm s⁻¹ für den advektiven Transport (Fahrbach et al., 1995b) über 300 km, der Entfernung von Station 79 zum Schelfbereich, ergeben sich Sinkgeschwindigkeiten von 1 bis 10 m d⁻¹. 10 m d⁻¹ liegt im unteren Bereich der Werte, die von Diercks und Asper (1997) aus Experimenten mit Sedimentfallen errechnet wurden. Die niedrigen Sinkgeschwindigkeiten lassen auf kleine Partikel als Quelle der gelösten Sterole schließen. Geringe Sinkgeschwindigkeiten setzen gegenüber Abbauprozessen stabile Partikel voraus, die trotz des langen Transportes auch in der Tiefe noch Sterole freisetzen können. Es ist möglich, daß die Art der „Verpackung“ in der Mikroumgebung der Partikel zu einer starken Verlangsamung des mikrobiellen Abbaus führt (Rieley et al., 1997).

Partikuläre Sterole wiesen mit zunehmender Tiefe einen steileren Konzentrationsgradienten als gelöste Sterole auf (Tab. 5.7a und 5.7b). Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen. Beim Aufbau biologischen Materials in der Wasseroberfläche entstehen Sterole.

Erst durch die mechanische Zerkleinerung organischen Materials während des Freßvorganges der Zooplankter (Sloppy Feeding) und beim Zerfall des Materials gelangen Sterole in das Wasser und werden als gelöste Komponenten nachgewiesen. Das Verhältnis von partikulären zu gelösten Sterolen verschiebt sich mit zunehmendem Alter der sinkenden Partikel zugunsten der gelösten Verbindungen. Auch Hanke (1995) fand an einer Station vor dem Larsen-Schelfeis an der Antarktischen Halbinsel in der Tiefsee höhere Anteile gelöster als partikulärer Sterole im Seewasser.

Im Herbst wiesen gelöste Sterole einen geringeren Konzentrationsgradienten von der Oberfläche in die Tiefe als im Frühjahr auf (Hanke, 1995). Die Produktion in hohen Breiten ist sehr saisonal geprägt und erreicht ihr Maximum während der Frühjahrsblüten (Hulth et al., 1997; Wefer und Fischer, 1991). Entsprechend hohe Sterolkonzentrationen wurden im Frühjahr in der Oberfläche nachgewiesen. Am Hang der Antarktischen Halbinsel wurden in Bodennähe im Gegensatz zum Herbst erhöhte Konzentrationen sowohl partikulärer als auch gelöster Sterole gefunden. Dies läßt sich durch schnell sinkende Algenflocken, die nach dem Auftreten von Phytoplanktonmassenvorkommen entstehen können, erklären. Auch im Frühjahr zeigte das Zoosterol Cholest-5-en-3 β -ol eine weitaus gleichmäßigere Verteilung als die Phytosterole, was wie im Herbst auf die unterschiedlichen Quellen zurückzuführen ist.

Zwischen der Verteilung der Sterole und den ozeanographischen Parametern wurde kein einfacher Zusammenhang festgestellt: Warmes Tiefenwasser, eine alte Wassermasse (Fahrbach, 1993), zeigte keine ausgeprägt niedrigen Sterolkonzentrationen. Ebenso wenig fielen das FCKW F-11 Minimum, das alte Wassermassen charakterisiert, deren letzter Kontakt zur Atmosphäre lange zurück liegt (Fahrbach und Gerdes, 1997), und niedrige Sterolkonzentrationen zusammen. Bereiche niedriger Silikatkonzentrationen, die durch das Zumischen von jungem, silikatarmen Wasser aus der Oberfläche entstanden sind, hingen nicht mit erhöhten Sterolkonzentrationen zusammen. Offensichtlich laufen die Prozesse, die die Sterolverteilung beeinflussen, auf anderen Zeitskalen als die langsamen, großräumigen ozeanographischen Transporte ab.

Auch zwischen den biologischen Parametern wie Chlorophyll *a*, die die aktuelle Situation beschreiben, und der Sterolverteilung wurde kein Zusammenhang festgestellt. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Prozesse, die die Sterolverteilung prägen, schneller als die großräumigen ozeanographischen Transporte und langsamer als aktuelle biologische Ereignisse, d.h. im Bereich von Wochen bis Monaten, ablaufen. In diesen Zeiträumen findet das Sinken von partikulärem Material statt (Diercks und Asper, 1997). Die Verteilung wird in

erster Linie von der Auflösung sinkender Partikel und dem dabei stattfindenden Um- und Abbau der Sterole bestimmt.

6.3.2 Mit der Tiefe ändert sich das Muster

Wie im Oberflächenwasser ein Einfluß der Eisbedeckung auf das Sterolmuster nachgewiesen werden konnte, so zeigte sich mit zunehmender Tiefe ebenfalls eine Änderung des Sterolmuster zugunsten von Cholest-5-en-3 β -ol (Abb. 6.4). Diese Beobachtung stimmt mit anderen Studien überein. Gagosian und Nigrelli (1979) konnten im Sargassomeer in Wassertiefen von über 800 m nur noch Cholest-5-en-3 β -ol nachweisen. Wakeham (1995) beobachtete in partikulärem Material aus dem zentralen Nordpazifik einen Anstieg des Cholest-5-en-3 β -ol-Anteils von gut 15 % in 50 m auf 40 % in 1000 m Tiefe. In dieser Arbeit wuchs der Anteil partikulären Cholest-5-en-3 β -ols von 20 % in der Oberfläche auf 55 % in 500 m Tiefe.

Die Musteränderung wird von heterotrophen Organismen verursacht. Partikuläres organisches Material wird während des Sinkens von diesen Organismen als Nahrungsquelle genutzt, aufgenommene Sterole werden um- und abgebaut. Überreste toter Zooplankter und dicht gepackte Kotballen sinken und erlauben den relativ raschen Transport des Zoosterols Cholest-5-en-3 β -ol in die Tiefe. Ebenso können aktive vertikale Wanderungen von Zooplanktern die Tiere bis in Tiefen von über 1 km bringen (Atkinson et al., 1997). Wakeham (1995) führte die Änderung des Lipidmusters in sinkendem partikulärem Material vor allem auf den intensiven Fraß von Zooplanktern zurück.

Mit zunehmender Wassertiefe nahmen die beiden typischen Phytosterole 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol im Vergleich zu Cholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol und 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol stärker ab. Grund ist das Vorkommen der beiden letztgenannten Sterole außer in Phytoplanktern auch in heterotrophen Organismen (Volkman, 1986; Robinson et al., 1984). Über die Rolle, die Protozoen beim Abbau organischer Substanz spielen, und ihren Einfluß auf das Sterolmuster ist wenig bekannt. Ethylcholest-5-en-3 β -ol wurde in Ciliaten gefunden (Robinson et al., 1984).

Sterole in der Tiefsee

24-Norcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol wies von den sechs hauptsächlich vorkommenden Sterolen den stärksten Gradienten auf (Tab. 5.7a und 5.7b). Ein Eintrag in die Tiefe durch heterotrophe Organismen ist also wenig bedeutsam, ebenso scheint die bakterielle Umwandlung von C₂₈-Sterolen zu C₂₆-Sterolen (Boutry und Barbier, 1980) in der Tiefsee nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

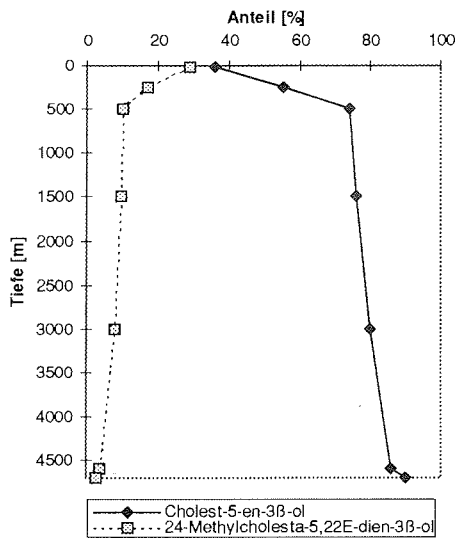


Abb. 6.4 Anteile von gelöstem Cholest-5-en-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol an der Summe der Sterole in Abhängigkeit von der Wassertiefe.

6.3.3 Umbau von Phytosterolen durch Zooplankton

Basierend auf den in Tab. 5.7a bis 5.7d dargestellten Daten wurde die Sterolmenge in der gesamten Wassersäule bis auf 4700 m Tiefe abgeschätzt. Die Partikeldichte nimmt mit der Tiefe stark ab und ist in der Tiefsee äußerst gering (Libes, 1992). Die Konzentrationen an partikulären Sterolen im Tiefenwasser sind vernachlässigbar wie in methodischen Versuchen durch den Vergleich von filtriertem und nicht filtriertem Seewasser gezeigt wurde. Über dem Sediment ist eine Anreicherung gegenüber der Wassersäule durch aufgewirbelte Partikel möglich. Deshalb wurde hier wieder zwischen gelösten und partikulären Sterolen unterschieden.

Für eine Wassersäule von 1 m² Grundfläche ließen sich im herbstlichen Weddellmeer im Mittel Massen von rund 25 mg m⁻² gelöstem und etwa 5,5 mg m⁻² partikulärem Cholest-5-en-

3 β -ol abschätzen. 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol zeigte 2,5 mg m⁻² in der gelösten und 2,8 mg m⁻² in der partikulären Form. Gliederte man die gesamte Wassertiefe in zwei Bereiche - Oberfläche bis 500 m und die Wassersäule darunter - zeigte sich, daß über 95 % der Masse partikulären 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ols in der Oberfläche, dem Entstehungsort, konzentriert waren. Cholest-5-en-3 β -ol und 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol stimmten darin überein, daß beide Sterole in der Tiefsee weitaus größere Mengen der gelösten als der partikulären Verbindung besaßen. Das Verhältnis > 1 von gelöstem zu partikulärem 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol unterhalb von 500 m deutet darauf hin, daß zum Zeitpunkt der Probennahme, wie für die Herbstsituation erwartet, kein frisches Phytoplanktonmaterial in die Tiefe exportiert wurde.

In der Tiefe dominierte das Zoosterol Cholest-5-en-3 β -ol. Boysen-Ennen et al. (1991) beschrieben in der ozeanischen Gemeinschaft des zentralen eisbedeckten Weddellmeeres bis 300 m eine Zooplanktonbiomasse von 2,8 g m⁻² (Trockengewicht). Die Crustaceen stellen dabei einen wesentlichen Anteil. In dem antarktischen Krill *Euphausia superba* betrug der Anteil der Lipide am Trockengewicht im Durchschnitt 28 % (Hagen et al., 1996). Die Sterole machten an Gesamtlipidgehalt rund 5 % aus (Hagen, 1988; Virtue et al., 1993). In antarktischen Crustaceen dominierte Cholest-5-en-3 β -ol das Sterolmuster, in den Euphausiaceae bestritt dieses Sterole Anteile von über 85 % (Goad, 1978; Mühlebach et al., eingereicht). Werden diese Angaben als Näherung für alle Zooplankter verwendet, ergibt sich, daß in der Zooplanktonbiomasse rund 33 mg Cholest-5-en-3 β -ol pro m² enthalten sind. Auf die gesamte Wassersäule (4700 m) abgeschätzt ergeben sich Konzentrationen von etwa 7 ng/l. In dieser Größenordnung liegen auch die beobachteten Konzentrationen.

Crustaceen sind nicht zur *de novo* Synthese von Cholest-5-en-3 β -ol fähig, können aber an Position C-24 alkylierte Phytosterole dealkylieren und zu Cholest-5-en-3 β -ol umbauen (siehe 6.1; Goad, 1981; Grieneisen, 1994). Geht man nun davon aus, daß Cholest-5-en-3 β -ol und das Phytosterol 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol in gleicher Weise mikrobiell abgebaut werden, läßt sich im Vergleich der Jahreszeiten abschätzen, welcher Anteil des im Frühjahr produzierten 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol zu Cholest-5-en-3 β -ol umgebaut worden ist. Nur für die Oberfläche stehen Konzentrationsdaten sowohl von gelösten als auch partikulären Sterolen aus beiden Jahreszeiten, Frühjahr und Herbst, zur Verfügung (Tab. 5.7a bis 5.7d). Der Gesamtgehalt an gelöstem und partikulärem 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol wurde im Frühjahr zu 413 μ g/l bestimmt und lag etwa um den Faktor 20 über den Herbstwerten. Angenommen wurde dabei ein 10 %iger Verlust der partikulären Verbindungen aus der

Sterole in der Tiefsee

Oberfläche durch Export in die Tiefe (Wakeham und Lee, 1993). Die Gesamtkonzentration von Cholest-5-en-3 β -ol verringerte sich im gleichen Zeitraum nur um den Faktor 5 auf 20 $\mu\text{g/l}$. Bei gleichem Abbau beider betrachteten Sterole wäre im Herbst eine Konzentration von nur 5 $\mu\text{g/l}$ Cholest-5-en-3 β -ol zu erwarten, d.h. 15 $\mu\text{g/l}$, rund 3 % der Frühjahrskonzentration von 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol, müssen nachgebildet worden sein. 3 % stellen dabei einen Maximalwert für die Bildung von Cholest-5-en-3 β -ol aus 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol durch Crustaceen dar, denn neben dem betrachteten Sterol können auch weitere an Position C-24 alkylierte Sterole dealkyliert werden und auch unter den Phytoplanktern sind Quellen für Cholest-5-en-3 β -ol bekannt (Barrett et al., 1995).

6.4 Oberflächensedimente als Senke der Sterole

Über die Lipidzusammensetzung küstenferner antarktischer Sedimente ist bisher nur sehr wenig bekannt (Laureillard et al., 1997). Die Sedimente des südlichen Ozeans sind von besonderem Interesse, denn hohe Breiten zeigen eine ausgeprägten Saisonalität (Wefer und Fischer, 1991; Ternois et al., 1998). Höhere Pflanzen fehlen fast vollständig auf dem eisbedeckten antarktischen Kontinent (Zuniga et al., 1994). Im Gegensatz zu anderen Ozeanen findet in antarktische Gewässer kein Eintrag von terrestrischem organischen Material durch Flüsse statt.

6.4.1 Einfache Sterolmuster in Tiefseesedimenten

Eine Vielzahl von Sterolen wurde in den Oberflächensedimenten nachgewiesen (zur Identifizierung siehe Tab. 4.1). Sedimente vom Kontinentalhang zeigten eine größere Vielfalt und höhere Konzentrationen an Sterolen als Tiefseesedimente (Tab. 5.8, Abb. 5.15). Dies läßt sich in erster Linie durch den kürzeren Weg des aus der Wasseroberfläche absinkenden Material bis zum Erreichen des Meeresbodens erklären. Bei kurzer Verweilzeit in der Wassersäule bleibt wenig Zeit für den heterotrophen Ab- und Umbau. Sowohl in 850 m als auch in 1110 m Wassertiefe wurde ein vergleichsweise hoher Anteil des Phytosterols 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol gefunden, was die Bedeutung frisch abgesunkenen Phytoplanktonmaterials in dieser Tiefe zeigt.

In 850 m Wassertiefe wurden im Oberflächensediment außergewöhnlich hohe Cholest-5-en-3 β -ol-Gehalte gefunden, die zu einem Gesamtsterolgehalt führten, der dem von Auftriebsgebieten mit sehr hoher biologischer Produktion entspricht (Smith et al., 1982). Das Sterolmuster legte jedoch die Vermutung nahe, daß die hohe Cholest-5-en-3 β -ol-Konzentration durch ein lokales Ereignis, z.B. frisch abgesunkene Krillbruchstücke, zustande gekommen ist, denn die Konzentrationen der typischen marinen Phytosterole lagen etwa eine Größenordnung unter den Werten dieses Zoosterols.

Die Sedimente aus der Tiefsee wiesen nur sehr geringe Sterolkonzentrationen auf (Abb. 5.16; Mühlebach, eingereicht). Die Gesamtsterolgehalte, bezogen auf TOC, lagen 5 bis 30 mal niedriger als die Gehalte, die von Madureira et al. (1995) in 4105 m Wassertiefe in Sedimenten des offenen Nordostatlantiks (Biscay Abyssal Plain; 48°N, 17°W) bestimmt wurden. Auch im Porcupine Abyssal Plain (49°N, 16°W) wurden in Oberflächensedimenten aus rund 5000 m

Wassertiefe höhere Sterolkonzentrationen als im Weddellmeer nachgewiesen (Santos et al., 1994). Im Porcupine Abyssal Plain fanden sich bei TOC-Gehalten von etwa 0,3 % 25 bis 100 µg Cholest-5-en-3β-ol pro g TOC. Die Sterolkonzentrationen der Tiefseesedimente im Weddellmeer zeigten eine hohe „Fleckigkeit“. Die Gesamtkonzentrationen schwankten um bis zu den Faktor 6, während Änderungen im TOC-Gehalt weniger ausgeprägt waren. Ähnliche Beobachtungen sind aus dem Nordostatlantik bekannt (Santos et al., 1994).

Die geringen Konzentrationen in den Sedimenten des Weddellmeeres liegen in seiner geringen Primärproduktion (Buma, 1992) begründet. Die Produktion ist im Gegensatz zu anderen oligotrophen Seegebieten durch die über viele Monate des Jahres bestehende Eisdecke und die reduzierte Lichtintensität weiter eingeschränkt.

Das Sterolmuster der Weddellmeersedimente mit der Dominanz von Cholest-5-en-3β-ol, 24-Ethylcholest-5-en-3β-ol und 24-Ethyl-5α-cholestan-3β-ol ähnelte der Sterolzusammensetzung, die für ein Tiefseesediment (4240 m Wassertiefe) aus dem Indischen Sektor des Südpolarmeeres beschrieben wurde (Laureillard et al., 1997). Dort herrschte sowohl in den aufliegenden Partikeln als auch in 9 - 11 cm Tiefe Cholest-5-en-3β-ol mit Anteilen von 41 % bzw. 51 % am Gesamtsterolgehalt vor. Der Gehalt an 24-Ethylcholest-5-en-3β-ol betrug 18 % bzw. 21 %. Dieses Sterolmuster unterschied sich vom Muster eines Sediments, das nahe am antarktischen Kontinent in der Davis Bay beschrieben worden ist (Green und Nichols, 1995). Neben Cholest-5-en-3β-ol wurden in diesem Oberflächensediment hohe Anteile Cholesta-5,22E-dien-3β-ol gefunden. In Sedimenten der Bransfieldstraße dominierte 24-Methylcholest-5-en-3β-ol mit 50 bis 85 % am Gesamtsterolgehalt (Brault und Simoneit, 1987). In Tiefseesedimenten auch außerhalb der Antarktis wie z.B. aus dem Nordostatlantik (Santos et al., 1994; Madureira et al., 1995) wurde neben Cholest-5-en-3β-ol 24-Ethylcholest-5-en-3β-ol als wichtiges Sterol beschrieben. Wie bereits in der Wassersäule stellt sich die Frage nach der Herkunft dieses Sterols (siehe 6.1).

C₂₉-Sterole kommen in vaskulären Pflanzen vor und werden deshalb häufig als Marker für terrigenen Eintrag verwendet (Volkman, 1986; Laureillard und Saliot, 1993). In den hier untersuchten Sedimenten wird ein solcher Eintrag an C₂₉-Sterole als wenig bedeutsam angesehen. ²²⁸Ra Messungen gaben keinen Hinweis auf Eintrag von Material vom patagonischen Schelf durch den Wassermassentransport in das Südpolarmeer (Li et al., 1980). Es ist anzunehmen, daß auch der aeolischer Eintrag von Partikeln nur eine untergeordnete Rolle spielt. Pye (1987) beschrieb Staubbakkumulationsraten von 0,0001 mm a⁻¹, die durch Untersuchung antarktischer Eiskerne ermittelt wurden. Pudsey und King (1997) dagegen

schätzten im nördlichen Weddellmeer mittlere Sedimentationsraten von 2 cm pro 1000 Jahre ab, die rund 200 mal höher als der aeolische Eintrag lagen. Nach Marshall (1996) findet im Durchschnitt nur 1,5 mal pro Jahr ein Transport von Pollen und Sporen über lange Strecken in die Antarktis (Süd Orkney Inseln) statt. Aber selbst während dieser Transportereignisse lagen die Konzentrationen in der Luft rund 4000 mal niedriger als während des Sommers in England. Simoneit et al. (1991) stellten eine rasche Verdünnung von terrestrischen Pflanzenwachsen in Partikeln beim Transport über das Meer fest. Nur in Partikeln, die in Landnähe zu Südamerika gesammelt worden waren, konnten Triterpene nachgewiesen werden. Deshalb wird durch die wenigen im Weddellmeer deponierten Teilchen kein bedeutender Steroleintrag erwartet. Beobachtungen von Wakeham et al. (1997) im äquatorialen Pazifik stützen diese Annahme. 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol zeigte in Material aus Sedimentfallen (1000 m) einen mittleren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -23,3 ‰, in Oberflächensediment -24,2 ‰. POC wies Werte zwischen -22,0 ‰ und -21,6 ‰ auf. $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von C_{29} -Sterole in Süßwassersedimenten lagen dagegen bei -27,8 ‰. Für 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol in den Sedimenten des äquatorialen Pazifiks wurde deshalb ein überwiegend mariner Ursprung vorgeschlagen.

6.4.2 Erhöhtes Verhältnis von Stanolen zu Stenolen in Sedimenten

Während der frühen Diagenese finden in Sedimenten vor allem mikrobielle Transformationen (Dehydratisierung, Oxidation, Reduktion) statt. Δ^5 -Sterole werden oft zu den entsprechenden Δ^4 -Stenonen oxidiert. Daraus können sich durch Reduktion 5 α H-Stanone und 5 α H-Stanole bilden (Smith et al., 1982; De Leeuw und Baas, 1986). In dieser Arbeit wurde eine Zunahme des Verhältnisses von gesättigten zu ungesättigten Verbindungen von den gelösten Sterolen über die partikulären bis hin zu den Sterolen in den Sedimenten festgestellt (Tab. 5.10). Diese mikrobielle Umwandlung ist im gut belüfteten Weddellmeer im Vergleich mit anderen Seegebieten jedoch nur wenig ausgeprägt. Wakeham (1995) fand in partikulärem Material des Schwarzen Meeres in 400 m Tiefe bereits höhere Konzentrationen an 5 α -Cholestan-3 β -ol als an Cholest-5-en-3 β -ol. 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol und 24-Methyl-5 α -cholest-22*E*-dien-3 β -ol standen dort im Verhältnis von ≈ 1 . Die im Weddellmeer beobachteten Verhältnisse in der Wasseroberfläche lagen unter 0,1, was als typischer Stanol/Stenol-Wert für Plankton beschrieben wurde (Nes und McKean, 1977). Die in vorliegender Studie untersuchten Crustaceen zeigten 5 α -Cholestan-3 β -ol/Cholest-5-en-3 β -ol-Verhältnisse von $< 0,1$. Erst im Sediment wurden Werte $> 0,1$ erreicht.

Obwohl das Weddellmeer gut mit Sauerstoff versorgt ist, könnten durch den heterotrophen Abbau organischer Substanz kleinräumig anoxische Mikroumgebungen entstehen, die die mikrobielle Umwandlung zu den gesättigten Verbindungen erlaubten. Auch eine Umwandlung im Gastrointestinaltrakt benthischer Tiere ist denkbar. De Leeuw und Baas (1986) betrachten den Umbau von Stenolen zu Stanolen nur im reduzierenden Milieu als Ursache für den Anstieg des Stanol/Stenol-Verhältnisses. In oxischen Sedimenten schlagen sie einen Anstieg aufgrund eines bevorzugten Abbaus der Stenole im Vergleich mit eingetragenen Stanolen vor.

Die frühe Diagenese von Sterolen in Oberflächensedimenten, meist mit hohem Anteil organischer Substanz in Auftriebsgebieten, ist gut untersucht (Smith et al., 1982; Volkman et al., 1987; Repeta et al., 1992). Die Prozesse in den hier untersuchten Sedimenten sind nur bedingt vergleichbar, denn das überstehende Wasser ist gut belüftet. Steroidketone als Folge mikrobieller Oxidation der Sterole wurden nur in sehr geringen Mengen gefunden. Der vergleichsweise hohe Gehalt an 5α -Cholestan-3-on im Sediment der Wassertiefe 850 m fiel mit einem außergewöhnlich hohen Gehalt an Cholest-5-en- 3β -ol zusammen. Möglicherweise ist hier aufgrund der hohen Cholest-5-en- 3β -ol-Konzentration auch eine hohe Konzentration des Zwischenprodukts 5α -Cholestan-3-on auf dem Weg der Bildung von 5α -Cholestan- 3β -ol zu beobachten.

6.5 Abschätzung des Sterolumsatzes

6.5.1 Abbau im Oberflächenwasser

Abschätzungen der Umsatzzeiten kleiner organischer Moleküle weisen indirekt darauf hin, welche Rolle Bakterien bei der Remineralisierung spielen, insbesondere in Systemen wie dem Südpolarmeer, in denen die anorganischen Nährstoffe nicht limitiert sind. Dort ist ihre Begrenzung durch Phytoplankton unwahrscheinlich, und Bakterien stehen nicht in unmittelbarer Konkurrenz um anorganischen Stickstoff (Sullivan et al., 1990).

Zur Abschätzung des Sterolabbaus wurden verschiedene Näherungen gewählt. Die Wasseroberfläche zwischen Kapp Norvegia und der Antarktischen Halbinsel war Anfang März, circa acht Wochen vor der Probennahme, vollständig eisfrei (EOS DAAC at National Snow and Ice Data Center, 1996). Es ist anzunehmen, daß die Sterole zu diesem Zeitpunkt in ähnlichen Konzentrationen wie im Wasser entlang des eisfreien 0°-Meridians im April vorlagen, der acht Wochen nach der Probennahme zugefroren war. Auf dem Meridian waren im Durchschnitt 32 ng/l (Ausgangskonzentration c_0) des gelösten Phytosterols 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol gefunden worden. Unter der frischen Eisdecke des Schnittes wurde die mittlere Konzentration zu nur 4,9 ng/l (Endkonzentration c_t) bestimmt. Durch den Vergleich dieser Konzentrationen läßt sich der Abbau innerhalb von 8 Wochen (Zeit t) nach der Bildung einer Eisdecke abschätzen. Vernachlässigt man die Sterolneubildung unter dem Eis aufgrund stark reduzierter Photosynthese, ergeben sich für den Abbau von gelöstem 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol gemäß $c_t = c_0 e^{-kt}$ eine Geschwindigkeitskonstante $k = 0,034 \text{ d}^{-1}$ und eine Halbwertszeit von etwa drei Wochen. Ähnliche Gehalte des FCKW F-11 in der Oberfläche des Schnittes und nördlich von Kapp Norvegia auf 0° zeigten (Fahrbach und Gerdes, 1997), daß eine unterschiedliche Verdünnung mit Tiefenwasser nicht berücksichtigt werden muß.

In einer zweiten Abschätzung werden die Sterolkonzentrationen, die im Frühjahr und im Herbst gemessen worden sind, gegenübergestellt. Dabei wird vorausgesetzt, daß die verwendeten Meßdaten, obwohl nicht aus demselben Jahr stammend, vergleichbar sind. Geht man nun davon aus, daß die Masse der Sterole im späten Frühjahr während der großen Blüten erzeugt wird (Wefer und Fischer, 1991; Fischer et al., 1988) und vergleicht die dort gefundenen Konzentrationen mit Konzentrationen aus dem Herbst, läßt sich der Abbau über 4 Monate abschätzen. Aus dem mittleren, im Frühjahr gemessenen Wert von 260 ng/l

24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol und den im Herbst gefundenen 4,9 ng/l ergeben sich gemäß eines Abbaus erster Ordnung eine Geschwindigkeitskonstante $k = 0,033 \text{ d}^{-1}$ und eine Halbwertszeit von rund 3 Wochen. Bei Berücksichtigung der Zunahme der durchmischten Deckschicht um den Faktor 2 im Herbst wird eine Halbwertszeit von 3,5 Wochen erhalten. Zwei unterschiedliche Näherungen - der Vergleich der eisfreien mit der eisbedeckten Oberfläche im Herbst und der Vergleich der Jahreszeiten - führen somit zu sehr ähnlichen Ergebnissen.

Die hier angenäherten Halbwertszeiten für den Sterolabbau im Oberflächenwassers des Weddellmeeres liegen in der Größenordnung, wie sie auch für die Oberfläche des warmen Sargassomeeres abgeschätzt wurden (Gagosian und Nigrelli, 1979). Bakterioplankton im McMurdo Sound, Antarktis, und zwischen den Falklandinseln und der Eiskante des Weddellmeeres zeigte Stoffwechselraten, die denen gemäßiger Breiten vergleichbar waren; die meisten Abschätzungen der Nutzung von gelöstem organischem Kohlenstoff im Südpolarmeer ergaben, daß organische Verbindungen in Bereich von Tagen bis Monaten umgesetzt werden (Sullivan et al., 1990). Wiebe et al. (1992) beobachteten bei niedrigen Temperaturen (-1,5 bis 0 °C) eine Abhängigkeit des Bakterienwachstums von der Substratkonzentration. Generationszeiten waren in nährstoffreichen Medien 2 bis 3 mal kürzer als in nährstoffarmen. Es ist deshalb anzunehmen, daß der Umsatz der Sterole im Oberflächenwasser aufgrund deutlich höherer Konzentrationen an organischem Material schneller als in der Tiefsee abläuft.

Neben dem Abbau durch Mikroorganismen kann in der Oberfläche auch abiotischer photochemischer Abbau eine Rolle spielen. Wegen der ständig wechselnden Umweltbedingungen und der komplexen Prozesse, die während der Bestrahlung in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung ablaufen können (direkte und indirekte photochemische Umwandlungen, Einfluß von Photosensitizern, Quenchingeffekte etc.), ist es schwierig, realistische Geschwindigkeiten für den natürlichen Abbau abzuschätzen. In Versuchen mit toten Zellen von *Skeletonema costatum*, einer Diatomee aus dem Küstenbereich, zeigten Rontani et al. (1998), daß der Photoabbau von Sterolen zu 5 α und 6 α /6 β -Hydroperoxiden führte, die überraschend stabil waren und als Marker eingesetzt werden könnten. In der vorliegenden Arbeit wurden allerdings keine Sterolhydroperoxide gefunden. Boutry und Barbier (1981) stellten in Laborexperimenten fest, daß 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol schneller als Cholest-5-en-3 β -ol abgebaut wurde. Rontani et al. (1998) dagegen fanden keine Beschleunigung des Photoabbaus durch eine $\Delta^{24(28)}$ Doppelbindung. Nach Rontani et al. (1998) wurde die Hälfte der Sterole im Phytodetritus nach Einstrahlung

von 7 bis 8 mol Photonen pro m^2 im Laborexperiment abgebaut. Selbst kleine Quantenausbeuten und schwache Lichtabsorption können in mittleren Breiten zu großen photochemischen Umsätzen führen, denn die Lichteinstrahlung übersteigt bei Schönwetter 30 mol Photonen pro m^2 und Tag (Sigg und Stumm, 1994). Aus diesen Werten ergäbe sich, daß die Sterole innerhalb eines Tages auf 6 % ihrer Ausgangskonzentration zurückgehen können. Jedoch gilt der von Rontani et al. (1998) beschriebene Abbau für die schützende Mikroumgebung von Partikeln, wo Photosensitizer und Sterole in hoher lokaler Konzentration und enger Assoziation vorliegen, und nicht für gelöste Sterole. Aufgrund der hohen geographischen Breite des Weddellmeers ist die Strahlungsintensität stark verringert. Deshalb wird dort ein sehr viel geringerer photochemischer Abbau der Sterole erwartet. In der Oberfläche beobachtete Verluste gelöster Sterole sind daher in erster Linie auf mikrobiellen Umsatz zurückzuführen.

6.5.2 Abbau in der Tiefsee und im frischen Bodenwasser

In der Tiefsee fanden sich im Frühjahr rund zweifach höhere Konzentration an gelösten Sterolen als im Herbst (Tab. 5.7a und 5.7c), was sich durch den vertikalen Export von sinkendem und sich auflösendem Material aus der Oberfläche während der Hauptproduktionszeit erklären läßt. Wie Experimente mit Sinkstofffallen zeigten, ist der Austrag organischen Materials aus der euphotischen Zone in die Tiefsee zeitlich auf nur wenige Wochen begrenzt (Wefer und Fischer, 1991; Hulth et al., 1997; Ternois et al., 1998). Unter der Annahme eines nach der Hauptproduktion vernachlässigbaren Exportes wird die Halbwertszeit des Sterolabbaus durch den Vergleich von Frühjahrs- und Herbstkonzentrationen in der Tiefsee nach einer Gleichung erster Ordnung auf rund 4 Monate abgeschätzt. Wegen der niedrigen Sterolkonzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze und der geringen Konzentrationsunterschiede zwischen Frühjahr und Herbst ist die Abschätzung des Abbaus mit größeren Unsicherheiten als die entsprechende Näherung für das Oberflächenwasser verbunden.

Gelöste Sterole wiesen auffallend geringe Konzentration im frisch gebildeten Bodenwasser am Kontinentalhang der Antarktischen Halbinsel auf (Abb. 5.12). Berücksichtigt man die Sterolkonzentrationen in den Wassermassen, aus denen das neue Bodenwasser gemischt wird, ergeben sich Werte, die über den tatsächlich gefundenen liegen. Ein Abbau der Sterole muß stattgefunden haben. Frisches Bodenwasser setzt sich zu ungefähr gleichen Teilen aus Winterwasser, warmen Tiefenwasser und Wasser aus dem Schelfbereich zusammen

(Mensch et al., 1998). Aufgrund der kompakten Eisbedeckung (EOS DAAC at National Snow and Ice Data Center, 1996) kann die Sterolkonzentration im Wasser aus dem Schelfbereich vernachlässigt werden. Für die herbstliche durchmischte Oberfläche im Bereich der Halbinsel wurden Konzentrationen von 3,1 ng/l 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol und für das warme Tiefenwasser 0,62 ng/l gemittelt. Daraus errechnet sich eine Konzentration von 1,3 ng/l im frischen Bodenwasser. Gemessen wurden im Mittel nur 0,19 ng/l. Bei der Annahme einer Transportdauer von rund zwei Monaten vom Schelf zum Hang (Fahrbach et al., 1995a) wird für den Abbau von gelöstem 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol gemäß einer Gleichung erster Ordnung eine Halbwertszeit von rund drei Wochen abgeschätzt.

Der Verlust von gelösten Sterolen durch Adsorption an aufgewirbeltes partikuläres Material wird im betrachteten Konzentrationsbereich als vernachlässigbar angesehen. Saliot und Barbier (1973) beschrieben Löslichkeiten von 20 bis 30 μg Sterol pro Liter Seewasser. Die hier ermittelten Sterolkonzentrationen liegen um mehr als drei Größenordnungen darunter. Es ist anzunehmen, daß der beobachtete Verlust durch mikrobiellen Abbau verursacht wird.

Während in der Oberfläche und im frisch gebildeten Bodenwasser, das hohe Anteile an Oberflächenwasser besitzt, der Abbau gelöster Sterole mit Halbwertszeiten im Bereich von Wochen abgeschätzt wird, wird für die Tiefsee ein langsamerer Abbau mit einer Halbwertszeit von rund 4 Monaten angenommen. Diese Beobachtung stimmt mit Versuchen zum Glucoseabbau in der Wasseroberfläche und in der Tiefsee überein. In der Tiefsee wurden aufgrund der geringen Bakterienzahl Umsatzzeiten bestimmt, die mehrere Größenordnungen über denen der Oberfläche lagen (E. Helmke, pers. Mitteilung).

Gagosian und Nigrelli (1979) beschrieben in der Tiefe des Sargassomeeres mittlere Aufenthaltsdauern der Sterole von 20 bis 150 Jahren. Diese vergleichsweise hohe Stabilität sollte jedoch zu einer homogeneren Verteilung der Sterole führen; jahreszeitliche Signale wie hier zwischen Frühjahr und Herbst beobachtet, dürften dann nur eine untergeordnete Rolle spielen. Auch wurden im Weddellmeer unter dem Eis im Spätwinter außer Spuren von Cholest-5-en-3 β -ol keine Sterole gefunden (K. Weber, pers. Mitteilung), was ebenso auf eine Halbwertszeit im Bereich von Monaten deutet.

Moriarty und O'Donohue (1995) beschrieben die horizontale Advektion von DOM von den subantarktischen Fronten weiter in den Norden. Sie schlossen, daß die Primärproduktion im kalten Südozean den mikrobiellen Abbau übersteigt. Del Giorgio et al. (1997) stellten dagegen fest, daß die bakterielle Atmung die Primärproduktion in unproduktiven Systemen - auch das Weddellmeer zeigt eine niedrige mittlere Produktion - überwog. Die hier

beschriebenen kurzen Halbwertszeiten für den Sterolabbau lassen keinen advektiven Transport von Sterolen mit dem frisch gebildeten Bodenwasser in angrenzende Meeresgebiete erwarten.

6.5.3 Abbau an der Grenzschicht Sediment-Wasser

Bisher existieren nur wenige Untersuchungen, die sich mit der Verteilung von Sterolen sowohl in der Wassersäule als auch in dem darunter liegenden Oberflächensediment beschäftigen (Hanke, 1995; Wakeham et al., 1997). Die in der Wassersäule gewonnenen Daten spiegeln einen augenblicklichen Zustand wider. In Sinkstoffallen gesammeltes Material gibt Aufschluß über die Ereignisse während maximal zwei Jahren (Fischer et al., 1988; Wefer und Fischer, 1991; Ternois et al., 1998). Das Oberflächensediment repräsentiert einen Zeitraum von mehreren hundert bis zu einigen tausend Jahren (Schneider et al., 1996; Pudsey und King, 1997). Über den Vergleich der jährlichen Deposition des Phytosterols 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol mit der Akkumulation im Oberflächensediment kann der Abbau des Sterols an der Grenzschicht Sediment-Wasser abgeschätzt werden.

Ternois et al. (1998) fanden während der Hauptproduktionszeit im Januar in einer Sinkstoffalle in 200 m Tiefe im Indischen Sektor des Südpolarmeeres (Wassertiefe 1700 m) 7800 μg Sterol pro g organischen Kohlenstoff, davon 1078 μg 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol. Wird für das Frühjahr eine Produktion von 150 mg C m² d⁻¹ angesetzt (Buma, 1992), errechnet sich gemäß des Verhältnisses von Sterol zu Kohlenstoff eine Sterolproduktion von 160 μg 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol m² d⁻¹. Der von Ternois et al. (1998) in 200 m Tiefe bestimmte Fluß (11 μg m² d⁻¹) entspricht 7 % der Produktion an 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol.

Es ist bekannt, daß rund 90 % des in der euphotischen Zone erzeugten Materials auch dort verbraucht werden und nur 10 % in tiefere Wasserschichten absinken. Von diesem Material werden wiederum etwa 90 % abgebaut und aufgelöst und nur 10 %, d.h. 1 % der Ausgangsmenge, erreichen den Meeresboden (Libes, 1992; Wakeham und Lee, 1993). Auch nach einer Abschätzung von Martin et al. (1987) für oligotrophe Meere finden sich in 4700 m Tiefe nur noch 1,2 % der Produktion.

Gemäß dieser Beobachtungen kommen während des Frühjahrs nur 1,1 μg 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol, 10 % des Flusses von 11 μg m² d⁻¹, pro Tag und m² am Boden an. Während eines Eintrags über 6 Wochen gelangen 46 μg 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol auf jeden Quadratmeter Meeresboden. Der Export während des restlichen Jahres ist

demgegenüber vernachlässigbar (Wefer und Fischer, 1991; Hulth et al., 1997; Ternois et al., 1998).

Im Mittel fanden sich in den Tiefseesedimenten $1,3 \mu\text{g}$ 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol pro g TOC ($n = 5$) bei einem durchschnittlichen Gehalt von 0,41 % TOC. Bezogen auf Trockenmasse ergeben sich $5,3 \text{ ng/g}$ Trockensediment. Unter Annahme einer Dichte von $1,6 \text{ g}$ Trockenmasse cm^{-3} (Pudsey und King, 1997) und einer Porosität von $0,5 \text{ cm}^3$ Wasser pro cm^3 Sediment wird für die obersten 2 cm eine Sterolkonzentration von rund $85 \mu\text{g m}^{-2}$ abgeschätzt.

Bei Berücksichtigung einer mittleren Sedimentationsrate von 2 cm pro 1000 a (Pudsey und King, 1997) können der jährliche Fluß auf und die Akkumulation in das Sediment des Weddellmeeres verglichen werden. Die jährliche Akkumulation im Sediment ist mit $85 \text{ ng m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ um rund Faktor 540 geringer als die Anlieferung von $46 \mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$. Ähnliche Faktoren wurden im Guinea Becken vor Westafrika abgeschätzt, wo für 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol ein etwa 470 mal höhere Fluß auf als in das Sediment bestimmt wurde (Andersen, 1996).

Die Differenz zwischen Anlieferung und Akkumulation ist auf den Ab- und Umbau der Sterole im Bereich der Sediment-Wasser-Grenzschicht zurückzuführen. Nach Sun und Wakeham (1998) ist dabei die Remineralisierung der dominierende Prozeß. Für den Abbau von 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol wird gemäß einer Gleichung erster Ordnung eine Halbwertszeit von knapp 6 Wochen abgeschätzt. Dieses aus Felddaten gewonnene Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit Laborexperimenten zum Sterolabbau in oxischen Oberflächensedimenten von Sun und Wakeham (1998), die über 3,5 Monate einen Sterolverlust von 78 % beobachteten.

An der Grenzfläche Sediment-Wasser findet ein zügiger Abbau von 24-Methylcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol statt. Die Umsatzgeschwindigkeit liegt in der Größenordnung wie auch in der Wasseroberfläche und im frischen Bodenwasser beobachtet. Mikrobiologische Untersuchungen stützen dieses Ergebnis. Patching und Eardly (1997) beschrieben im Wasser unmittelbar über Tiefseesedimenten barophile Bakteriengemeinschaften, deren zellspezifische Aktivität mit den Gemeinschaften des Oberflächenwassers vergleichbar war.

7 Ausblick

Da der Gehalt an organischem Kohlenstoff (POC und DOC) im Ozean nichts über die Herkunft und die stofflichen Veränderungen des organischen Material aussagt, wurde in dieser Studie eine definierte Stoffklasse, die Sterole, herausgegriffen und ihr Schicksal näher betrachtet. Sterole können in eingeschränktem Maße als Biomarker verwendet werden, doch sind sie oft nicht ausreichend spezifisch. So ist z.B. Cholest-5-en-3 β -ol der wichtigste Marker für Zooplankton. Dieses Sterol tritt jedoch auch in verschiedenen Diatomeen auf. In dieser Arbeit wurden in den Diatomeen *Corethron pennatum (criophilum)* und *C. inerme* 4-methylierte Sterole gefunden, die im Wasser des Weddellmeeres, wenn überhaupt nachgewiesen, nur in Spuren vorkamen. Weil diese Sterole in den bisher untersuchten Diatomeen nicht bestimmt wurden, können sie als spezifische Biomarker für *Corethron* verwendet werden. Diese Sterole sind somit gut geeignet, um in Blütensituationen das Schicksal von absinkendem Algenmaterial bis zum Eintrag in die Sedimente weiter zu verfolgen. Da 4-methylierte Sterole von Crustaceen in erster Näherung unverdaut ausgeschieden werden (Andersen, 1996; Harvey et al., 1987), können durch diese Untersuchungen insbesondere Hinweise auf mikrobielle Stoffumsätze erhalten werden.

Corethron hat sich bereits früh in seiner Stammesgeschichte von anderen Diatomeen getrennt (Medlin et al., 1996). Es stellt sich die Frage nach einem Zusammenhang zwischen der frühen Abspaltung und den beobachteten Sterolen, die frühe Stufen in der Evolution der Sterolstrukturen darstellen. Die Strukturklärung der Sterole in *Corethron* sollte deshalb bis zur zweifelsfreien Identifizierung weitergeführt werden. Untersuchungen sollten auf andere *Corethron*-Arten auch aus anderen Regionen ausgedehnt werden, z.B. auf *Corethron hystrix Hensen*, die im Golfstrom vor Florida zu finden ist. Die Sterolzusammensetzung in mit *Corethron* eng verwandten Arten wie *Guinardia* und *Rhizosolenia* könnte Hinweise darauf geben, ob diese für Diatomeen ungewöhnlichen Sterole als taxonomisches Merkmal eingesetzt werden können.

24-Norcholesta-5,22*E*-dien-3 β -ol war das einzige C₂₆-Sterol, das in der Wasseroberfläche mit Anteilen bis zu 10 % am Gesamtsterolgehalt gefunden wurde. Die in antarktischen Gewässern vorherrschenden Diatomeen enthalten dieses Sterol jedoch nur als unbedeutende Nebenkomponente. Untersuchungen zur Sterolkomposition kleiner autotropher und heterotropher Organismen wie Protozoen können dazu beitragen, den Einfluß dieser

Ausblick

Organismen auf das Sterolmuster im Wasser besser zu verstehen und mögliche Quellen aufzudecken.

Mit zunehmender Wassertiefe wurde ein wachsender Anteil 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol beobachtet. Auch in den untersuchten Oberflächensedimenten des Weddellmeeres wurden hohe Anteile an 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol und seinem gesättigten Analogon gefunden. Die isolierte Lage des Weddellmeeres und der geringe aeolische Eintrag lassen eine marine Quelle für 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol wahrscheinlich scheinen. Weiterführende Untersuchungen sollten sich mit der Herkunft dieses Sterols beschäftigen.

Im herbstlichen Weddellmeer wurden zwei unterschiedliche Sterolverteilungen beobachtet (Mühlebach und Weber, in Druck). Während gelöstes Cholest-5-en-3 β -ol sehr gleichförmig verteilt war, zeigten alle anderen Sterole steile Konzentrationsgradienten von der ozeanischen Oberfläche in die Tiefe. Die Verteilung der Sterole wurde weder von aktuellen biologischen Ereignissen noch von den großen Zirkulationsprozessen des Weddellwirbels geprägt. Vielmehr kam der Auflösung und dem Um- und Abbau sinkender Partikel die wichtigste Rolle zu. Es wurde festgestellt, daß die Halbwertszeiten des Sterolabbaus und das Sinken von Partikeln auf ähnlichen Zeitskalen liegen. Deshalb bieten sich Sterole besonders an, um die Änderung der organischen Substanz in sinkenden Partikeln zu beschreiben. Insbesondere Untersuchungen im Bereich der antarktischen Frontensysteme, die für eine hohe biologische Produktion bekannt sind, können weiteren Aufschluß zum Schicksal der Sterole und einen möglichen Transport mit dem antarktischen Zwischenwasser in Bereiche niedriger Breiten geben. Umsatzzeiten in der Tiefsee des Weddellmeeres konnten mit den vorliegenden Daten zur Sterolverteilung nur grob abgeschätzt werden. Der Vergleich der Sterolverteilungen in direkt aufeinanderfolgenden Frühjahrs- und Herbstsituationen bei größerer Probendichte erlaubte genauere Ergebnisse zur Stabilität hochverdünnter Lösungen.

Literatur

- Andersen N. (1996) Biogeochemische Charakterisierung von Sinkstoffen und Sedimenten aus ostatlantischen Produktionssystemen mit Hilfe von Biomarkern. *Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen* **73**, 215 S.
- Arrigo K. R., Worthen D., Schnell A. und Lizotte M. P. (1998) Primary production in Southern Ocean waters. *Journal of Geophysical Research* **103**, 15587-15600.
- Atkinson A., Schnack-Schiel S. B., Ward P. und Marin V. (1997) Regional differences in the life cycles of *Calanoides acutus* (Copepoda: Calanoida) within the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Marine Ecology Progress Series* **150**, 99-111.
- Baker B. J. und Kerr R. G. (1993) Biosynthesis of marine sterols. In *Marine Natural Products - Diversity and Biosynthesis* (Hrsg. P. J. Scheuer), 1-32. Springer, Berlin.
- Ballantine J. A., Lavis A. Morris R. J. (1979) Sterols of the phytoplankton - effects of illumination and growth stage. *Phytochemistry* **18**, 1459-1466.
- Barbier M., Tusseau D., Marty J. C. und Saliot A. (1981) Sterols in aerosols, surface microlayer and subsurface water in the North-Eastern tropical Atlantic. *Oceanologica Acta* **4**, 77-84.
- Barrett S. M., Volkman J. K., Dunstan G. A. und LeRoi J.-M. (1995) Sterols of 14 species of marine diatoms (Bacillariophyta). *Journal of Phycology* **31**, 360-369.
- Bartsch A. (1989) Die Eisalgenflora des Weddellmeeres (Antarktis): Artenzusammensetzung und Biomasse sowie Ökophysiologie ausgewählter Arten. *Berichte zur Polarforschung* **63**, 110 S.
- Berdie L., Grimalt J. O. und Gjessing E. T. (1995) Hydrocarbons, alcohols and sterols in the dissolved + colloidal and particulate phases of the waters from a dystrophic lake, Skjervatjern Lake (Norway). *Water Research* **29**, 2017-2030.
- Bird C. W., Lynch J. M., Pirt F. J., Reid W. W., Brooks C. J. W. und Middleditch B. S. (1971) Steroids and squalene in *Methylococcus capsulatus* grown on methane. *Nature* **230**, 473-474.
- Bligh E. G. und Dyer W. J. (1959) A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology* **37**, 911-917.
- Bloch K. (1991) Cholesterol: evolution of structure and function. In *Biochemistry of Lipids, Lipoproteins and Membranes* (Hrsg. D. E. Vance und J. E. Vance), 363-381. Elsevier, Amsterdam.
- Brault M. und Simoneit B. R. T. (1987) Steroid and triterpenoid distributions in Bransfield Strait sediments: hydrothermally-enhanced diagenetic transformations. In *Advances in Organic Geochemistry 1987. Organic Geochemistry* **13**, 697-705.

Literatur

- Brown M. R., Dunstan G. A., Norwood S. J. und Miller K. A. (1996) Effects of harvest stage and light on the biochemical composition of the diatom *Thalassiosira pseudonana*. *Journal of Phycology* **32**, 64-73.
- Brownlow A. H. (1996) *Geochemistry*, 315-319. Prentice Hall, New Jersey.
- Boutry J. L. und Barbier M. (1980) New results about the C₂₆ sterols also concerning their possible origin. *Bulletin des sociétés chimiques belges* **89**, 1075-1079.
- Boutry J. L. und Barbier M. (1981) Hypermethylated side chain marine sterols: aspects of the gorgosterol-cholesterol bio-ecological relationships from model experiments. *Oceanologica Acta* **4**, 401-403.
- Boysen-Ennen E., Hagen W., Hubold G. und Piatkowski U. (1991) Zooplankton biomass in the ice-covered Weddell Sea, Antarctica. *Marine Biology* **111**, 227-235.
- Budzikiewicz H. (1972) Steroids. In *Biochemical applications of mass spectrometry* (Hrsg. G. Waller), 251-289. Wiley-Interscience, New York.
- Buma A. G. J. (1992) Factors controlling phytoplankton growth and species composition in the Antarctic Ocean. *Dissertation Universität Groningen*, Niederlande.
- Byskov A. G., Andersen C. Y., Nordholm L., Thørgersen H., Guoliang X., Wassmann O., Andersen J. V., Guddal E. und Roed T. (1995) Chemical structure of sterols that activate oocyte meiosis. *Nature* **374**, 559-562.
- Cahn R. S., Ingold C. K. und Prelog V. (1966) Spezifikation der molekularen Chiralität. *Angewandte Chemie* **78**, 413.
- Conte M. H., Volkman J. K. und Eglinton G. (1994) Lipid biomarkers of the Haptophyta. In *The Haptophyte Algae* (Hrsg. J. G. Green und B. S. C. Leadbeater). *Systematics Association Special Volume* **51**, 354-377. Clarendon Press, Oxford.
- Crawford R. M. und Hinz F. (1995) The spines of the centric diatom *Corethron criophilum*: light microscopy of vegetative cell division. *European Journal of Phycology* **30**, 95-105.
- Dachs J., Bayona J. M., Fowler S. W., Miquel J.-C. und Albaiges J. (1998) Evidence for cyanobacterial inputs and heterotrophic alteration of lipids in sinking particles in the Alboran Sea (SW Mediterranean). *Marine Chemistry* **60**, 189-210.
- Diercks A. R. und Asper V. L. (1997) In situ settling speeds of marine snow aggregates below the mixed layer: Black Sea and Gulf of Mexico. *Deep-Sea Research I* **44**, 385-398.
- Djerassi C. (1981) Recent studies in the marine sterol field. *Applied Chemistry* **53**, 873-890.
- Dower K. M., Lucas M. I., Phillips R., Dieckmann G. und Robinson D. H. (1996) Phytoplankton biomass, P-I-relationships and primary production in the Weddell Sea, Antarctica, during the austral autumn. *Polar Biology* **16**, 41-52.

- Dugdale R. und Wilkerson F. (1992) Nutrient limitation of new production in the sea. In *Primary Productivity and Biogeochemical Cycles in the Sea* (Hrsg. P. G. Falkowski und A. D. Woodhead), 107-122. Plenum Press, New York.
- El-Sayed S. und Fryxell G. A. (1993) Phytoplankton. In *Antarctic Microbiology* (Hrsg. E. I. Friedmann), 65-122. Wiley-Liss, New York.
- EOS Distributed Active Archive Center (DAAC) at the National Snow and Ice Data Center (1996), *University of Colorado*, Boulder, CO, U.S.
- Evershed R. P. (1993) Advances in silylation. In *Handbook of Derivatives for Chromatography* (Hrsg. K. Blau und J. Halket), 52-100. John Wiley & Sons, New York.
- Fahrbach E. (1993) Zirkulation und Wassermassenbildung im Weddellmeer. *Die Geowissenschaften* **7**, 246-253.
- Fahrbach E., Rohardt G., Scheele N., Schröder M., Strass V. und Wisotzki A. (1995a) Formation and discharge of deep and bottom water in the northwestern Weddell Sea. *Journal of Marine Research* **53**, 515-538.
- Fahrbach E., Schröder M. und Klepikov A. (1995b) Circulation and water masses in the Weddell Sea. *Berichte aus dem Fachbereich Physik - AWI* **65**, 1-32.
- Fahrbach E. und Gerdes D. (Hrsg.) (1997) Die Expedition ANTARKTIS XIII/4-5 des Forschungsschiffes „Polarstern“ 1996. *Berichte zur Polarforschung* **239**, 126 S.
- Fieser L. F. und Fieser M. (1961) *Steroide*, 1065 S. Verlag Chemie, Weinheim.
- Fischer G., Fütterer D., Gersonde R., Honjo S., Ostermann D. und Wefer G. (1988) Seasonal variability of particle flux in the Weddell Sea and its relation to ice cover. *Nature* **335**, 426-428.
- Folch J., Lees M. und Sloane-Stanley G. H. (1957) A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *Journal of Biological Chemistry* **226**, 497-509.
- Foldvik A., Gammelsroed und Toerresen T. (1985) Circulation and water masses on the southern Weddell Sea shelf. In *Oceanology of the Antarctic Continental Shelf* (Hrsg. S. S. Jacobs). *Antarctic Research Series* **43**, 5-20.
- Foster T. D. und Carmack E. (1976) Frontal zone mixing and Antarctic Bottom Water formation in the southern Weddell Sea. *Deep-Sea Research* **23**, 301-317.
- Froneman P. W. und Pakhomov E. A. (1998) Biogeographic study of the planktonic communities of the Prince Edward Islands (Southern Ocean). *Journal of Plankton Research* **20**, 653-669.
- Gagosian R. B. und Nigrelli G. E. (1979) The transport and budget of sterols in the western North Atlantic Ocean. *Limnology and Oceanography* **24**, 838-849.

Literatur

- Garrison D. L., Ackley S. F. und Buck K. R. (1983) A physical mechanism for establishing algal populations in frazil ice. *Nature* **306**, 363-365.
- Garrison D. L., Sullivan C. W. und Ackley S. F. (1986) Sea ice microbial communities in Antarctica. *BioScience* **36**, 243-250.
- Garrison L. D., Buck K. R. und Fryxell G. A. (1987) Algal assemblages in Antarctic pack ice and in ice-edge plankton. *Journal of Phycology* **23**, 564-572.
- Gillan F. T., McFadden G. I., Wetherbee R. und Johns R. B. (1981) Sterols and fatty acids of an Antarctic sea ice diatom, *Stauroneis amphioxys*. *Phytochemistry* **20**, 1935-1937.
- Gilpin J. A. und McLafferty F. W. (1957) Mass spectrometric analysis of aliphatic aldehydes. *Analytical Chemistry* **29**, 990-994.
- del Giorgio P. A., Cole J. J. und Cimleris A. (1997) Respiration rates in bacteria exceed phytoplankton production in unproductive aquatic systems. *Nature* **385**, 148-151.
- Gladu P. K., Patterson G. W., Wikfors G. W., Chitwood D. J. und Lusby W. R. (1991) Sterols of some diatoms. *Phytochemistry* **30**, 2301-2303.
- Gleitz M., Grossmann S., Scharek R. und Smetacek, V. (1996) Ecology of diatom and bacterial assemblages in water associated with melting summer sea ice in the Weddell Sea, Antarctica. *Antarctic Science* **8**, 135-146.
- Goad L.J. (1978) The sterols in marine invertebrates: composition, biosynthesis, and metabolites. In *Marine natural products - Chemical and Biological Perspectives* (Hrsg. P. J. Scheuer) **2**, 75-172. Academic Press, New York.
- Goad L. J. (1981) Sterol biosynthesis and metabolism in marine invertebrates. *Pure and Applied Chemistry* **51**, 837-852.
- Goad L.J. (1991) Inhibition of phytosterol biosynthesis and the consequences for plant growth. In *Ecological Chemistry and Biochemistry of Plant Terpenoids* (Hrsg. J. B. Harborne und F. A. Tomas-Barberau). *Proceedings of the Phytochemical Society of Europe* **31**, 209-230. Clarendon Press, Oxford.
- Goad L. J. und Akihisa T. (1997) *Analysis of sterols*, 437 S. Blackie Academic and Professional, London.
- Goodfellow R. M. (1974) *Dissertation University of Liverpool*, Großbritannien.
- Green G. und Nichols P. D. (1995) Hydrocarbons and sterols in marine sediments and soils at Davis Station, Antarctica: a survey for human-derived contaminants. *Antarctic Science* **7**, 137-144.
- Grieneisen M. L. (1994) Recent advances in our knowledge of ecdysteroid biosynthesis in insects and crustaceans. *Insect Biochemistry and Molecular Biology* **24**, 115-132.

- Gunstone F. D., Harwood J. L. und Padley F. B. (1986) *The Lipid Handbook*, 542-543. Chapman and Hall, London.
- Gurr M. I. und Harwood J. L. (1991) *Lipid biochemistry*, 263-265. Chapman and Hall, London.
- Hagen W. (1988) Zur Bedeutung der Lipide im antarktischen Zooplankton. *Berichte zur Polarforschung* **49**, 129 S.
- Hagen W., Van Vleet E. S. und Kattner G. (1996) Seasonal lipid storage as overwintering strategy of Antarctic krill. *Marine Ecology Progress Series* **134**, 85-89.
- Hallegraeff G. M., Nichols P. D., Volkman J. K., Blackburn S. I. und Everitt D. A. (1991) Pigments, fatty acids, and sterols of the toxic dinoflagellate *Gymnodinium catenatum*. *Journal of Phycology* **27**, 591-599.
- Hanke G. (1995) Vorkommen, Verteilung und Umsatz biogener organischer Spurenstoffe: Sterole in antarktischen Gewässern. *Berichte zur Polarforschung* **165**, 168 S.
- Harvey H. R., Eglinton G., O'Hara S. C. M. und Corner E. D. S. (1987) Biotransformation and assimilation of dietary lipids by *Calanus* feeding on a dinoflagellate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 3031-3040.
- Hempel G. (1985) On the biology of polar seas, particularly the Southern Ocean. In *Marine Biology of Polar Regions and Effects of Stress on Marine Organisms* (Hrsg. J. S. Gray und M. E. Christiansen), 3-33. John Wiley & Sons, New York.
- Holden M. J. und Patterson G. W. (1982) Taxonomic implication of sterol composition in the genus *Chlorella*. *Lipids* **17**, 215-219.
- Holden M. J. und Patterson G. W. (1991) Absence of sterol biosynthesis in oyster tissue culture. *Lipids* **26**, 81-82.
- Hopkinson C. S., Fry B. und Nolin A. L. (1997) Stoichiometry of dissolved organic matter dynamics on the continental shelf of the northeastern U.S.A. *Continental Shelf Research* **17**, 473-489.
- Hulth S., Tengberg A., Landen A. und Hall P. O. J. (1997) Mineralization and burial of organic carbon in sediments of the southern Weddell Sea (Antarctica). *Deep-Sea Research I* **44**, 955-981.
- Itoh T., Tani H., Fukushima K., Tamura T. und Matsumoto T. (1982) Structure-retention relationship of sterols and triterpene alcohols in gas chromatography on a glass capillary column. *Journal of Chromatography* **234**, 65-76.
- IUPAC-IUB (1967) The nomenclature of steroids, revised tentative rules 1967. *Biochemical Journal* **113**, 5ff.
- IUPAC-IUB (1989) The nomenclature of steroids, recommendations 1989. *European Journal of Biochemistry* **186**, 429ff.

Literatur

- Kindl H. (1991) *Biochemie der Pflanzen*, 209-219. Springer, Berlin.
- Laureillard J., Scribe P. und Saliot A. (1989) Biotransformation de lipides dans la chaîne alimentaire marine. *Oceanis* **15**, 605-608.
- Laureillard J. und Saliot A. (1993) Biomarkers in organic matter produced in estuaries: a case study of the Krka estuary (Adriatic Sea) using the sterol marker series. *Marine Chemistry* **43**, 247-261.
- Laureillard J., Pinturier L., Fillaux J. und Saliot A. (1997) Organic geochemistry of marine sediments of the Subantarctic Indian Ocean sector: lipid classes - sources and fate. *Deep-Sea Research* **44**, 1085-1108.
- de Leeuw J. W. und Baas M. (1986) Early-stage diagenesis of steroids. In *Methods in Geochemistry and Geophysics - Biological Markers in the Sedimentary Record* (Hrsg. R. B. Johns), 101-123. Elsevier.
- Lehmal H., Grabowski V. und Kirst G. O. (1998) Fatty acids and sterols of ice diatoms. In *Plant Lipids. 13th International Symposium on Plant Lipids*, Sevilla. Abstracts, in Druck.
- Li Y.-H., Feely H. W. und Toggweiler J. R. (1980) ^{228}Ra and ^{228}Th concentrations in GEOSECS Atlantic surface waters. *Deep-Sea Research* **27**, 545-555.
- Libes S. M. (1992) *An introduction to marine biogeochemistry*. 734 S., John Wiley & Sons, New York.
- Mackenzie A. S., Brassell S. C., Eglinton G. und Maxwell J. R. (1982) Chemical fossils: the geological fate of steroids. *Science* **217**, 491-504.
- Madureira L. A., Conte M. H. und Eglinton G. (1995) Early diagenesis of lipid biomarker compounds in North Atlantic sediments. *Paleoceanography* **10**, 627-642.
- Marshall W. A. (1996) Biological particles over Antarctica. *Nature* **383**, 680.
- Martin J. H., Knauer G. A., Karl D. M. und Broenkow W. W. (1987) Vertex: carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep-Sea Research* **34**, 267-285.
- Marty Y., Quemeneur M., Aminot A. und Le Corre P. (1996) Laboratory study on degradation of fatty acids and sterols from urban wastes in seawater. *Water Research* **30**, 1127-1136.
- Mathot S., Becquevort S. und Lancelot C. (1991) Microbial communities from the sea ice and adjacent water column at the time of ice melting in the northwestern part of the Weddell Sea. *Polar Research* **10**, 267-275.
- Maxwell J. R., Mackenzie A. S. und Volkman J. K. (1980) Configuration at C-24 in steranes and sterols. *Nature* **286**, 694-697.

- Mayzaud P., Chanut J. P. und Ackman R. G. (1989) Seasonal changes of the biochemical composition of marine particulate matter with special reference to fatty acids and sterols. *Marine Ecology Progress Series* **56**, 189-204.
- Medlin L. K., Kooistra W. H. C. F., Gersonde R. und Wellbrock U. (1996) Evolution of the diatoms (Bacillariophyta). II. Nuclear-encoded small-subunit rRNA sequence comparisons confirm a paraphyletic origin for the centric diatoms. *Molecular Biology and Evolution* **13**, 67-75.
- Mensch M., Smethie Jr. W. M., Schlosser P., Weppernig R. und Bayer R. (1998) Transient tracer observations from the western Weddell Sea during the drift and recovery of Ice Station Weddell. In *Oceanology of the Antarctic Continental Shelf* (Hrsg. S. S. Jacobs und R. F. Weiss). *Antarctic Research Series* **75**, in Druck.
- Michener R. H. und Schell D. M. (1994) Stable isotope ratios as tracers in marine aquatic food webs. In *Stable isotopes in ecology and environmental science* (Hrsg. K. Lajtha und R. H. Michener), 138-158. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Mimura T., Okabe M., Satake M., Nakanishi T., Inada A., Fujimoto Y., Hata F., Matsumura Y. und Ikekawa N. (1986) Fatty acids and sterols of the tunicate *Salpa thompsoni* from the Antarctic Ocean: chemical composition and hemolytic activity. *Chemical and Pharmacological Bulletin* **34**, 4562-4568.
- Moriarty D. J. W. und O'Donohue M. J. (1995) Organic carbon transport from the Southern Ocean and bacterial growth in the Antarctic intermediate water masses of the Tasman Sea. *Marine Ecology Progress Series* **119**, 291-297.
- Morris R. J. (1984) Studies of a spring phytoplankton bloom in an enclosed experimental ecosystem. II. Changes in the component fatty acids and sterols. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **71**, 59-70.
- Mühlebach A. und Weber K. (in Druck) Origins and fate of dissolved sterols in the Weddell Sea, Antarctica. In *Advances in Organic Geochemistry 1997. Organic Geochemistry*.
- Mühlebach A., Albers C. und Kattner G. (eingereicht) Differences in the sterol composition of dominant zooplankton of the polar oceans. *Lipids*.
- Mühlebach A. (eingereicht) Sterole in Oberflächenwasser, Tiefsee und Sedimenten des Weddellmeeres, Antarktis. *Geowissenschaften und Umwelt*.
- Napolitano G. (1994) The relationship of lipids with light and chlorophyll measurements in freshwater algae and periphyton. *Journal of Phycology* **30**, 943-950.
- Nes W. R. und McKean M. L. (1977) *Biochemistry of steroids and other isopentenoids*. 690 S. University Park Press, Baltimore.
- Nichols D. S., Nichols P. D. und Sullivan C. W. (1993) Fatty acid, sterol and hydrocarbon composition of Antarctic sea ice diatom communities during the spring bloom in McMurdo Sound. *Antarctic Science* **5**, 271-278.

Literatur

- Nichols P. D., Palmisano A. C., Smith G. A. und White D. C. (1986) Lipids of the Antarctic sea ice diatom *Nitzschia cylindrus*. *Phytochemistry* **25**, 1649-1653.
- Nichols P. D., Palmisano A. C., Rayner M. S., Smith G. A. und White D. C. (1990) Occurrence of novel C₃₀ sterols in Antarctic sea-ice diatom communities during a spring bloom. *Organic Geochemistry* **15**, 503-508.
- Nichols P. D., Skerratt J. H., Davidson A., Burton H. und McMeekin T. A. (1991) Lipids of cultured *Phaeocystis pouchetii*: signatures for food-web, biogeochemical and environmental studies in Antarctica and the Southern Ocean. *Phytochemistry* **30**, 3209-3214.
- De Niro M. J. und Epstein S. (1978) Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 495-506.
- NIST-EPA Mass Spectral Database (1992) 62000 Spectra.
- Nöthig E.-M. (1988) Untersuchungen zur Ökologie des Phytoplanktons im südöstlichen Weddellmeer (Antarktis) im Jan./Feb. 1985. *Berichte zur Polarforschung* **53**, 118 S.
- Orcutt D. M. und Patterson G. W. (1975) Sterol, fatty acid and elemental composition of diatoms grown in chemically defined media. *Comparative Biochemistry and Physiology* **50B**, 579-583.
- Paillard D., Ghil M. und le Treut H. (1993) Dissolved organic matter and the glacial-interglacial pCO₂ problem. *Global Biogeochemical Cycles* **7**, 901-914.
- Patterson G. W. (1984) Chemical and physical methods in the analysis of plant sterols: mass spectrometry. In *Isopentenoids in Plants Biochemistry and Function* (Hrsg. W. D. Nes), 307-312. Dekker, New York.
- Patterson G. W. (1987) Sterol synthesis and distribution in algal phylogeny. In *The Metabolism, Structure and Function of Plant Lipids* (Hrsg. P. K. Stumpf, J. B. Mudd und W. D. Nes), 631-636. Plenum Press, New York.
- Patching J. W. und Eardly D. (1997) Bacterial biomass and activity in the deep waters of the eastern Atlantic - evidence of a barophilic community. *Deep-Sea Research I* **44**, 1655-1670.
- Pudsey C. J. und King P. (1997) Particle fluxes, benthic processes and the palaeoenvironmental record in the Northern Weddell Sea. *Deep-Sea Research I* **44**, 1841-1876.
- Prahl F. G., Eglinton G., Corner E. D. S., O'Hara S. C. M. und Forsberg T. E. V. (1984) Changes in plant lipids during passage through the gut of *Calanus*. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* **64**, 317-334.
- Pye K. (1987) *Aeolian dust and dust deposits*, 195-197. Academic Press, London.

- Rahier A. und Benveniste P. (1989) Mass spectral identification of phytosterols. In *Analysis of Sterols and Other Biologically Significant Steroids* (Hrsg. N. D. Nes und E. J. Parish), 223-250. Academic Press, San Diego.
- Rieley G., Raven A. M., Lawson A., Evershed R. P., Maxwell J. R. und Parkes R. J. (1997) Does the preservation potential of algal and leaf lipids during microbial degradation differ? In *Organic Geochemistry. 18th International Meeting on Organic Geochemistry*, Maastricht. Abstracts Part I, 9-10.
- Repeta D. J., McCaffrey M. A. und Farrington J. W. (1992) Organic geochemistry as a tool to study upwelling systems. Recent results from the Peru and Namibian shelves. In *Upwelling systems: evolution since the early Miocene* (Hrsg. C. P. Summerhayes, W. L. Prell und K. C. Emeis). *Geological Society Special Publication* **63**, 257-271. Blackwell, London.
- Rivkin R. B. (1991) Seasonal patterns of planktonic production in McMurdo Sound, Antarctica. *American Zoology* **31**, 5-16.
- Robinson N., Cranwell P. A., Finlay B. J. und Eglinton G. (1984) Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments I. *Organic Geochemistry* **6**, 143-152.
- Rohmer M., Kokke W., Fenical W. und Djerassi C. (1980) Isolation of two new C₃₀ sterols, 24E-24-n-propylidenecholesterol and 24-n-propylcholesterol, from a cultured *Chrysophyte*. *Steroids* **35**, 219-231.
- Rontani J.-F., Cuny P. und Aubert C. (1997) Rates and mechanism of light-dependent degradation of sterols in senescent cells of phytoplankton. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **111**, 139-144.
- Saliot A. und Barbier M. (1973) Sterols from sea water. *Deep-Sea Research* **20**, 1077-1082.
- Saliot A., Goutx M., Fevrier A., Tusseau D. und Andrie C. (1982) Organic sedimentation in the water column in the Arabian Sea: relationship between the lipid composition of small and large-size, surface and deep particles. *Marine Chemistry* **11**, 257-278.
- Santos V., Billett D. S. M., Rice A. L. und Wolff G. A. (1994) Organic matter in deep-sea sediments from the Porcupine Abyssal Plain in the north-east Atlantic Ocean. I - Lipids. *Deep-Sea Research I* **41**, 787-819.
- Scharek R. (1991) Die Entwicklung des Phytoplanktons im östlichen Weddellmeer (Antarktis) beim Übergang vom Spätwinter zum Frühjahr. *Berichte zur Polarforschung* **94**, 195 S.
- Schenke R. (Hrsg.) (in Druck) Die Expedition Antarktis XV/2 des Forschungsschiffes „Polarstern“ 1997/98. *Berichte zur Polarforschung*.
- Schlosser P., Bullister J. L. und Bayer R. (1991) Studies of deep water formation and circulation in the Weddell Sea using natural and anthropogenic tracers. *Marine Chemistry* **35**, 97-122.

Literatur

- Schneider D. A., Backman J., Curry W. B. und Possnert G. (1996) Paleomagnetic constraints on sedimentation rates in the Eastern Arctic Ocean. *Quaternary Research* **46**, 62-71.
- Serrazanetti G. P., Conte L. S. und Cattani O. (1989) Aliphatic hydrocarbons and sterol content of zooplankton of the Emilia-Romagna coast (Northern Adriatic). *Comparative Biochemistry and Physiology* **94B**, 143-148.
- Serrazanetti G. P., Conte L. S., Pagnucco C., Bergami C. und Milani L. (1992) Sterol content in zooplankton of Adriatic Sea open water. *Comparative Biochemistry and Physiology* **102B**, 743-746.
- Sharp J. H., Benner R., Bennett L., Carlson C. A., Fitzwater S. E., Peltzer E. T. und Tupas L. M. (1995) Analyses of dissolved organic carbon in seawater: the JGOFS EqPac methods comparison. *Marine Chemistry* **48**, 91-108.
- Sigg L. und Stumm W. (1994) *Aquatische Chemie*, 341-348. Teubner, Stuttgart.
- Simoneit B. R. T. (1991) An assessment of terrestrial higher molecular weight lipid compounds in aerosol particulate matter over the south Atlantic from about 30 - 70 °S. *Chemosphere* **23**, 447-465.
- Skerratt J. H., Nichols P. D., McMeekin T. A. und Burton H. (1995) Seasonal and inter-annual changes in planktonic biomass and community structure in eastern Antarctica using signature lipids. *Marine Chemistry* **51**, 93-113.
- Smith D. J., Eglinton G., Morris R. J. und Poutanen E. L. (1982) Aspects of the steroid geochemistry of a recent diatomaceous sediment from the Namibian Shelf. *Oceanologica Acta* **5**, 365-378.
- Stryer L. (1990) *Biochemie*, 580-585. Spektrum, Heidelberg.
- Sullivan C. W., Cota G. F., Krempin D. W. und Smith Jr. W. O. (1990) Distribution and activity of bacterioplankton in the marginal ice zone of the Weddell-Scotia Sea during austral spring. *Marine Ecology Progress Series* **63**, 239-252.
- Sun M.-Y. und Wakeham S. G. (1998) A study of oxic/anoxic effects on degradation of sterols at the simulated sediment-water interface of coastal sediments. *Organic Geochemistry* **28**, 773-784.
- Taguchi S. und Laws E. A. (1988) On the microparticles which pass through glass fiber filter type GF/F in coastal and open waters. *Journal of Plankton Research* **10**, 999-1008.
- Taton M., Salmon F., Pascal S. und Rahier A. (1994) Plant sterol biosynthesis: recent advances in the understanding of oxidative demethylations at C4 and C14. *Plant Physiology and Biochemistry* **32**, 751-760.
- Taylor F. J. R. und Pollinger U. (1987) Ecology of dinoflagellates. In *The Biology of Dinoflagellates* (Hrsg. Taylor F. J. R.), 399-529. Blackwell Scientific Publication Botanical Monographs, Oxford.

- Ternois Y., Sicre M.-A., Boireau A., Beaufort L., Miquel J.-C. und Jeandel C. (1998) Hydrocarbons, sterols and alkenones in sinking particles in the Indian Ocean sector of the Southern Ocean. *Organic Geochemistry* **28**, 489-501.
- Thiele O. W. (1979) *Lipide, Isoprenoide mit Steroiden*, 265-297. Thieme, Stuttgart.
- Toggweiler J. R. (1989) Is the downward dissolved organic matter (DOM) flux important in carbon transport? In *Productivity of the Ocean: Present and Past* (Hrsg. W. H. Berger, V. S. Smetacek und G. Wefer), 65-83. John Wiley & Sons Limited, Chichester UK.
- Tsitsa-Tzardis E., Patterson G., Wikfors G. H., Gladu P. K. und Harrison D. (1993) Sterols of *Chaetoceros* and *Skeletonema*. *Lipids* **28**, 465-467.
- Venkatesan M. I. und Santiago C. A. (1989) Sterols in marine sediments: novel tracers to examine habitats of cetaceans, pinnipeds, penguins and humans. *Marine Biology* **102**, 431-437.
- Veron B., Dauguet J.-C. und Billard C. (1996) Sterolic biomarkers in marine phytoplankton. I. Free and conjugated sterols of *Pavlova lutheri* (Haptophyta). *European Journal of Phycology* **31**, 211-215.
- Veron B., Dauguet J.-C. und Billard C. (1998) Sterolic biomarkers in marine phytoplankton. II. Free and conjugated sterols of seven species used in mariculture. *Journal of Phycology* **34**, 273-279.
- Virtue P., Nichol S. und Nichols P. D. (1993) Changes in the digestive gland of *Euphausia superba* during short-term starvation: lipid class, fatty acids and sterol content and composition. *Marine Biology* **117**, 441-448.
- Volkman J. K., Eglinton G. und Corner E. D. S. (1980) Sterols and fatty acids of the marine diatom *Biddulphia sinensis*. *Phytochemistry* **19**, 1809-1813.
- Volkman J. K., Gillan F. T., Johns R. B. und Eglinton G. (1981) Sources of neutral lipids in a temperate intertidal sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 1817-1828.
- Volkman J. K. (1986) A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* **9**, 83-99.
- Volkman J. K., Farrington J. W. und Gagosian R. B. (1987) Marine and terrigenous lipids in coastal sediments from the Peru upwelling region at 15 °S: sterols and triterpene alcohols. *Organic geochemistry* **11**, 463-477.
- Volkman J.K. und Hallegraeff G. M. (1988) Lipids in marine diatoms of the genus *Thalassiosira*: Predominance of 24-methylencholesterol. *Phytochemistry* **27**, 1389-1394.
- Volkman J. K., Barrett S. M., Dunstan G. A. und Jeffrey S. W. (1993) Geochemical significance of the occurrence of dinosterol and other 4-methyl sterols in a marine diatom. *Organic Geochemistry* **20**, 7-15.

Literatur

- Wakeham S. G. und Lee C. (1993) Production, transport, and alteration of particulate organic matter in the marine water column. In *Organic Geochemistry* (Hrsg. M. Engel und S. Macko), 145-169. Plenum Press, New York.
- Wakeham S. G. (1995) Lipid biomarkers for heterotrophic alteration of suspended particulate organic matter in oxygenated and anoxic water columns of the ocean. *Deep-Sea Research* **42**, 1749-1771.
- Wakeham S. G., Hedges J. I., Lee C., Peterson M. L. und Hernes P. J. (1997) Composition and transport of lipid biomarkers through the water column and surficial sediments of the equatorial Pacific Ocean. *Deep-Sea Research II* **44**, 2131-2162.
- Wefer G. und Fischer G. (1991) Annual primary production and export flux in the Southern Ocean from sediment trap data. *Marine Chemistry* **35**, 597-613.
- Weil L. und Quentin K.-E. (1974) Zur Analytik von Pestiziden im Wasser. *Wasser- und Abwasser-Forschung* **5**, 147-152.
- Wiebe W. J., Sheldon Jr. W. M. und Pomeroy L. R. (1992) Bacterial growth in the cold: evidence for an enhanced substrate requirement. *Applied and Environmental Microbiology* **58**, 359-364.
- Withers N. (1983) Dinoflagellate sterols. In *Marine Natural Products - Chemical and Biological Perspectives* (Hrsg. P. J. Scheuer) **5**, 87-130. Academic Press, New York.
- Zuniga G. E., Alberdi M., Fernandez J., Montiel P. und Corcuera L. J. (1994) Lipid content in leaves of *Deschampsia Antarctica* from the maritime Antarctic. *Phytochemistry* **37**, 669-672.

Danksagung

Meinem Doktorvater PD Dr. G. Kattner danke ich herzlich für sein Interesse an meiner Arbeit, viele anregende Diskussionen und den großzügig gewährten Freiraum.

Prof. Dr. W. Balzer übernahm bereitwillig das Korreferat.

Bei Dr. K. Weber möchte ich mich herzlich für ausgezeichnete Arbeitsbedingungen, wesentliche Denkanstöße und seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft bedanken.

Mein Dank gilt dem Fahrtleiter der „Polarstern“-Expedition ANTXIII/4, Dr. E. Fahrbach, für die souveräne Fahrtleitung sowie der Besatzung des FS „Polarstern“ für die sichere Fahrt und die tatkräftige Unterstützung bei der Probennahme. Ich danke allen Wissenschaftlern, die mir wichtige Daten zur Biologie und Ozeanographie des Weddellmeeres überlassen haben und damit eine fundierte Diskussion meiner Daten zur Sterolverteilung erlaubten. Namentlich erwähnt seien K. Bulsiewicz, Frau C. Dubischar, Dr. E. Fahrbach, Dr. M. Hoppema, G. Rohardt, Dr. M. Schröder, Dr. V. Spiridonov und A. Wisotzki.

Dr. R. Crawford, P. Koschinski, Frau F. Hinz und Frau H. Lehmal danke ich für die Anzucht von antarktischen Diatomeen, die wichtige Hinweise auf die Quellen der Sterole ermöglichten.

Ich danke allen Mitarbeitern des Institutes, die bereit waren, meine Ergebnisse zu diskutieren, mich an ihrem Fachwissen teilhaben ließen und mich so auf viele neue Ideen brachten.

Ganz besonderer Dank gebührt meiner Familie für ihr in mich gesetztes Vertrauen und ihre liebevolle Unterstützung und Aufmunterung. Allen, die meine Launen während den „Hochs“ und „Tiefs“ dieser Arbeit mit Gleichmut ertragen haben, ein herzliches „Danke“!

Danksagung

Anhang A1:

Konzentrationen an gelösten Sterolen [ng/l] in Seewasser entlang des Schnittes von Kapp Norvegia (Station PS40-69, 2140 km) bis zur Antarktischen Halbinsel (Station PS40-103, 0 km). Die Numerierung der Stationen entspricht den offiziellen „Polarstern“-Stationen während der Expedition ANT XIII/4. Geographische Positionen der Stationen siehe Anhang A3.

1	24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	8	24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol
3	Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol	11	24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol
5	Cholest-5-en-3 β -ol	20	24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol

Station (PS40-)	Entfernung [km]	Tiefe [m]	1	3	5	8	11	20
69	2140	40	4,6	8,7	12	6,9	2,9	1,4
		180	3,3	6,4	15	13	2,7	1,5
		650	0,79	2,1	14	2,4	0,46	1,6
		750	0,22	0,5	15	0,83	0,15	0,4
71	2070	40	2,0	2,6	6,8	10	1,8	0,74
		150	0,48	0,92	3,0	2,4	0,25	0,32
		1000	0,21	0,76	4,8	1,7	0,20	0,58
		2060	0,04	0,13	3,3	0,20	0,06	0,20
		2160	0,14	0,31	3,5	0,58	0,14	0,45
75	1960	10	1,9	4,5	7,7	11	2,2	1,5
		320	0,25	1,1	5,7	2,2	0,27	1,9
		500	0,16	0,72	6,7	1,4	0,24	0,52
		1500	0,12	0,53	4,0	1,5	0,17	1,1
		3000	0,04	0,24	2,9	0,41	0,10	0,25
		4620	0,02	0,07	2,7	0,10	0,04	0,12
79	1730	4720	0,05	0,20	5,9	0,33	0,08	0,28
		10	1,00	3,3	6,4	7,6	0,46	0,64
		240	0,23	1,00	3,4	1,4	0,17	0,34
		500	0,12	0,49	4,2	0,81	0,09	0,22
		1500	0,10	0,90	9,3	1,2	0,27	0,38
		3000	0,04	0,23	3,8	0,37	0,05	0,50
		4700	0,07	0,21	3,8	0,24	0,05	0,11
83	1440	4800	0,02	0,13	4,3	0,17	0,05	0,17
		10	1,10	0,98	5,8	2,4	0,83	0,72
		1500	0,06	0,36	5,6	0,57	0,10	0,57
		3000	0,12	0,79	6,7	1,1	0,16	0,27
		4730	0,03	0,07	8,0	0,10	0,31	0,80
86	1110	4830	n.d.	0,07	4,1	0,10	0,04	0,14
		10	1,5	2,3	5,4	3,6	0,60	0,48
		250	0,31	1,1	4,9	0,96	0,23	1,2
		500	0,15	0,53	5,7	0,57	0,10	0,66
		1500	0,07	0,40	4,6	0,51	0,11	0,29
		3000	0,03	0,16	3,8	0,23	0,07	0,20
90	820	4670	n.d.	0,07	3,5	0,07	0,03	0,09
		4770	0,05	0,14	5,9	0,14	0,05	0,18
		10	2,2	2,2	6,1	5,5	0,95	1,5
		250	0,29	0,97	5,4	1,5	0,22	1,2
		500	0,14	0,39	6,4	0,47	0,08	0,25
		1500	0,09	0,51	4,5	0,57	0,15	0,34
		3000	0,06	0,25	4,9	0,35	0,09	0,17
4600	0,24	0,40	7,3	0,59	0,15	0,24		
4700	0,03	0,10	8,3	0,13	0,04	0,12		

Anhang A1

Station (PS40-)	Entfernung [km]	Tiefe [m]	1	3	5	8	11	20
94	510	40	2,2	3,7	7,0	5,4	1,3	1,4
		250	0,50	1,9	7,7	3,1	0,47	1,2
		500	0,52	1,2	10	1,7	0,42	0,45
		1500	0,06	0,40	4,6	0,68	0,09	0,41
		3000	0,03	0,17	5,3	0,30	0,07	0,22
		4500	0,04	0,11	3,9	0,11	0,04	0,08
		4600	0,05	0,20	5,4	0,25	0,07	0,18
95	430	4430	0,03	0,13	4,9	0,24	0,08	0,04
96	340	4180	0,04	0,18	3,5	0,20	0,06	0,22
97	250	3520	0,06	0,26	3,5	0,22	0,07	0,16
98	210	2860	0,03	0,10	2,2	0,15	0,05	0,11
99	170	40	1,5	2,0	4,8	4,3	0,81	0,62
		250	0,19	0,62	3,9	0,77	0,20	0,35
		630	0,13	0,87	6,5	1,2	0,23	0,51
		1000	0,07	0,30	3,4	0,53	0,09	0,30
		2000	0,04	0,18	3,6	0,29	0,07	0,18
		2250	0,03	0,08	4,7	0,13	0,03	0,09
		2400	n.d.	0,07	2,2	0,09	0,03	0,10
100	140	1930	0,05	0,10	2,3	0,15	0,40	1,4
		2030	0,06	0,13	2,6	0,20	0,07	0,14
101	100	520	0,03	0,12	3,6	0,18	0,04	0,16
		740	0,03	0,13	2,2	0,24	0,05	0,20
		890	0,04	0,15	2,2	0,23	0,06	0,16
		990	0,08	0,14	2,0	0,24	0,09	0,27
102	60	40	0,40	0,76	3,5	1,2	0,29	0,48
		250	1,6	1,9	3,9	3,5	0,95	0,80
103	0	40	1,5	2,3	6,2	3,8	1,1	1,5
		150	1,1	1,5	6,3	2,1	0,74	0,99
		190	0,58	0,74	20	1,2	0,43	0,57
		290	0,55	0,69	13	1,2	0,38	0,98

Vergleichsmaterial

Konzentrationen an gelösten Sterolen [ng/l] in eisfreiem Oberflächenwasser entlang des 0°-Meridians.

1	24-Norcholesta-5,22E-dien-3β-ol	8	24-Methylcholesta-5,22E-dien-3β-ol
3	Cholesta-5,22E-dien-3β-ol	11	24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3β-ol
5	Cholest-5-en-3β-ol	20	24-Ethylcholest-5-en-3β-ol

Station (PS40-)	Breite S	Tiefe [m]	1	3	5	8	11	20
	56° 30'	10	6,9	2,7	8,5	23	9,1	1,6
38	57° 00'	10	13	14	20	45	28	3,4
42	59° 00'	10	3,3	3,3	17	22	4,1	5,5
44	60° 00'	10	9,3	12	20	39	16	3,9
46	61° 00'	10	3,3	5,4	10	24	5,7	1,7
48	62° 00'	10	5,6	8,8	13	37	13	2,7

Anhang A2:

Konzentrationen an partikulären Sterolen [ng/l] in Seewasser entlang des Schnittes von Kapp Norvegia (Station PS40-69, 2140 km) bis zur Antarktischen Halbinsel (Station PS40-102, 60 km).

1	24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	8	24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol
3	Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol	11	24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol
5	Cholest-5-en-3 β -ol	20	24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol

Station (PS40-)	Entfernung [km]	Tiefe [m]	1	3	5	8	11	20
69	2140	40	2,0	5,3	6,6	3,6	1,5	0,49
		180	17	47	65	59	14	10
		650	2,8	12	26	4,9	1,5	1,7
71	2070	750	0,47	1,8	6,8	2,5	0,36	1,3
		40	6,7	12	14	18	5,9	2,7
		500	0,21	1,3	5,5	2,1	0,22	0,81
75	1960	2060	0,07	0,33	2,5	0,68	0,1	0,33
		2160	0,12	0,48	3,4	0,82	0,14	0,35
		320	0,33	2,7	7,8	2,8	0,41	0,72
79	1730	4620	0,05	0,41	5,5	0,37	0,11	0,25
		10	6,1	34	17	22	3,6	4,1
		240	0,46	4,8	9,8	4,8	0,35	2,8
83	1440	500	0,15	1,4	6,3	1,6	0,13	1,8
		4700	0,06	0,85	3,3	0,49	0,08	0,34
		4800	0,02	0,23	3,4	0,25	0,05	0,21
86	1110	10	8,8	13	16	16	9,3	8,5
		4730	n.d.	0,14	2,2	0,13	0,06	0,18
		4830	0,03	0,21	2,3	0,18	0,06	0,21
90	820	10	5,8	14	8,8	8,3	3,2	2,6
		250	3,5	22	57	6,0	2,2	6,5
		500	0,09	0,77	6,3	0,42	0,08	1,9
94	510	4670	n.d.	0,09	1,6	0,06	0,03	0,07
		4770	0,03	0,13	1,9	0,12	0,03	0,13
		10	9,8	12	13	20	6,5	7,4
95	430	250	1,2	7,6	16	14	1,1	6,9
		500	0,15	1,1	3,5	0,96	0,15	0,26
		4600	0,12	0,56	3,2	0,38	0,17	0,28
96	340	4700	0,08	0,78	8,6	0,38	0,18	0,18
		40	11	20	14	19	8,2	6,7
		250	1,2	8,0	17	12	1,3	5,1
97	250	500	0,46	2,5	6,2	2,9	0,43	0,93
		4500	0,02	0,17	2,2	0,14	0,06	0,09
		4600	0,06	0,44	2,9	0,45	0,12	0,24
98	210	4430	0,04	0,32	3,5	0,45	0,11	0,31
		4180	0,08	0,83	3,2	0,49	0,17	0,32
		3520	0,04	0,32	3,0	0,46	0,11	0,31
99	170	2860	0,09	0,29	2,0	0,33	0,11	0,18
		40	12	24	30	25	7,0	3,6
		250	0,22	1,6	5,3	1,9	0,38	1,3
		2250	0,04	0,18	3,4	0,32	0,07	0,18
		2400	0,09	0,23	2,7	0,32	0,09	0,19
		2500	0,15	0,41	3,5	0,42	0,12	0,22

Anhang A2

Station (PS40-)	Entfernung [km]	Tiefe [m]	1	3	5	8	11	20
100	140	1930	0,11	0,28	3,5	0,37	0,13	0,18
		2030	0,12	0,31	2,2	0,39	0,14	0,20
101	100	520	0,09	0,51	2,7	0,64	0,09	0,30
		740	0,05	0,21	1,6	0,31	0,06	0,41
		890	0,11	0,47	3,5	0,68	0,14	0,29
		990	0,12	0,4	3,4	0,62	0,15	0,90
102	60	40	6,0	8,7	35	12	2,0	8,5
		250	4,8	10	15	13	5,0	9,1
		340	0,62	2,1	8,0	2,5	0,49	1,5
		440	0,57	1,4	7,1	1,8	0,5	0,73

Vergleichsmaterial

Konzentrationen an partikulären Sterolen [ng/l] in eisfreiem Oberflächenwasser entlang des 0°-Meridians.

1	24-Norcholesta-5,22E-dien-3β-ol	8	24-Methylcholesta-5,22E-dien-3β-ol
3	Cholesta-5,22E-dien-3β-ol	11	24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3β-ol
5	Cholest-5-en-3β-ol	20	24-Ethylcholest-5-en-3β-ol

Station (PS40-)	Breite S	Tiefe [m]	1	3	5	8	11	20
38	57° 00'	10	2,1	2,5	6,8	8,3	4,4	0,34
42	59° 00'	10	0,74	1,2	4,6	6	0,79	0,23
44	60° 00'	10	0,75	1,9	5,1	6	1,3	0,20

Anhang A3: Biologische Begleitmessungen

Konzentrationen an Chlorophyll α , POC (Particulate Organic Carbon) und PON (Particulate Organic Nitrogen) in Seewasser entlang des Schnittes von Kapp Norvegia (Station PS40-69) bis zur Antarktischen Halbinsel (Station PS40-103) während der „Polarstern“-Expedition ANT XIII/4.

Station (PS40-)	Breite S	Länge W	Tiefe [m]	Chl α [$\mu\text{g/l}$]	POC [mg/l]	PON [mg/l]
69	70° 58'	11° 42'	10	0,10	n.a.	n.a.
			20	0,09	0,041	0,006
			40	0,09	0,046	0,008
			60	0,09	0,040	0,007
			80	0,09	0,045	0,008
			100	0,10	0,033	0,006
			200	0,13	0,048	0,006
			250	0,05	0,032	0,006
			400	0,03	0,036	0,006
			700	0,02	0,024	0,004
71	70° 37'	12° 42'	10	0,15	n.a.	n.a.
			20	0,12	0,077	0,016
			40	0,07	0,065	0,011
			60	0,12	0,081	0,015
			80	0,11	0,098	0,019
			100	0,08	0,046	0,005
			200	0,02	0,023	0,002
75	69° 59'	14° 44'	10	0,15	n.a.	n.a.
			20	0,13	0,046	0,009
			40	0,14	0,052	0,010
			60	0,14	0,037	0,008
			80	0,16	0,111	0,010
			100	0,07	0,046	0,008
			200	0,03	0,033	0,005
77	69° 15'	16° 49'	10	0,13	n.a.	n.a.
			20	0,12	0,081	0,016
			40	0,11	0,04	0,008
			60	0,11	0,053	0,01
			80	0,08	0,024	0,003
			100	0,04	0,065	0,01
			150	0,02	0,032	0,004
			220	0,01	0,028	0,004
			250	0,01	0,028	0,004
79	68° 25'	18° 56'	10	0,14	n.a.	n.a.
			20	0,14	0,041	0,009
			40	0,12	0,029	0,006
			60	0,14	0,029	0,007
			80	0,10	0,026	0,006
			100	0,06	0,018	0,003
			200	0,01	0,015	0,002
81	67° 42'	21° 39'	10	0,15	n.a.	n.a.
			20	0,14	n.a.	n.a.
			40	0,14	n.a.	n.a.
			60	0,14	n.a.	n.a.
			80	0,12	n.a.	n.a.
			100	0,07	n.a.	n.a.
			200	0,03	n.a.	n.a.

Anhang A3

Station (PS40-)	Breite S	Länge W	Tiefe [m]	Chl <i>a</i> [$\mu\text{g/l}$]	POC [mg/l]	PON [mg/l]
83	67° 4'	24° 52'	10	0,15	n.a.	n.a.
			20	0,14	0,040	0,005
			40	0,14	0,045	0,009
			60	0,14	0,046	0,006
			80	0,11	0,048	0,005
			100	0,07	0,032	0,004
			200	0,04	0,034	0,004
85	66° 22'	29° 30'	10	0,16	n.a.	n.a.
			20	0,12	n.a.	n.a.
			40	0,13	n.a.	n.a.
			80	0,09	n.a.	n.a.
			100	0,04	n.a.	n.a.
			200	0,02	n.a.	n.a.
86	66° 8'	31° 51'	10	0,10	n.a.	n.a.
			20	0,11	0,040	0,007
			40	0,11	0,032	0,005
			60	0,12	0,029	0,004
			80	0,09	0,049	0,007
			100	0,06	0,033	0,005
			200	0,02	0,051	0,006
88	65° 49'	34° 58'	10	0,12	n.a.	n.a.
			20	0,12	0,048	0,009
			40	0,11	0,05	0,01
			60	0,10	0,058	0,01
			80	0,10	0,057	0,009
			100	0,12	0,047	0,01
			200	0,02	0,027	0,003
90	65° 27'	38° 2'	10	0,12	n.a.	n.a.
			20	0,10	0,041	0,006
			40	0,10	0,035	0,005
			60	0,10	0,083	0,013
			80	0,11	0,039	0,004
			100	0,09	0,028	0,003
			200	0,03	0,036	0,004
92	65° 1'	41° 4'	10	0,11	n.a.	n.a.
			20	0,08	n.a.	n.a.
			40	0,08	n.a.	n.a.
			80	0,15	n.a.	n.a.
			100	0,10	n.a.	n.a.
			200	0,03	n.a.	n.a.
94	64° 37'	44° 10'	10	0,09	n.a.	n.a.
			20	0,08	0,073	0,010
			40	0,08	0,047	0,005
			60	0,09	0,040	0,004
			80	0,07	0,050	0,010
			100	0,05	0,046	0,006
			200	0,03	0,063	0,014
96	64° 12'	47° 30'	10	n.a.	n.a.	n.a.
			20	0,11	n.a.	n.a.
			40	0,10	n.a.	n.a.
			80	0,09	n.a.	n.a.
			100	0,05	n.a.	n.a.
			200	0,01	n.a.	n.a.

Anhang A3

Station (PS40-)	Breite S	Länge W	Tiefe [m]	Chl <i>a</i> [$\mu\text{g/l}$]	POC [mg/l]	PON [mg/l]
97	63° 57'	49° 8'	10	0,10	n.a.	n.a.
			20	0,09	n.a.	n.a.
			40	0,09	n.a.	n.a.
			80	0,08	n.a.	n.a.
			100	0,03	n.a.	n.a.
			200	0,01	n.a.	n.a.
99	63° 44'	50° 51'	10	0,18	n.a.	n.a.
			20	0,18	0,041	0,012
			40	0,19	0,046	0,012
			60	0,16	0,051	0,014
			80	0,12	0,040	0,008
			100	0,09	0,043	0,008
101	63° 33'	52° 6'	200	0,03	0,031	0,007
			10	0,11	n.a.	n.a.
			20	0,11	n.a.	n.a.
			40	0,12	n.a.	n.a.
			80	0,05	n.a.	n.a.
			100	0,04	n.a.	n.a.
102	63° 20'	52° 48'	200	0,01	n.a.	n.a.
			10	0,11	n.a.	n.a.
			20	0,13	0,046	0,012
			40	0,13	0,088	0,012
			60	0,10	0,052	0,007
			80	0,13	0,047	0,007
			100	0,11	0,077	0,009
			200	0,03	0,047	0,008
			340	0,01	0,083	0,002
			400	0,01	0,008	0,002

n.a. nicht analysiert

Die Chlorophyll *a*-, POC- und PON-Daten wurden von C. Dubischar, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, zur Verfügung gestellt.

Anhang A4: Herkunft der Planktonproben

A) Zooplankton

Proben dominanter Zooplankter aus dem Weddellmeer wurden mit einem Multinetz von 100 µm Maschenweite (Öffnung 0,25 m²) und mit einem Rectangular Midwater Trawl 8+1 (RMT) gefangen („Polarstern“-Expedition ANT XIII/4). Nach dem Hol wurde der Fang bei 3 °C von C. Dubischar (AWI, Biologie II) und V. Spiridonov (ZMMU, Rußland) nach Arten sortiert. Zur Sterolanalyse bestimmte Proben wurden bis zur weiteren Aufarbeitung in Glasampullen unter Argonabdeckung bei -30 °C gelagert. Jeweils rund 15 Copepoden einer Art wurden zu einer Probe vereinigt, von den Euphausiiden wurden Einzelexemplare aufgearbeitet.

Tab. A4.1 Zooplanktonmaterial aus dem Weddellmeer.

Zooplankter	Herkunft	Stationsnummer	Tiefe [m] Netz	Naßgewicht [g]
<i>Euphausia superba</i>	62° 0' S, 0° 0' E 16.4.96	PS 40-48	200 RMT	0,199
<i>Thysanoessa macrura</i>	59° 0' S, 0° 0' E 5.4.96	PS 40-31	200-0 Multinetz	0,012
<i>Rhincalanus gigas</i>	54° 0' S, 38° 23' E 5.4.96	PS 40-5	600-0 Multinetz	0,011
<i>Calanoides acutus</i> CIV-CV	63° 0' S, 0° 0' E 17.4.96	PS 40-50	1000-500 Multinetz	0,003
<i>Calanoides acutus</i> female	63° 0' S, 0° 0' E 17.4.96	PS 40-50	1000-500 Multinetz	0,003
<i>Salpa thompsoni</i>	60° 0' S, 0° 0' E 15.4.96	PS 40-44	200 RMT	0,157
<i>Salpa thompsoni</i>	60° 0' S, 0° 0' E 15.4.96	PS 40-44	200 RMT	0,247
<i>Salpa thompsoni</i>	60° 0' S, 0° 0' E 15.4.96	PS 40-44	200 RMT	0,191

B) Phytoplankton

Sowohl Feldproben von Massenvorkommen antarktischer Diatomeen als auch Kulturansätze wurden auf ihre Sterolzusammensetzung hin untersucht.

Tab. A4.2 Phytoplanktonmaterial - Massenvorkommen von *Corethron inerme* und *C. criophilum*.

Diatomee	Herkunft	Stationsnummer	Tiefe [m]	Beschreibung
<i>C. inerme</i>	56° 44' S 25° 11' W 30.12.97	Region um Südsandwich Inseln	PS 47-113	0 - 25 Netzfang, virtual monoculture
<i>C. pennatum</i> (<i>criophilum</i>)	61° 15' S 57° 49' W 15.12.97	Süd Shetland Graben	PS 47-77	0 - 25 25 - 50 Netzfang, virtual monoculture
	62° 17' S 57° 36' W 8.12.97	Bransfield- straße/King George Becken	PS 47-55	0 - 25 Netzfang, virtual monoculture
partikuläres Material	61° 28' S 57° 41' W - 63° 16' S 58° 0' W 16.12.97	Bransfield- straße	P367	10 aus Durchlauf- zentrifuge, Vol. 6000 l

Alle Netzproben wurden während der „Polarstern“-Expedition ANT XV/2 (Nov. 1997 - Jan. 1998) mit einem Multinetz von 55 µm Maschenweite gewonnen. Aliquots von rund 60 ml aus dem Netzbecher wurden in Glasampullen überführt, mit Argon abgedeckt und bei -30 °C bis zur weiteren Aufarbeitung aufbewahrt. Die Bestimmung der vorkommenden Diatomeen erfolgte an Bord durch P. Koschinski und F. Hinz (AWI, Biologie II). Partikuläres Material aus der Bransfieldstraße wurde mit einer Durchflußzentrifuge für große Volumina vom fahrenden Schiff aus von K. Weber gesammelt (AWI, Biologie I/Chemie).

Anzucht von Phytoplankton

Im Laborexperiment wurden Kulturen der antarktischen Diatomeen *Corethron inerme*, *C. pennatum (criophilum)*, *Fragilariopsis sublinearis*, *Nitzschia lecointei*, *Entomoneis kufferathii* und *Chaetoceros sp.* aus Isolaten von Feldproben aus dem Südpolarmeer gezogen. Anzucht und Hälterung bei 0 °C erfolgten durch R. M. Crawford, P. Koschinski (AWI, Biologie II) und H. Lehmal (Universität Bremen, Meeresbotanik) in Erlenmeyerkolben von rund 2 l Volumen. Um alle Zellen ausreichend mit Nährstoffen und Sauerstoff zu versorgen, wurden die Kolben täglich geschüttelt. Nach rund 6 Wochen wurde jedem Ansatz ein Aliquot zur Bestimmung der Zellzahl entnommen und die Phytoplanktonbiomasse über Glasfaserfilter abfiltriert. Aus technischen Gründen mußten Variationen im Lichtregime der einzelnen Ansätze in Kauf genommen werden.

Tab. A4.3 Lichtverhältnisse während der Anzucht.

Diatomee	Lichtintensität [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \text{s})$]	Licht-Dunkel-Zyklus
<i>Corethron inerme</i>	15	19 h : 5 h ^a
<i>C. pennatum (criophilum)</i>	25	16 h : 8 h
<i>Fragilariopsis sublinearis</i>	15	13 h : 11 h ^b
<i>Nitzschia lecointei</i>	70	18 h : 6 h
<i>Entomoneis kufferathii</i>	70	18 h : 6 h
<i>Chaetoceros sp.</i>	70	18 h : 6 h

^a mittlere Länge (range 18 h 15' - 19 h 30'), ^b mittlere Länge (range 11 h 45' - 14 h 30')

Verwendetes Nährmedium:

F/2 nach Guillard und Ryther (1962); antarktisches Seewasser wurde vor Verwendung über CN-Filter mit einer Porengröße von 0,2 µm sterilfiltriert.

Bestimmung der Zellzahl nach Utermöhl (1958):

mit Formaldehyd fixierte Proben (Endkonzentration ca. 1 % Formaldehyd, Hexamethylentetramin als Puffer) wurden in einem Kammervolumen von 1 ml bei einer Vergrößerung von 10 x 40 ausgezählt.

Literatur:

Guillard und Ryther (1962) Studies of marine planktonic diatoms. I. *Cyclotella nana* Hustedt and *Detonula convervacea* (Cleve). *Canadian Journal of Microbiology* **8**, 229-239.

Utermöhl, H. (1958) Zur Vervollkommnung der quantitativen Phytoplankton-Methodik. *Mitteilungen der Internationalen Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie* **9**, 1-38.

Anhang A5: Herkunft der Sedimentproben

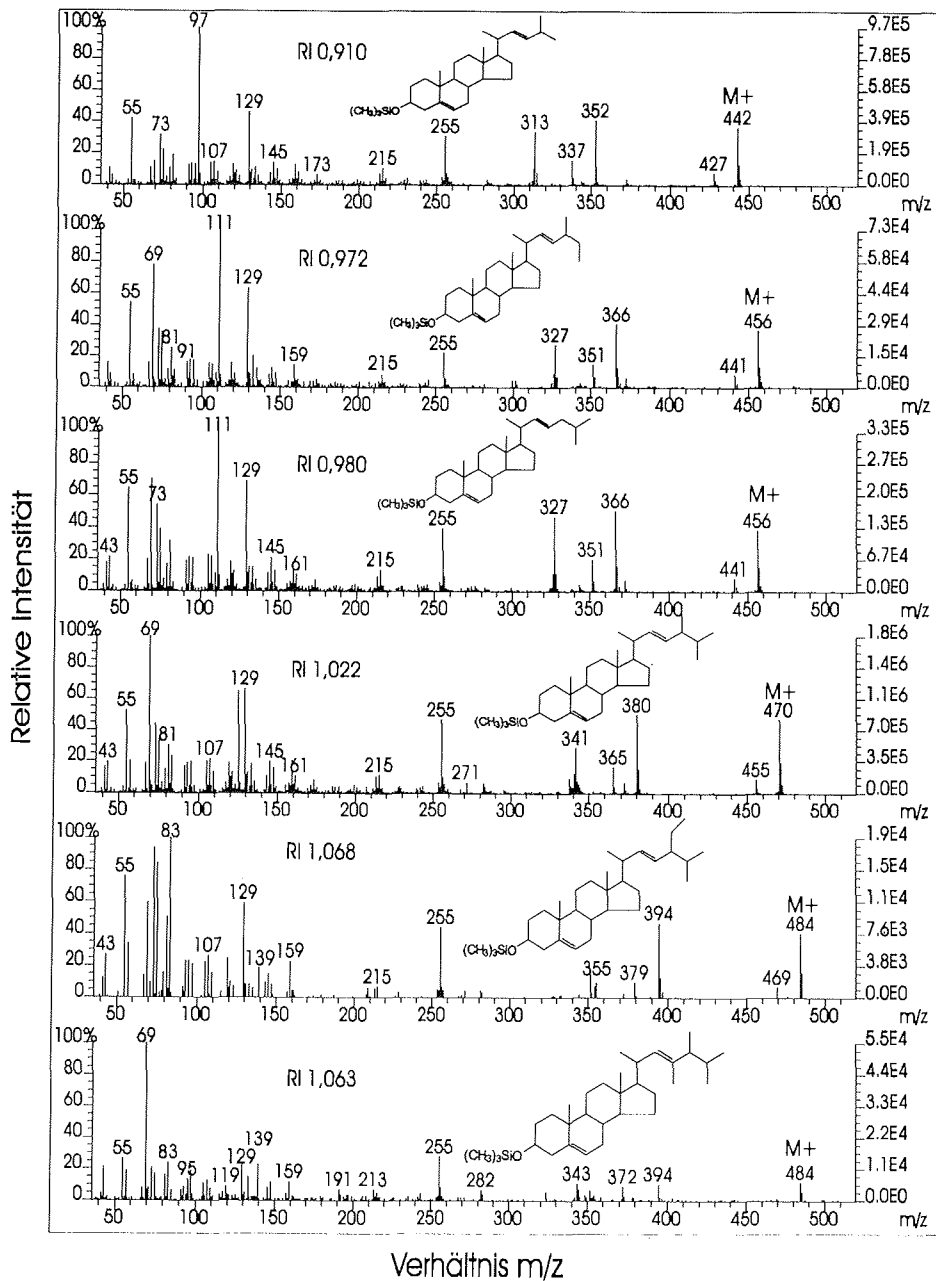
Alle Proben wurden mit Kastengreifer bzw. Multicorer aus der Sedimentoberfläche (0 bis 2 cm) genommen. Störungen sind dabei nicht zu erwarten. Die Proben wurden gefriergetrocknet und in Kautexflaschen (PVC) bei Raumtemperatur im Dunkeln gelagert („Polarstern“ Sedimentkernarchiv AWI, Geologie; H.Grobe, M. Seebeck).

Tab. A5.1 Sedimentproben (0-2 cm) aus dem Weddellmeer.

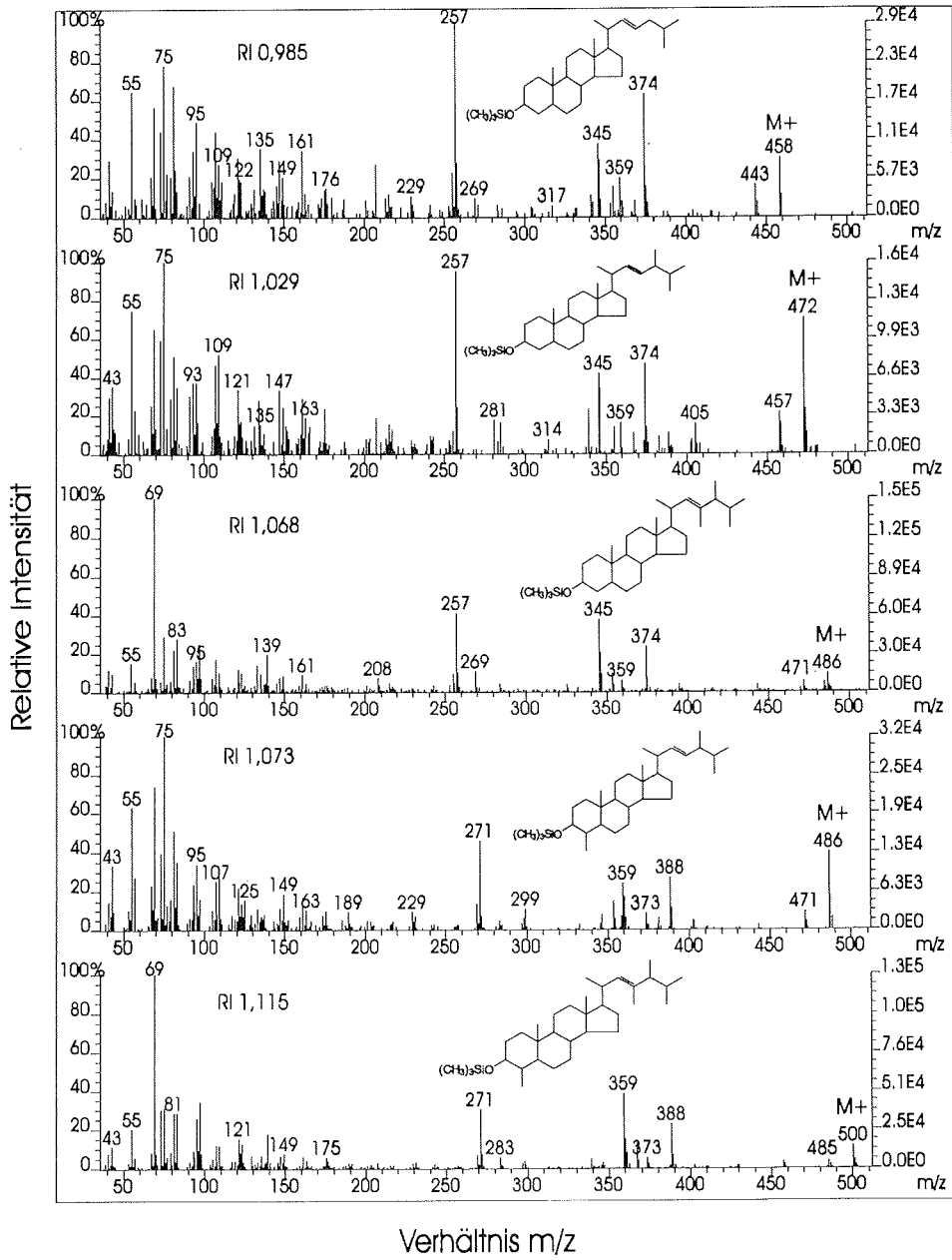
Sediment- probe	Herkunft	Fahrt	Ortsbe- schreibung	Wassertiefe [m]	TOC [Gew. %]
PS1577-2	61° 56' S 44° 0' W	ANT VI/3, 24.12.87	Weddellmeer/ Halbinsel	848	0,56
PS1576-1	62° 18' S 43° 48' W	ANT VI/3, 24.12.87	Weddellmeer/ Halbinsel	1108	0,35
PS1575-2	62° 51' S 43° 20' W	ANT VI/3, 24.12.87	Weddellmeer/ Halbinsel	3452	0,62
PS1574-1	63° 11' S 43° 4' W	ANT VI/3, 24.12.87	Weddellmeer/ Halbinsel	3724	0,44
PS1572-1	63° 48' S 42° 34' W	ANT VI/3, 23.12.87	Weddellmeer	4522	0,46
PS1509-2	65° 0' S 42° 1' W	ANT V/4, 7.3.87	Weddellmeer	4674	0,43
PS1508-2	67° 0' S 32° 24' W	ANT V/4, 5.3.87	Weddellmeer	4656	0,43
PS1507-2	68° 37' S 24° 2' W	ANT V/4, 4.3.87	Weddellmeer	4771	0,43
PS1482-2	70° 29' S 14° 48' W	ANT V/4, 27.1.87	Weddellmeer	4493	0,29

Anhang A6: Massenspektren der Sterole (TMS-Ether) in Seewasserproben

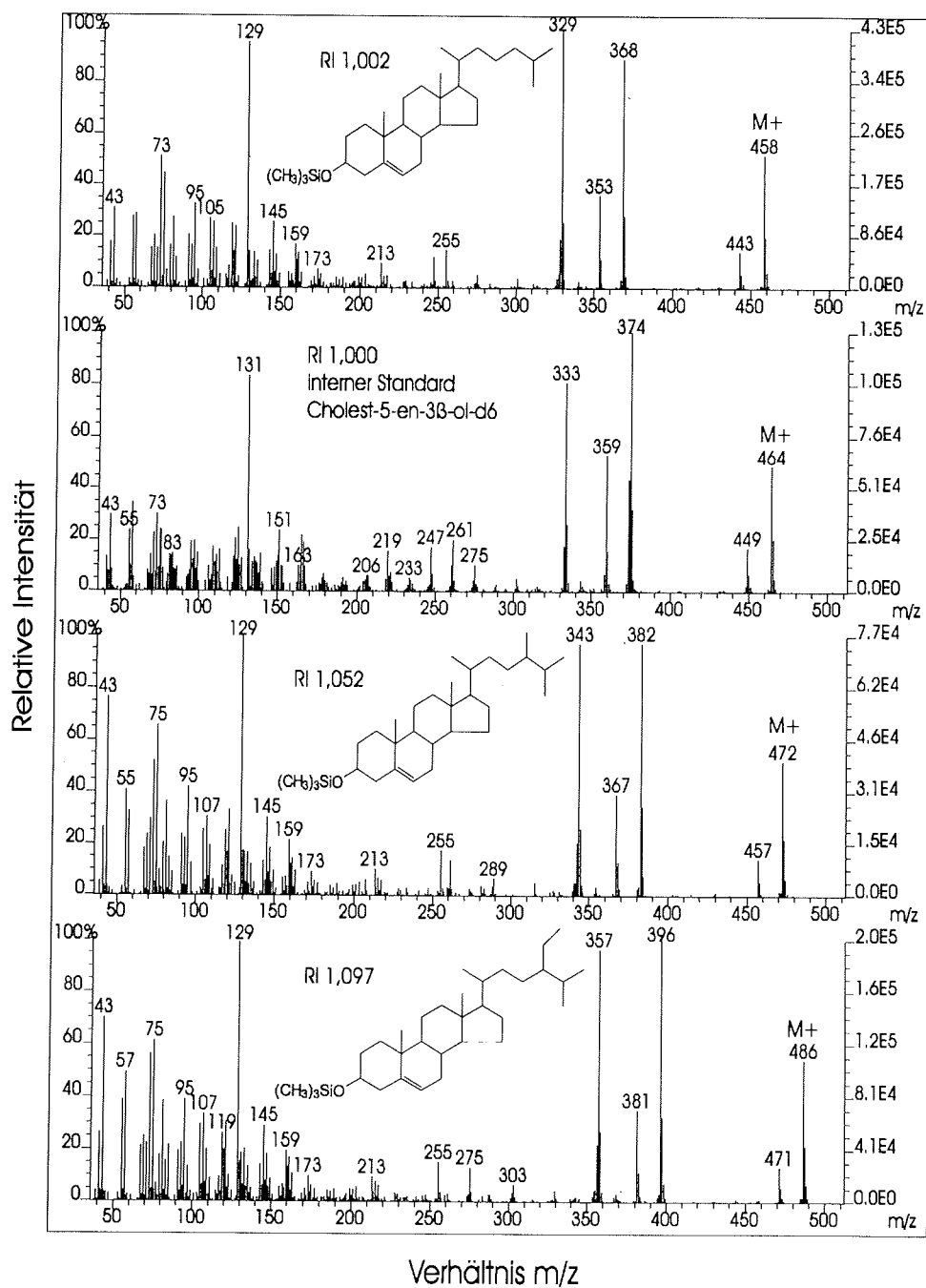
Bei den Massenspektren handelt es sich um Originalspektren, die nicht von Überlagerungen bereinigt wurden.

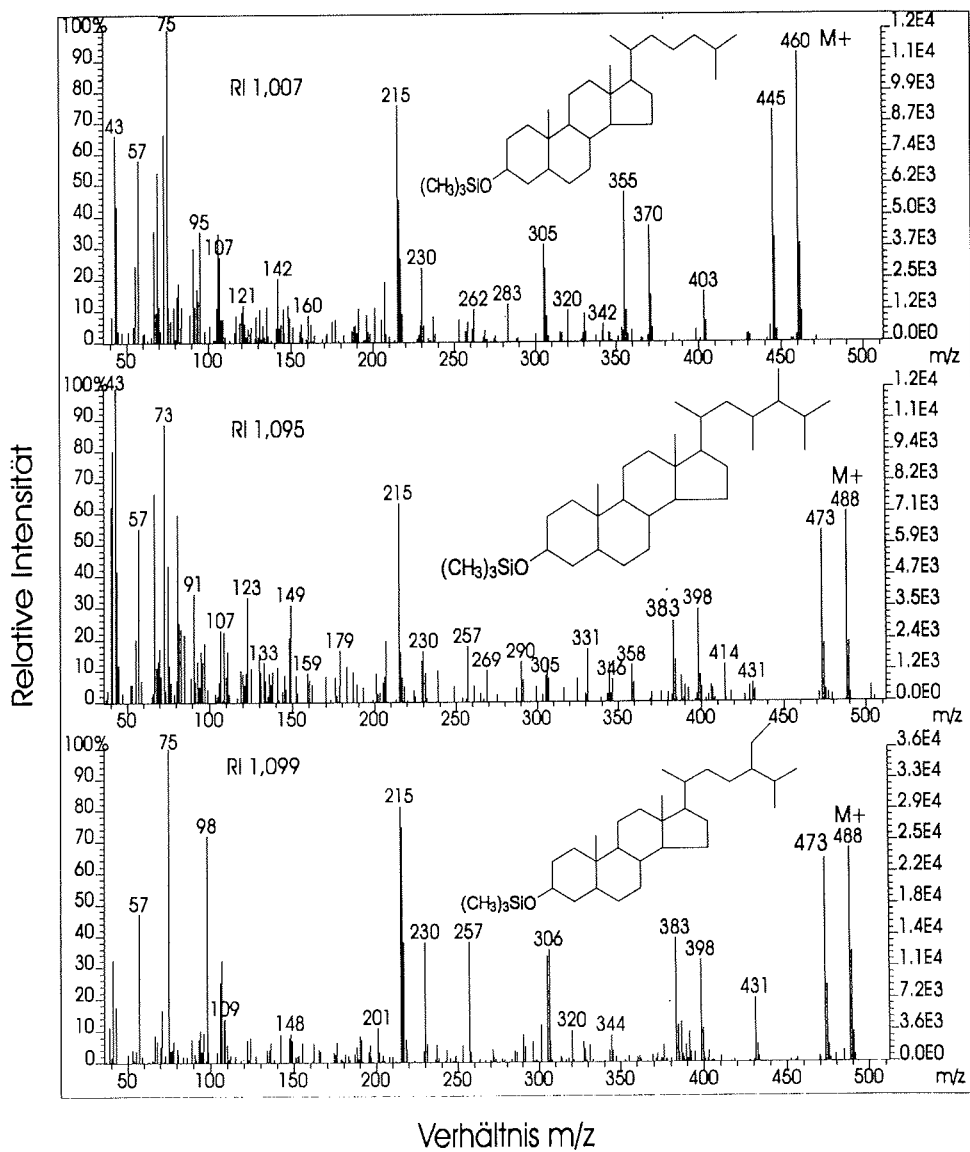


A6.1 Massenspektren und Retentionsindizes der $\Delta^{5,22}$ -Sterole (TMS-Ether).

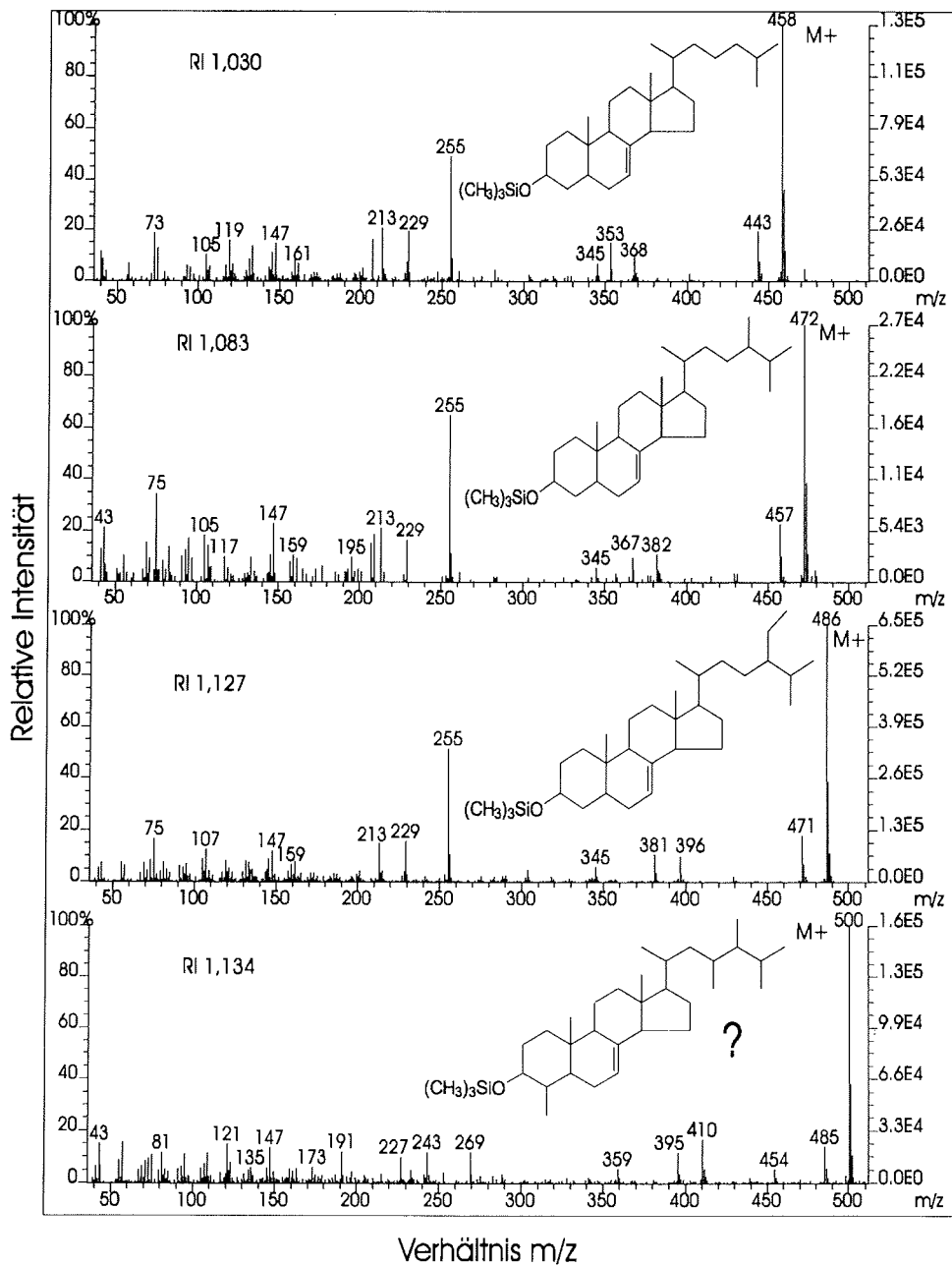


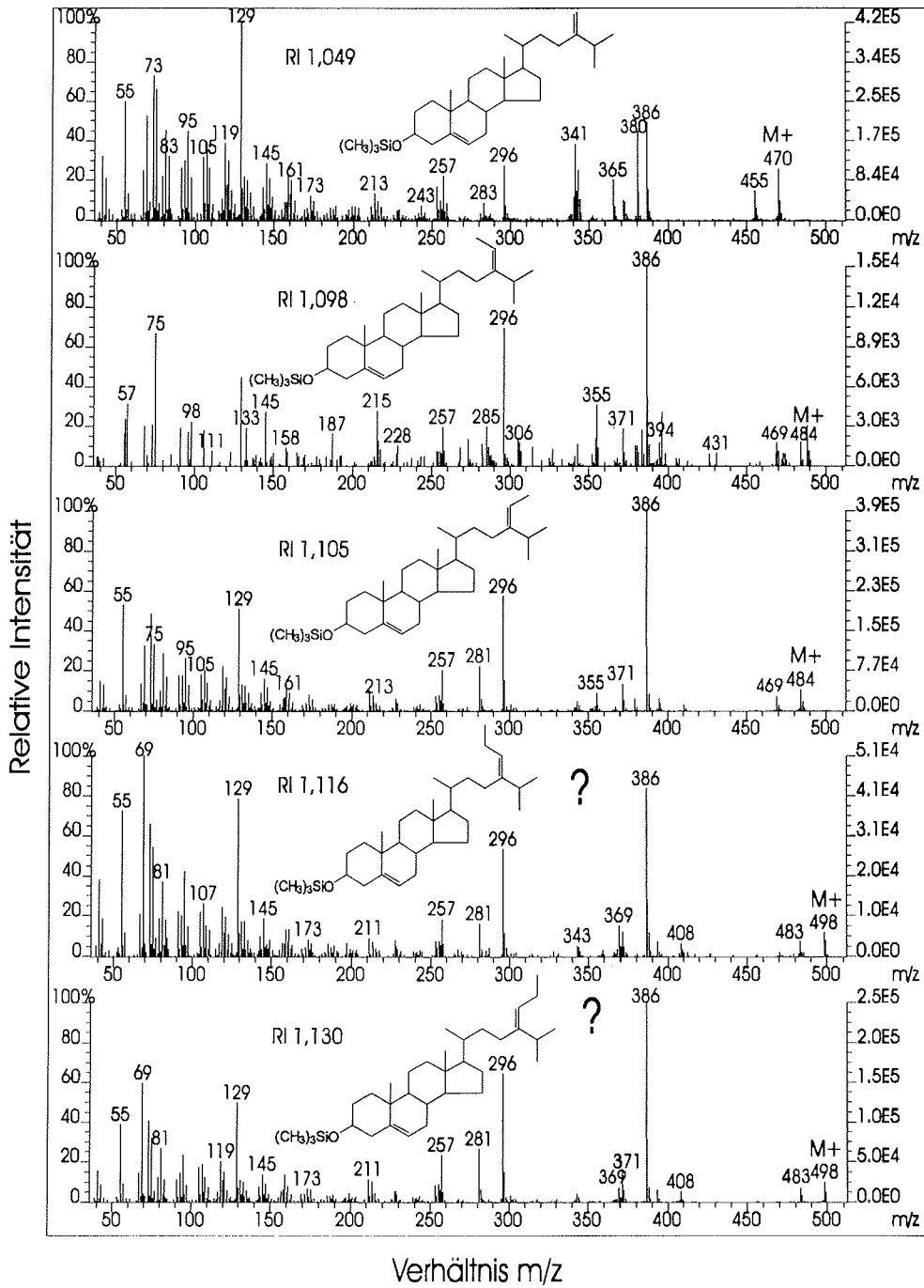
A6.2 Massenspektren und Retentionsindizes der Δ^2 -Sterole (TMS-Ether).

A6.3 Massenspektren und Retentionsindizes der Δ^5 -Sterole (TMS-Ether).

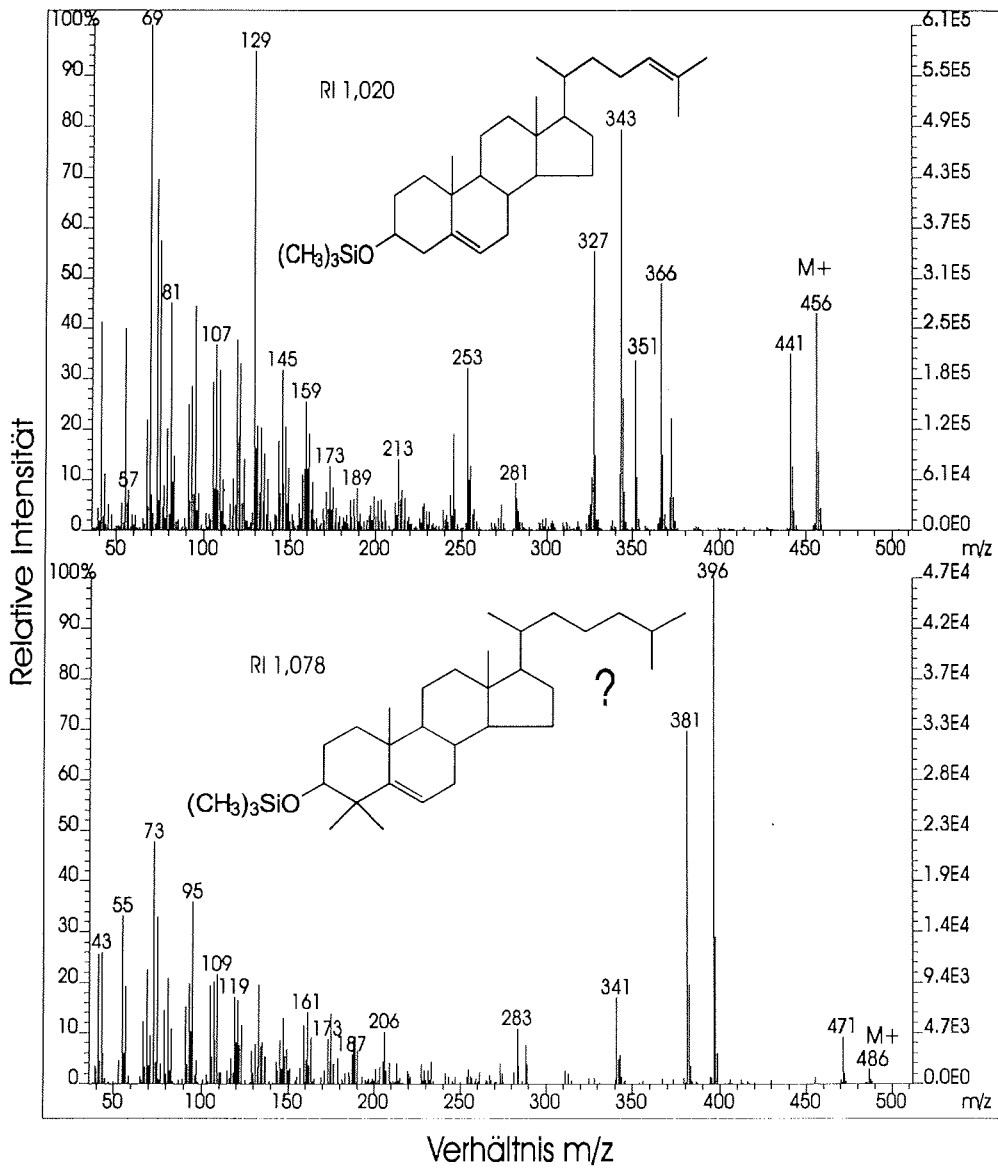


A6.4 Massenspektren und Retentionsindizes der gesättigten Sterole (TMS-Ether).

A6.5 Massenspektren und Retentionsindizes der Δ^7 -Sterole (TMS-Ether).



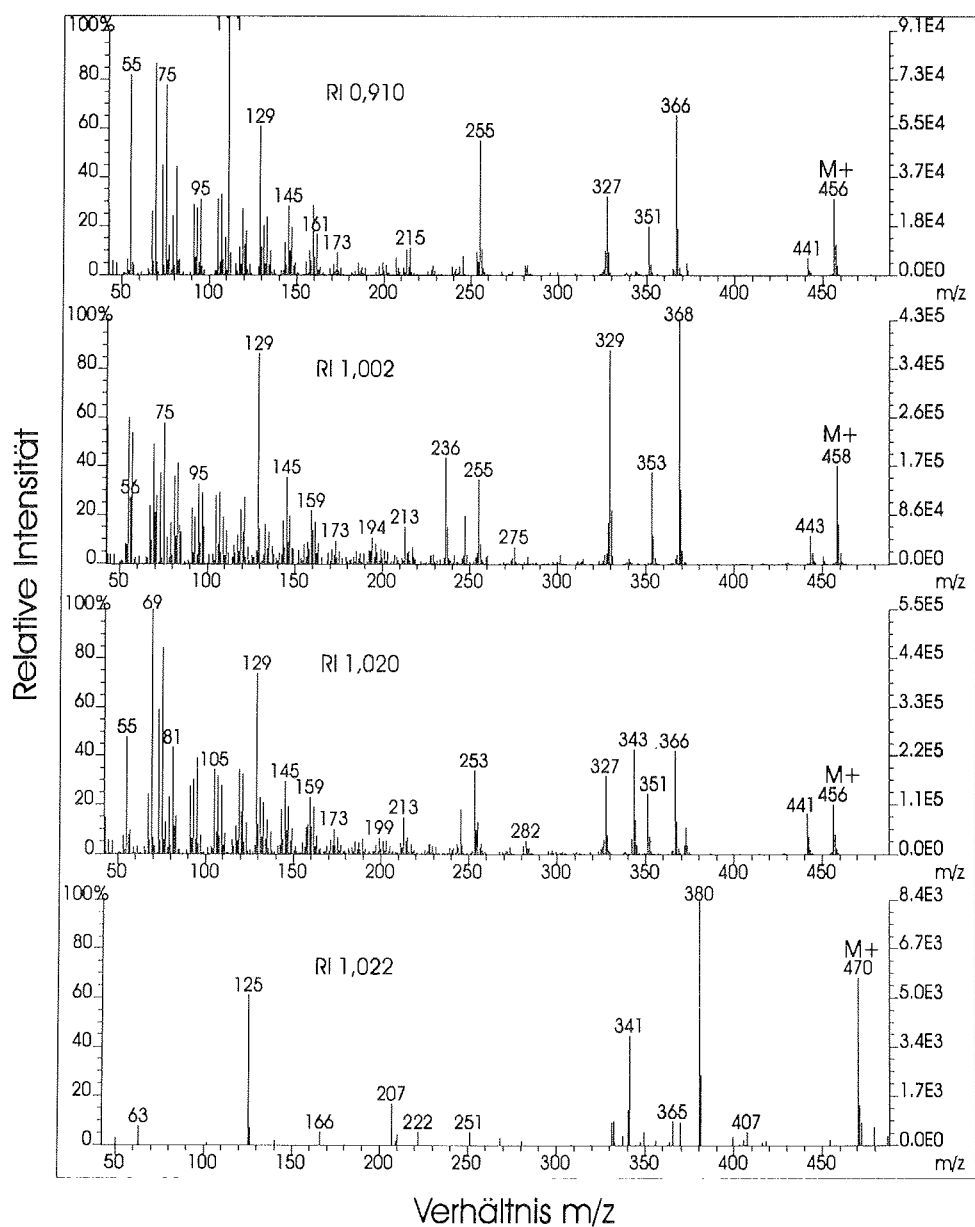
A6.6 Massenspektren und Retentionsindizes der $\Delta^{5,24(28)}$ -Sterole (TMS-Ether).



A6.7 Massenspektren und Retentionsindizes von Cholesta-5,24-dien-3 β -ol und eines C₂₉-Stenols (TMS-Ether).

Anhang A7: Massenspektren der Sterole (TMS-Ether) in Crustaceen (Bsp. *C. acutus*)

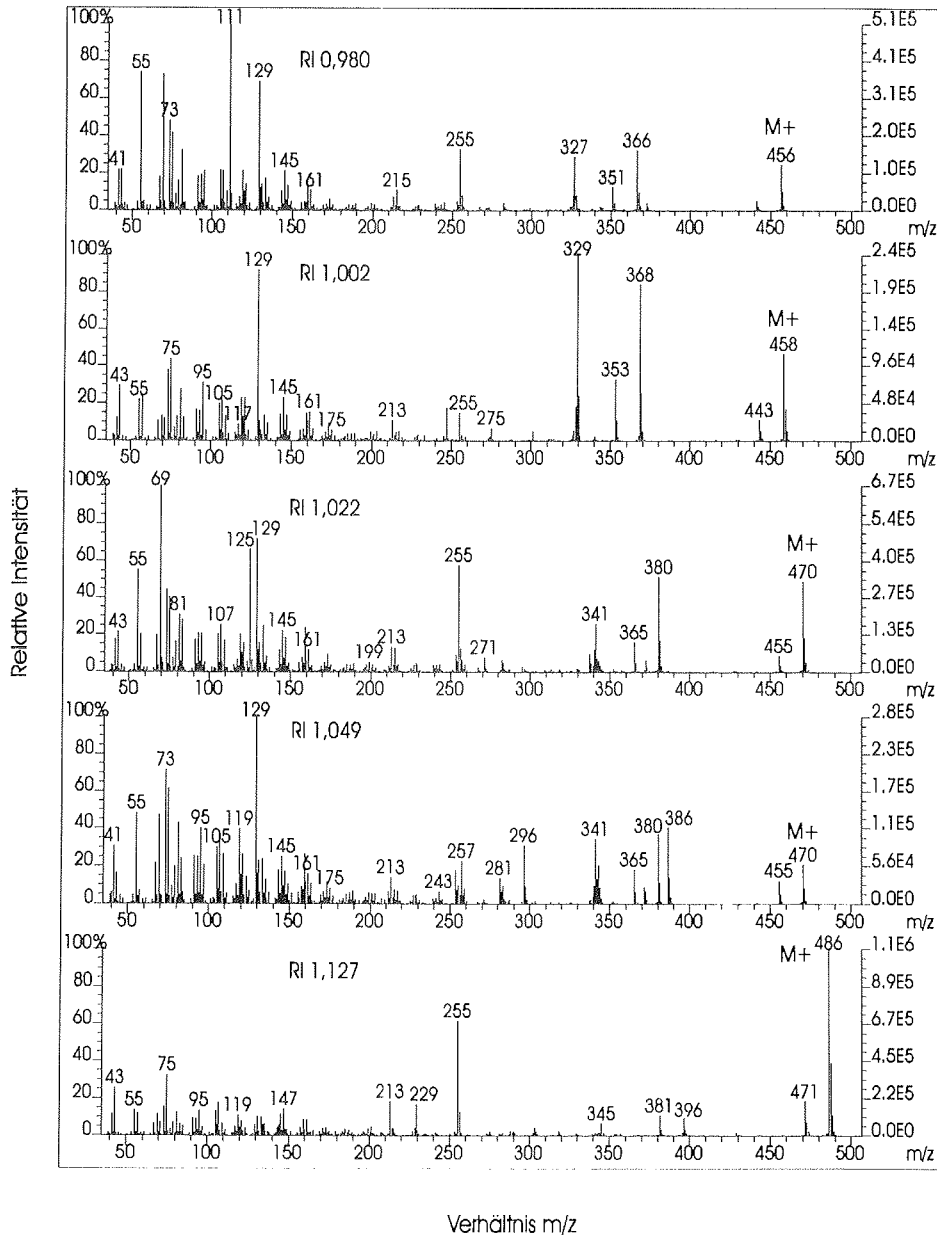
Bei den Massenspektren handelt es sich um Originalspektren, die nicht von Überlagerungen bereinigt wurden.



A7 Massenspektren und Retentionsindizes der Sterole (TMS-Ether) in *Calanoides acutus* (CIV-CV).

Anhang A8: Massenspektren der Sterole (TMS-Ether) in *Salpa thompsoni*

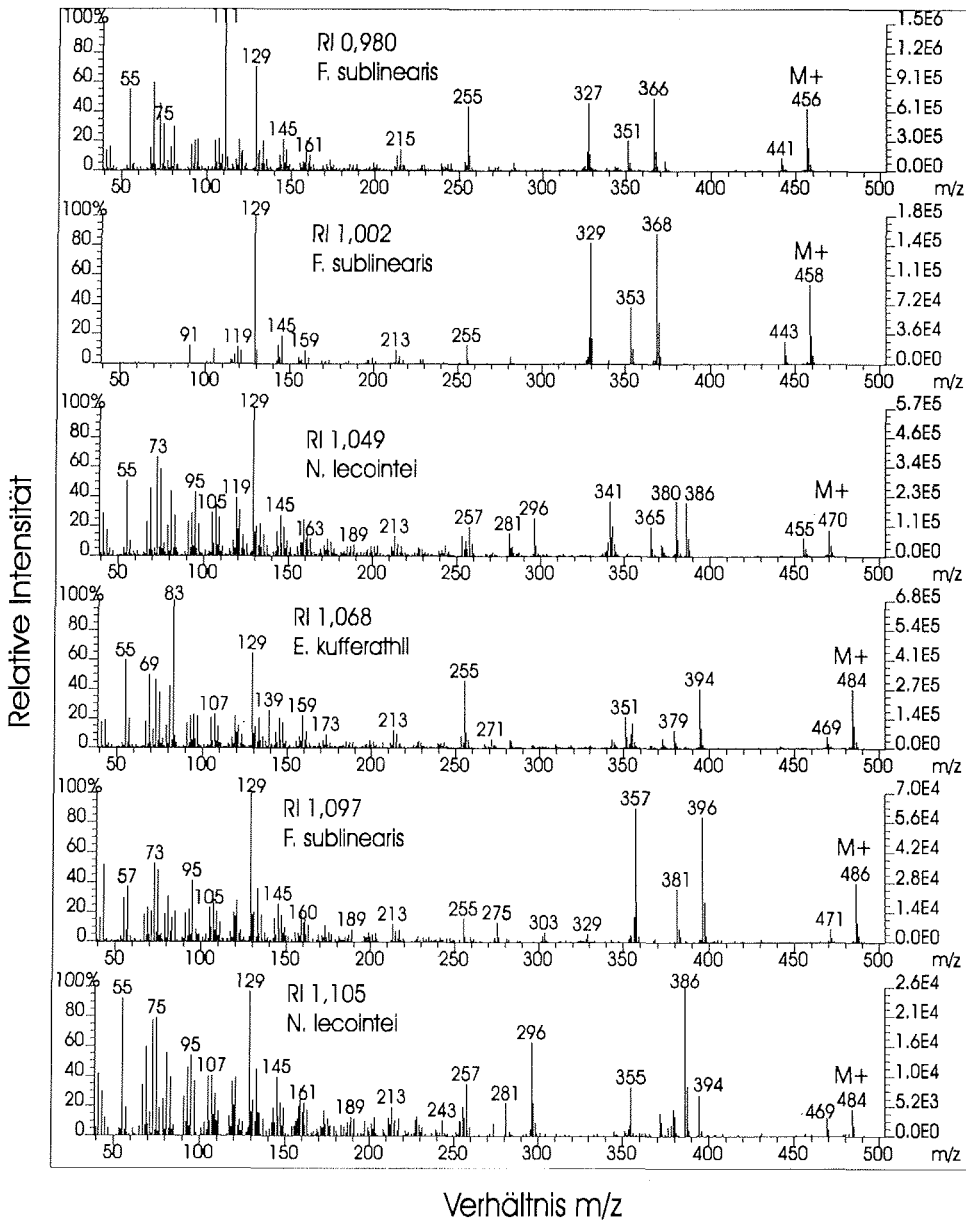
Bei den Massenspektren handelt es sich um Originalspektren, die nicht von Überlagerungen bereinigt wurden.



A8 Massenspektren und Retentionsindizes der wichtigsten Sterole (TMS-Ether) in *Salpa thompsoni*.

Anhang A9: Massenspektren der Sterole (TMS-Ether) in Diatomeen

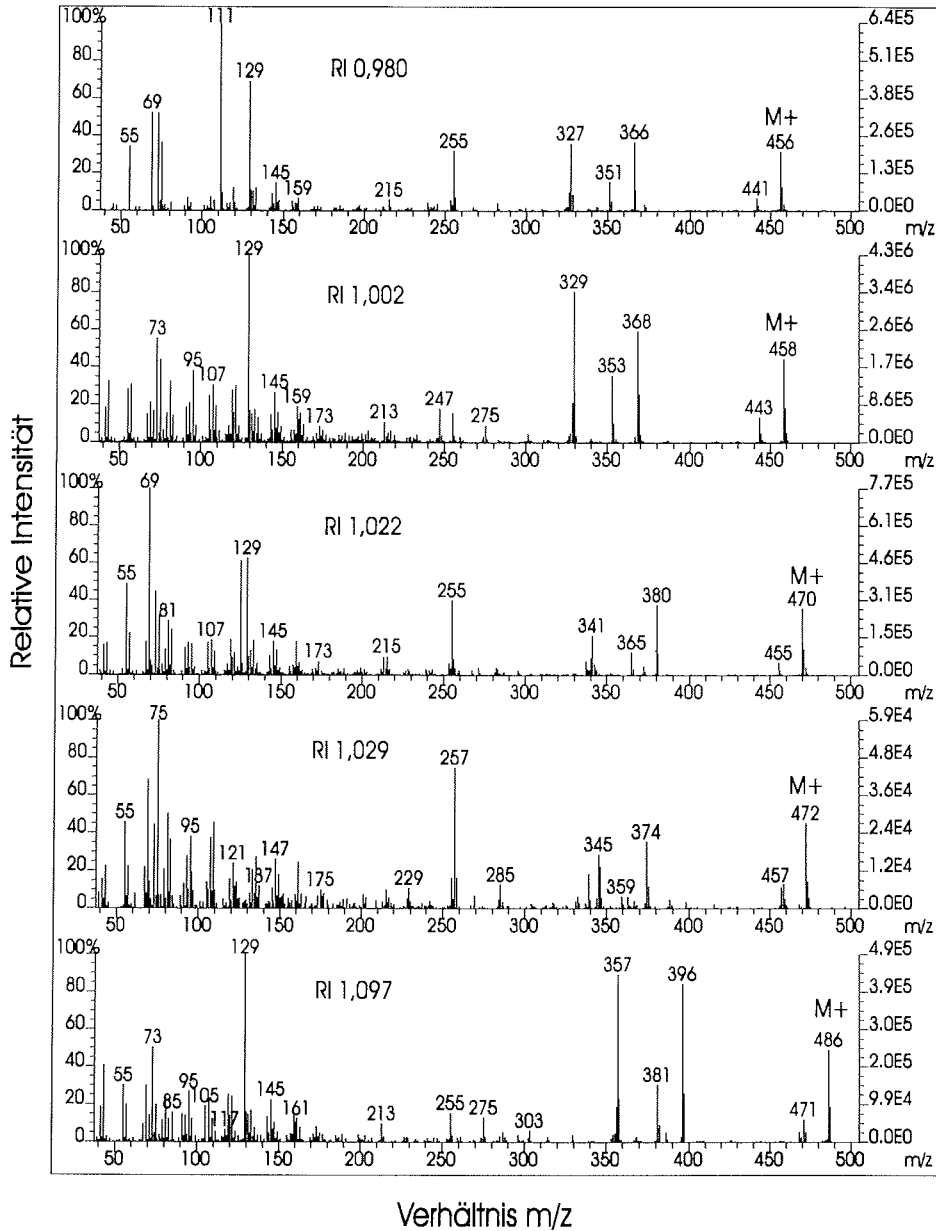
Bei den Massenspektren handelt es sich um Originalspektren, die nicht von Überlagerungen bereinigt wurden.



A9 Massenspektren und Retentionsindizes der wichtigsten Sterole (TMS-Ether) in verschiedenen Diatomeen.

Anhang A10: Massenspektren der Sterole (TMS-Ether) in Oberflächensediment

Bei den Massenspektren handelt es sich um Originalspektren, die nicht von Überlagerungen bereinigt wurden.



A 10 Massenspektren und Retentionsindizes der wichtigsten Sterole (TMS-Ether) in Oberflächensediment (0 bis 2 cm, PS1577-2, Wassertiefe 850 m).

Anhang A11: Trivialnamen der Sterole *

Zur Numerierung siehe Tab. 4.1.

	Verbindung	Trivialname
1	24-Norcholesta-5,22 <i>E</i> -dien-3 β -ol	Norcholestadienol
2	27-Nor-24-methylcholesta-5,22 <i>E</i> -dien-3 β -ol	24S Occelasterol
3	Cholesta-5,22 <i>E</i> -dien-3 β -ol	22-Dehydrocholesterol
5	Cholest-5-en-3 β -ol	Cholesterol
6	5 α -Cholestan-3 β -ol	Cholestanol
7	Cholesta-5,24-dien-3 β -ol	Desmosterol
8	24-Methylcholesta-5,22 <i>E</i> -dien-3 β -ol	24S Brassicasterol 24R Crinosterol
10	5 α -Cholest-7-en-3 β -ol	Lathosterol
11	24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	24-Methylencholesterol
12	24-Methylcholest-5-en-3 β -ol	24S 22-Dihydrobrassicasterol 24R Campesterol
15	24-Ethylcholesta-5,22 <i>E</i> -dien-3 β -ol	24S Stigmasterol 24R Poriferasterol
18	24-Methyl-5 α -cholest-7-en-3 β -ol	24S Fungisterol 24R 24-Epifungisterol
20	24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol	24S Clionasterol = γ -Sitosterol 24R β -Sitosterol
21	24-Ethylcholesta-5,24(28) <i>E</i> -dien-3 β -ol	20S Sargasterol 20R Fucosterol
22	24-Ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol	Ethylcholestanol
23	24-Ethylcholesta-5,24(28) <i>Z</i> -dien-3 β -ol	20R Isofucosterol
24	4 α ,23,24-Trimethyl-5 α -cholest-22 <i>E</i> -en-3 β -ol	24R Dinosterol
25	24- <i>n</i> -Propylcholesta-5,24(28) <i>E</i> -dien-3 β -ol ?	24- <i>n</i> -Propylidensterol
26	24-Ethyl-5 α -cholest-7-en-3 β -ol	24S 22-Dihydrochondrillasterol 24R Schottenol
27	24- <i>n</i> -Propylcholesta-5,24(28) <i>Z</i> -dien-3 β -ol ?	24- <i>n</i> -Propylidensterol

* nach Goad und Akihisa, 1997

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

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

Heft Nr. 24/1985 – „Untersuchungen zum Periglazial auf der König-Georg-Insel Südschettlandinseln/Antarktika. Deutsche physiogeographische Forschungen in der Antarktis. – Bericht über die Kampagne 1983/84“ von Dietrich Barsch, Wolf-Dieter Blümel, Wolfgang Flügel, Roland Mäusbacher, Gerhard Stablein, Wolfgang Zick

* **Heft-Nr. 25/1985** – „Die Expedition ANTARKTIS III mit FS ‚Polarstern‘ 1984/1985“ herausgegeben von Gotthilf Hempel.

* **Heft-Nr. 26/1985** – „The Southern Ocean“; A survey of oceanographic and marine meteorological research work by Hellmer et al.

Heft Nr. 27/1986 – „Spatpleistozane Sedimentationsprozesse am antarktischen Kontinentalhang vor Kapp Norvegia, östliche Weddell-See“ von Hannes Grobe

Heft Nr. 28/1986 – „Die Expedition ARKTIS III mit ‚Polarstern‘ 1985“ mit Beiträgen der Fahrtteilnehmer, herausgegeben von Rainer Gersonde

* **Heft Nr. 29/1986** – „5 Jahre Schwerpunktprogramm ‚Antarktisforschung‘ der Deutschen Forschungsgemeinschaft.“ Rückblick und Ausblick.

Zusammengestellt von Gotthilf Hempel, Sprecher des Schwerpunktprogramms

Heft Nr. 30/1986 – „The Meteorological Data of the Georg-von-Neumayer-Station for 1981 and 1982“ by Marianne Gube and Friedrich Obleitner

Heft Nr. 31/1986 – „Zur Biologie der Jugendstadien der Notothenioidei (Pisces) an der Antarktischen Halbinsel“ von A. Kellermann

Heft Nr. 32/1986 – „Die Expedition ANTARKTIS IV mit FS ‚Polarstern‘ 1985/86“ mit Beiträgen der Fahrtteilnehmer, herausgegeben von Dieter Fütterer

Heft Nr. 33/1987 – „Die Expedition ANTARKTIS-IV mit FS ‚Polarstern‘ 1985/86 – Bericht zu den Fahrtabschnitten ANT-IV/3–4“ von Dieter Karl Fütterer

Heft Nr. 34/1987 – „Zoogeographische Untersuchungen und Gemeinschaftsanalysen an antarktischem Makroplankton“ von U. Piatkowski

Heft Nr. 35/1987 – „Zur Verbreitung des Meso- und Makrozooplanktons in Oberflächenwasser der Weddell See (Antarktis)“ von E. Boysen-Ennen

Heft Nr. 36/1987 – „Zur Nahrungs- und Bewegungsphysiologie von *Salpa thompsoni* und *Salpa fusiformis*“ von M. Reinke

Heft Nr. 37/1987 – „The Eastern Weddell Sea Drifting Buoy Data Set of the Winter Weddell Sea Project (WWSP)“ 1986 by Heinrich Hoerber und Marianne Gube-Lehnhardt

Heft Nr. 38/1987 – „The Meteorological Data of the Georg von Neumayer Station for 1983 and 1984“ by M. Gube-Lehnhardt

Heft Nr. 39/1987 – „Die Winter-Expedition mit FS ‚Polarstern‘ in die Antarktis (ANT V/1–3)“ herausgegeben von Sigrid Schnack-Schiel

Heft Nr. 40/1987 – „Weather and Synoptic Situation during Winter Weddell Sea Project 1986 (ANT V/2) July 16–September 10, 1986“ by Werner Rabe

Heft Nr. 41/1988 – „Zur Verbreitung und Ökologie der Seegurken im Weddellmeer (Antarktis)“ von Julian Gutt

Heft Nr. 42/1988 – „The zooplankton community in the deep bathyal and abyssal zones of the eastern North Atlantic“ by Werner Beckmann

Heft Nr. 43/1988 – „Scientific cruise report of Arctic Expedition ARK IV/3“ Wissenschaftlicher Fahrtbericht der Arktis-Expedition ARK IV/3, compiled by Jörn Thiede

Heft Nr. 44/1988 – „Data Report for FV ‚Polarstern‘ Cruise ARK IV/1, 1987 to the Arctic and Polar Fronts“ by Hans-Jürgen Hirche

Heft Nr. 45/1988 – „Zoogeographie und Gemeinschaftsanalyse des Makrozoobenthos des Weddellmeeres (Antarktis)“ von Joachim Voß

Heft Nr. 46/1988 – „Meteorological and Oceanographic Data of the Winter-Weddell-Sea Project 1986 (ANT V/3)“ by Eberhard Fahrbach

Heft Nr. 47/1988 – „Verteilung und Herkunft glazial-mariner Gerölle am Antarktischen Kontinentalrand des östlichen Weddellmeeres“ von Wolfgang Oskierski

Heft Nr. 48/1988 – „Variationen des Erdmagnetfeldes an der GvN-Station“ von Arnold Brodscholl

* **Heft Nr. 49/1988** – „Zur Bedeutung der Lipide im antarktischen Zooplankton“ von Wilhelm Hagen

Heft Nr. 50/1988 – „Die zeitenbedingte Dynamik des Ekström-Schelfeises, Antarktis“ von Wolfgang Kobarg

Heft Nr. 51/1988 – „Ökomorphologie nototheniider Fische aus dem Weddellmeer, Antarktis“ von Werner Ekau

Heft Nr. 52/1988 – „Zusammensetzung der Bodenfauna in der westlichen Fram-Straße“ von Dieter Piepenburg

* **Heft Nr. 53/1988** – „Untersuchungen zur Ökologie des Phytoplanktons im südöstlichen Weddellmeer (Antarktis) im Jan./Febr. 1985“ von Eva-Maria Nöthig

Heft Nr. 54/1988 – „Die Fischfauna des östlichen und südlichen Weddellmeeres: geographische Verbreitung, Nahrung und trophische Stellung der Fischarten“ von Wiebke Schwarzbach

Heft Nr. 55/1988 – „Weight and length data of zooplankton in the Weddell Sea in austral spring 1986 (Ant V/3)“ by Elke Mizdalski

Heft Nr. 56/1989 – „Scientific cruise report of Arctic expeditions ARK IV/1, 2 & 3“ by G. Krause, J. Meincke und J. Thiede

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

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

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

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

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

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

- Heft-Nr. 255/1997** – “Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XIII/2 of RV 'Polarstern' in 1997”, edited by Ruediger Stein and Kirsten Fahl.
- Heft-Nr. 256/1998** – “Das Radionuklid Tritium im Ozean: Meßverfahren und Verteilung von Tritium im Südatlantik und im Weddellmeer”, von Jürgen Süttenfuß.
- Heft-Nr. 257/1998** – “Untersuchungen der Saisonalität von atmosphärischen Dimethylsulfid in der Arktis und Antarktis”, von Christoph Kleefeld.
- Heft-Nr. 258/1998** – “Bellinghausen- und Amundsenmeer: Entwicklung eines Sedimentationsmodells”, von Frank-Oliver Nitsche.
- Heft-Nr. 259/1998** – “The Expedition ANTARKTIS-XIV/4 of RV 'Polarstern' in 1997”, by Dieter K. Fütterer.
- Heft-Nr. 260/1998** – “Die Diatomeen der Laptevsee (Arktischer Ozean): Taxonomie und biogeographische Verbreitung”, von Holger Cremer.
- Heft-Nr. 261/1998** – “Die Krustenstruktur und Sedimentdecke des Eurasischen Beckens, Arktischer Ozean: Resultate aus seismischen und gravimetrischen Untersuchungen”, von Estella Weigelt.
- Heft-Nr. 262/1998** – “The Expedition ARKTIS-XIII/3 of RV 'Polarstern' in 1997”, by Gunther Krause.
- Heft-Nr. 263/1998** – “Thermo-tektonische Entwicklung von Oates Land und der Shackleton Range (Antarktis) basierend auf Spaltspuranalysen”, von Thorsten Schäfer.
- Heft-Nr. 264/1998** – “Messungen der stratosphärischen Spurengase ClO, HCl, O₃, N₂O, H₂O und OH mittels flugzeuggetragener Submillimeterwellen-Radiometrie”, von Joachim Urban.
- Heft-Nr. 265/1998** – “Untersuchungen zu Massenhaushalt und Dynamik des Ronne Ice Shelves, Antarktis”, von Astrid Lambrecht.
- Heft-Nr. 266/1998** – “Scientific Cruise Report of the Kara Sea Expedition of RV 'Akademik Boris Petrov' in 1997”, edited by Jens Matthiessen and Oleg Stepanets.
- Heft-Nr. 267/1998** – “Die Expedition ANTARKTIS-XIV mit FS 'Polarstern' 1997. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-XIV/3”, herausgegeben von Wilfried Jokat und Hans Oerter.
- Heft-Nr. 268/1998** – “Numerische Modellierung der Wechselwirkung zwischen Atmosphäre und Meereis in der arktischen Eisrandzone”, von Gerit Birnbaum.
- Heft-Nr. 269/1998** – “Katabatic wind and Boundary Layer Front Experiment around Greenland (KABEG '97)”, by Günther Heinemann.
- Heft-Nr. 270/1998** – “Architecture and evolution of the continental crust of East Greenland from integrated geophysical studies”, by Vera Schlindwein.
- Heft-Nr. 271/1998** – “Winter Expedition to the Southwestern Kara Sea - Investigations on Formation and Transport of Turbid Sea-Ice”, by Dirk Dethleff, Peter Loewe, Dominik Weiel, Hartmut Nies, Gesa Kuhlmann, Christian Bahe and Gennady Tarasov.
- Heft-Nr. 272/1998** – “FTIR-Emissionsspektroskopische Untersuchungen der arktischen Atmosphäre”, von Edo Becker.
- Heft-Nr. 273/1998** – “Sedimentation und Tektonik im Gebiet des Agulhas Rückens und des Agulhas Plateaus ('SETA-RAP)”, von Gabriele Uenzelmann-Neben.
- Heft-Nr. 274/1998** – “The Expedition ANTARKTIS XIV/2”, by Gerhard Kattner.
- Heft-Nr. 275/1998** – “Die Auswirkung der 'NorthEastWater'-Polynya auf die Sedimentation vor NO-Grönland und Untersuchungen zur Paläo-Ozeanographie seit dem Mittelwechsel”, von Hanne Notholt.
- Heft-Nr. 276/1998** – “Interpretation und Analyse von Potentialfelddaten im Weddellmeer, Antarktis: der Zerfall des Superkontinents Gondwana”, von Michael Studinger.
- Heft-Nr. 277/1998** – “Koordiniertes Programm Antarktisforschung”. Berichtskolloquium im Rahmen des Koordinierten Programms “Antarktisforschung mit vergleichenden Untersuchungen in arktischen Eisgebieten”, herausgegeben von Hubert Miller.
- Heft-Nr. 278/1998** – “Messung stratosphärischer Spurengase über Ny-Ålesund, Spitzbergen, mit Hilfe eines bodengebundenen Mikrowellen-Radiometers”, von Uwe Raffalski.
- Heft-Nr. 279/1998** – “Arctic Paleo-River Discharge (APARD). A New Research Programme of the Arctic Ocean Science Board (AOSB)”, edited by Ruediger Stein.
- Heft-Nr. 280/1998** – “Fernerkundungs- und GIS-Studien in Nordostgrönland”, von Friedrich Jung-Rothenhäusler.
- Heft-Nr. 281/1998** – “Rekonstruktion der Oberflächenwassermassen der östlichen Laptevsee im Holozän anhand aquatischen Palynomorphen”, von Martina Kunz-Pirrung.
- Heft-Nr. 282/1998** – “Scavenging of ²³¹Pa and ²³⁰Th in the South Atlantic: Implications for the use of the ²³¹Pa/²³⁰Th ratio as a paleoproductivity proxy”, by Hans-Jürgen Walter.
- Heft-Nr. 283/1998** – “Sedimente im arktischen Meereis - Eintrag, Charakterisierung und Quantifizierung”, von Frank Lindemann.
- Heft-Nr. 284/1998** – “Langzeitanalyse der antarktischen Meereisbedeckung aus passiven Mikrowellendaten”, von Christian H. Thomas.
- Heft-Nr. 285/1998** – “Mechanismen und Grenzen der Temperaturanpassung beim Pierwurm *Arenicola marina* (L.)”, von Angela Sommer.
- Heft-Nr. 286/1998** – “Energieumsätze benthischer Filtrierer der Potter Cove (King George Island, Antarktis)”, von Jens Kowalke.
- Heft-Nr. 287/1998** – “Scientific Cooperation in the Russian Arctic: Research from the Barents Sea up to the Laptev Sea”, edited by Eike Rachor.

- Heft-Nr. 288/1998** – “Alfred Wegener. Kommentiertes Verzeichnis der schriftlichen Dokumente seines Lebens und Wirkens“, von Ulrich Wutzke.
- Heft-Nr. 289/1998** – “Retrieval of Atmospheric Water Vapor Content in Polar Regions Using Spaceborne Microwave Radiometry“, by Jungang Miao.
- Heft-Nr. 290/1998** – “Strukturelle Entwicklung und Petrogenese des nördlichen Kristallingürtels der Shackleton Range, Antarktis: Proterozoische und Ross-orogene Krustendynamik am Rand des Ostantarktischen Kratons“, von Axel Brommer.
- Heft-Nr. 291/1998** – “Dynamik des arktischen Meereises - Validierung verschiedener Rheologieansätze für die Anwendung in Klimamodellen“, von Martin Kreyscher.
- Heft-Nr. 292/1998** – “Anthropogene organische Spurenstoffe im Arktischen Ozean. Untersuchungen chlorierter Biphenyle und Pestizide in der Laptevsee, technische und methodische Entwicklungen zur Probenahme in der Arktis und zur Spurenstoffanalyse“, von Sven Utschakowski.
- Heft-Nr. 293/1998** – “Rekonstruktion der spätquartären Klima- und Umweltgeschichte der Schirmacher Oase und des Wohlthat Massivs (Ostantarktika)“, von Markus Julius Schwab.
- Heft-Nr. 294/1998** – “Besiedlungsmuster der benthischen Makrofauna auf dem ostgrönländischen Kontinentalhang“, von Klaus Schnack.
- Heft-Nr. 295/1998** – “Gehäuseuntersuchungen an planktischen Foraminiferen hoher Breiten: Hinweise auf Umweltveränderungen während der letzten 140.000 Jahre“, von Harald Hommers.
- Heft-Nr. 296/1998** – “Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XIII/1 of RV 'Polarstern' in 1997“, edited by Michael Spindler, Wilhelm Hagen and Dorothea Stübing.
- Heft-Nr. 297/1998** – “Radiometrische Messungen im arktischen Ozean - Vergleich von Theorie und Experiment“, von Klaus-Peter Johnsen.
- Heft-Nr. 298/1998** – “Patterns and Controls of CO₂ Fluxes in Wet Tundra Types of the Taimyr Peninsula, Siberia - the Contribution of Soils and Mosses“, by Martin Sommerkorn.
- Heft-Nr. 299/1998** – “The Potter Cove coastal ecosystem, Antarctica. Synopsis of research performed within the frame of the Argentinean-German Cooperation at the Dallmann Laboratory and Jubany Station (King George Island, Antarctic 1991-1997)“, by Christian Wiencke, Gustavo Ferreyra, Wolf Arntz & Carlos Rinaldi.
- Heft-Nr. 300/1999** – “The Kara Sea Expedition of RV 'Akademik Boris Petrov' 1997: First results of a Joint Russian-German Pilot Study“, edited by Jens Matthiessen, Oleg V. Stepanets, Ruediger Stein, Dieter K. Fütterer, and Eric M. Galimov.
- Heft-Nr. 301/1999** – “The Expedition ANTARKTIS XV/3 (EASIZ II)“, edited by Wolf E. Arntz and Julian Gutt.
- Heft-Nr. 302/1999** – “Sterole im herbstlichen Weddellmeer (Antarktis): Großräumige Verteilung, Vorkommen und Umsatz“, von Anneke Mühlebach.

* vergriffen / out of print.

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

