

Methan -, DMS - und DMSP - Messungen während der Shiva Sonne-Fahrt im November 2011

Zur Erlangung des Grades

Bachelor of Science (B. Sc.)

im Studiengang Wirtschaftschemie

an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Verena Ihnenfeld

Referenten:

PD Dr. Hermann Bange
Prof. Dr. Arne Körtzinger

Eingereicht am:

16.04.2012

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen dieser Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit wurde weder in gleicher noch in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Kiel, den 16.04.2012

Unterschrift _____

Verena Ihnenfeld, Matrikelnummer 848615

ABSTRACT

Methane, DMS and DMSP measurements during the Shiva Sonne Cruise in November 2011

The aim of this Bachelor Thesis was to investigate a possible relationship between methane and dimethylsulfoniopropionate (DMSP). For this purpose methane and dimethyl sulfide (DMS) and DMSP were measured in water samples, taken on the Shiva Sonne Cruise in the South China and the Sulu Sea.

The reason is the methane oversaturation of the subsurface - layer with regard to the atmosphere. Methanogenesis, the only known synthesis of methane is strictly anaerobic and therefore another source of methane can not be excluded. There are hypotheses considering anoxic niches or intestinal tracts of fish to be sources of methane. Further on an antiproportional relationship between methane and DMSP was shown in the area of Storfjorden.

The measured methane concentrations were between 2.09 - 17.26 nM and showed an oversaturation between 9 and 808 %. The analysis also showed that the methane content depends on the bottom depth. With a bottom depth of more than 2000 m, the methane content stayed below 4.38 nM. The DMS - and DMSP - concentrations are in a nanomolecular range.

The measured depth profiles of methane showed a well mixed top layer, as well as an abrupt rise of methane in the subsurface - layer and a methane maximum in depths of 75 m or more. The $DMSP_d$ - measurements in various depths resulted in a depth profile which is volatile and showed multiple minima and maxima throughout the water column. The second depth profile is incomplete, because of the Gas Chromatograph's detection limit, but shows an increase of $DMSP_d$ with increasing depth and a maximum concentration at about 55 m below the surface.

Although the obtained data showed multiple outliers, an exponential correlation between the methane and $DMSP_d$ - concentrations was distinguishable

ZUSAMMENFASSUNG

Methan -, DMS - und DMSP - Messungen während der Shiva Sonne Fahrt

im November 2011

Das Ziel dieser Bachelorarbeit war es einen möglichen Zusammenhang zwischen Methan und Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP) zu finden. Hierzu wurden Methan und Dimethylsulfid (DMS) bzw. DMSP aus Proben, die während der Shiva Sonne Fahrt im Südchinesischen Meer und in der Sulu See genommen wurden, gemessen.

Hintergrund dieser Arbeit ist die Methanübersättigung oberflächennaher mariner Pelagiale im Verhältnis zur Luft. Bislang sind die Ursachen nicht geklärt worden. Die Methanogenese, als einziger bekannter Produktionsweg, ist streng anaerob, sodass es mindestens eine andere Methanquelle geben muss. Diverse Hypothesen halten anoxische Nischen, Schlammvulkane oder die Verdauungsträkte von Fischen für mögliche Methanquellen. Im Gebiet Storfjorden vor Spitzbergen konnte ein antiproportionaler Zusammenhang zwischen Methan und DMSP gezeigt werden.

Die gemessenen Methankonzentrationen lagen zwischen 2,09 und 17,26 nM und zeigten somit Übersättigungen zwischen 9 und 808 %. Die Messungen zeigten eine Abhängigkeit von Bodentiefe und Methankonzentration. So überstieg die Methankonzentration einen Wert von 4,38 nM nicht, wenn die Proben von einer Station mit einer Wassertiefe von mehr als 2000 m stammten. Die DMS - und DMSP - Konzentrationen lagen im nM - Bereich.

Die Messungen von Methan in der Tiefe zeigten eine gut durchmischte Deckschicht, einen starken Anstieg der Methankonzentration in der darunter liegenden Schicht und ein Methanmaximum, welches in 75 m Tiefe oder mehr lag. Die DMSP_d - Messungen in der Tiefe zeigten ein Profil mit mehreren Maxima und Minima. Das zweite, unvollständige Tiefenprofil, zeigte einen Anstieg der DMSP_d - Konzentration mit zunehmender Tiefe und ein Maximum bei ca. 55 m unter der Meeresoberfläche.

Trotz einiger Ausreißer konnte ein exponentieller Zusammenhang zwischen den Methan - und DMSP_d - Konzentrationen gezeigt werden.

INHALTSVERZEICHNIS

ABSTRACT	II
ZUSAMMENFASSUNG	III
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	VI
TABELLENVERZEICHNIS	VII
DANKSAGUNG	VIII
1 HINTERGRUND	1
1.1 Methan	1
1.1.1 Methan in der Atmosphäre.....	1
1.1.2 Der marine Methan–Kreislauf.....	2
1.1.3 Das Methan - Paradoxon.....	4
1.2 DMS, DMSP und DMSO	6
1.2.1 Die CLAW - Hypothese	6
1.2.2 DMS.....	7
1.2.3 DMSP.....	9
1.2.4 DMSO	10
1.3 DMSP als Methanquelle	10
1.4 Das Südchinesische Meer und die Sulu See.....	12
2 MOTIVATION UND ZIELSETZUNG	13
3 ANALYTISCHE METHODEN	14
3.1 Die Proben	14
3.2 Gaschromatographie	15
3.3 Methan: Statische Headspace-Gaschromatographie (HS-GC).....	16
3.4 DMS bzw. DMSP: Purge - and - Trap - Technik	16
4 AUSWERTUNG	18
4.1 Methan	18
4.2 DMS bzw. DMSP	20
5 ERGEBNISSE	21
5.1 Oberflächenwasser - Daten	21
5.1.1 Methan.....	21

5.1.2	DMS und DMSP	23
5.2	Tiefenprofile	25
5.2.1	Methan.....	25
5.2.2	DMS und DMSP	27
5.3	Methan und DMSP	28
6	DISKUSSION	30
6.1	Tiefenprofile	30
6.2	Einordnung der gemessenen Methankonzentrationen	31
6.3	Methan und DMSP	32
6.4	Fehlerbetrachtung.....	36
6.4.1	Probenentnahme und -behandlung.....	36
6.4.2	Messungen	36
7	FAZIT UND AUSBLICK	38
8	LITERATURVERZEICHNIS.....	39
9	ANHANG	44
9.1	Kalibrationen	44
9.1.1	Methan.....	44
9.1.2	DMS und DMSP an Bord.....	44
9.1.3	DMS und DMSP	45
9.2	Übersicht über die gemessenen Konzentration an DMS, DMSP _d , DMSP _p , DMSP _t und Methan	46
9.2.1	Oberflächenwasserproben.....	46
9.2.2	Tiefenprofile.....	50

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Strukturformel von Methan.....	1
Abbildung 2: Tiefenprofil von Methan im Pazifischen Ozean	3
Abbildung 3: Nahrungsnetz von DMSP im Meer.....	6
Abbildung 4: CLAW-Hypothese.....	7
Abbildung 5: Strukturformel von DMS.....	7
Abbildung 6: Enzymatischer Abbau von DMSP zu DMS.....	8
Abbildung 7: Globale Verteilung vom DMS (nM) über das Jahr gemittelt.....	8
Abbildung 8: Strukturformel von DMSP.....	9
Abbildung 9: Strukturformel von DMSO	10
Abbildung 10: Methankonzentration in Abhängigkeit der DMSP _t - Konzentration im Gebiet Stofjordbanken....	11
Abbildung 11: Fahrtroute des FS Sonne: Singapur - Manila: 15. - 29.11.2011	12
Abbildung 12: Komponenten eines Gaschromatographen.....	15
Abbildung 13: DMS – GC mit Purge - and - Trap - Vorrichtung.....	17
Abbildung 14: Kalibration vom 6.3.12.....	19
Abbildung 15: Kalibration vom 22.02.2012.....	20
Abbildung 16: Methangehalt der Proben	21
Abbildung 17: Methanübersättigung der Oberflächenwasserproben.....	22
Abbildung 18: Abhängigkeit der Methankonzentration von der Tiefe des Meeresbodens.....	22
Abbildung 19: Gemessene DMS - Konzentrationen.....	23
Abbildung 20: Gemessene DMSP _p - Konzentrationen	24
Abbildung 21: Gemessene DMSP _d - Konzentrationen	25
Abbildung 22: Methantiefenprofile	26
Abbildung 23: DMSP _d - Tiefenprofile	27
Abbildung 24: Auftragung der Methan - gegen die DMSP _d - Konzentration	28
Abbildung 25: Auftragung der Methan- gegen die DMSP-Konzentration ab UW 70	33

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Übersicht über die verschiedenen Bestandteile und Einstellungen der Gaschromatographen für die Methan und DMS bzw. DMSP – Messungen	15
Tabelle 2: Methan - Standardgasmischungen zur Kalibration	18
Tabelle 3: Koeffizienten für die Berechnung von C_w	19
Tabelle 4: Kalibration Methan.....	44
Tabelle 5: Kalibration an Bord.....	45
Tabelle 6: Kalibration DMS bzw. DMSP.....	45
Tabelle 7: Übersicht der Methan-, DMS- und DMSP-Konzentrationen der Oberflächenwasserproben	49
Tabelle 8: Methan- und $DMSP_d$ -Konzentrationen der CTD-Proben	50

DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. Hermann Bange für die Überlassung des interessanten Themas und die Betreuung der Arbeit.

Ebenso möchte ich mich besonders bei Frau Dr. Annette Kock und Frau Cathleen Zindler für die tatkräftige Unterstützung während der Einarbeitung, der Messungen, der Auswertung und dem Schreiben bedanken. Des Weiteren danke ich den Kollegen des Forschungsbereichs, insbesondere Tina Baustian, die mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand, für die Unterstützung.

Meinen Eltern sei an dieser Stelle für die geistige und auch finanzielle Unterstützung während der gesamten Studiendauer gedankt. Besonders danken möchte ich auch meiner besseren Hälfte Kalle für seine Liebe und Unterstützung.

1 HINTERGRUND

Nach Kohlenstoffdioxid ist Methan das wichtigste Treibhausgas in der Atmosphäre und als dieses seit der industriellen Revolution für ca. 20 % der Klimaerwärmung verantwortlich. Die Ozeane tragen zwischen 1 und 4 % zu den jährlichen globalen Methanemissionen bei und stellen somit eine bedeutende Methanquelle dar [Karl *et al*, 2008]. Doch auch bei DMS, DMSP und DMSO (Dimethylsulfoxid) handelt es sich um klimarelevante Verbindungen.

Daher ist es umso wichtiger, eventuelle Zusammenhänge zwischen Methan und DMS und seinen verwandten Verbindungen zu entdecken, zu untersuchen und zu verstehen, insbesondere, weil die Bedeutung des marinen Methankreislaufs in den oberen Wasserschichten für unterschätzt gehalten wird und nicht ausreichend erforscht ist [Damm *et al*, 2008, 2010].

1.1 METHAN

Methan, als kleinstes Alkan (siehe Abbildung 1), ist der am weitesten verbreitete Kohlenwasserstoff in der Atmosphäre, der den Hauptbestandteil von Erdgas bildet. Da es die kleinste organische Verbindung ist, hat es in der chemischen Industrie eine große Bedeutung als Ausgangsprodukt für chemische Synthesen.

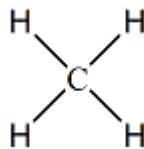


Abbildung 1: Strukturformel von Methan

1.1.1 METHAN IN DER ATMOSPHÄRE

Die Bedeutung von Methan im marinen und globalen Kohlenstoffkreislauf beruht vor allem auf der Wirkung als Treibhausgas. Durch seine sehr hohe Absorptionsfähigkeit von

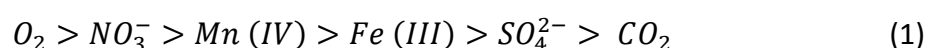
1. Hintergrund

infrarotem Licht beeinflusst es das Strahlungsbudget der Erde und trägt so direkt zur Erderwärmung bei. Durch die Oxidation von Methan in der Atmosphäre entstehen weitere Verbindungen wie Kohlenstoffdioxid (CO₂), die ebenfalls einen Beitrag zum Treibhauseffekt leisten [Cicerone und Oremland, 1988]. Methan trägt als einzelnes Gas nach CO₂ am stärksten zum anthropogenen Treibhauseffekt bei. Auf ein Jahrhundert bezogen ist die Wirkung eines Methanmoleküls 21-mal stärker als die eines CO₂-Moleküls [Lelieveld, 2006]. Seit dem Ende der letzten Eiszeit hat sich der Anteil an Methan in der Luft fast verdreifacht und ist von 0,65 ppm auf 1,8 ppm gestiegen. Rund 70 % des atmosphärischen Methans sind anthropogenen Ursprungs [Lelieveld *et al*, 1998]. Marines Methan hingegen ist rein natürlichen Ursprungs [Cicerone und Oremland, 1988].

1.1.2 DER MARINE METHAN-KREISLAUF

Das Meer spielt eine enorme Rolle im Kohlenstoffkreislauf, unter anderem, weil es als bedeutender Methan - Konsument und Senke fungiert. Dort kommt Methan als gelöstes Gas in den Sedimenten und in der Wassersäule, wie auch als Gashydrat in den Sedimenten, vor [Reeburgh, 2007]. Die Methanogenese, also die Produktion von Methan, findet ausschließlich unter anoxischen Bedingungen, vor allem in den Sedimenten, statt, da sie bei hohen Sulfatkonzentrationen, wie sie in der Wassersäule vorkommen, gehemmt ist.

Die Verwendung der verschiedenen Elektronenakzeptoren, die der Remineralisierung organischer Materie dienen, ist abhängig von den Mikroorganismen und den Umgebungsbedingungen. Die thermodynamische Energie, die bei der Oxidation von organischem Material gewonnen wird, nimmt dabei entlang der folgenden Reihe ab [Thauer *et al*, 1977]:



Das heißt aus thermodynamischen Gründen kann Kohlenstoffdioxid nur dann reduziert werden, wenn die anderen Verbindungen nicht oder nur in sehr geringer Menge vorhanden sind. Es wurde allerdings die Koexistenz von Sulfatreduktion und Methanogenese nachgewiesen [Oremland *et al*, 1987]

1. Hintergrund

Bei der Methanogenese werden verschiedene Substrate, also einfache Moleküle wie Acetate oder Kohlenstoffdioxid, von methanogenen Archaeen oder Bakterien in Methan umgewandelt. Für manche Methanogene stellt die Schwefelverbindung DMS ein geeignetes Substrat dar [Cicerone und Oremland, 1988]. In anaeroben Systemen ist die Methanogenese der letzte Schritt der Remineralisation von komplexem organischem Material [Kiene, 1991] und findet in den Verdauungstrakten von Tieren und in Sümpfen statt [Oremland *et al*, 1987]. Die stattfindenden Reaktionen sehen dabei wie folgt aus [Reeburgh, 2007].

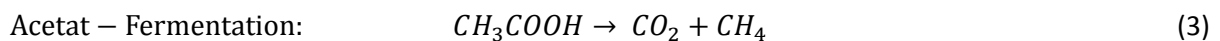
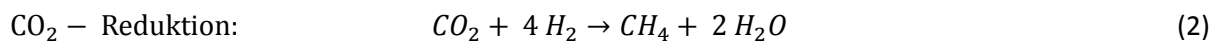


Abbildung 2 zeigt ein Tiefenprofil von Methan. Der größte Teil der Wassersäule zeigt eine Methan - Untersättigung [Karl *et al*, 2008], während in dem unter der Deckschicht liegendem Pelagial starke Übersättigungen zu beobachten sind.

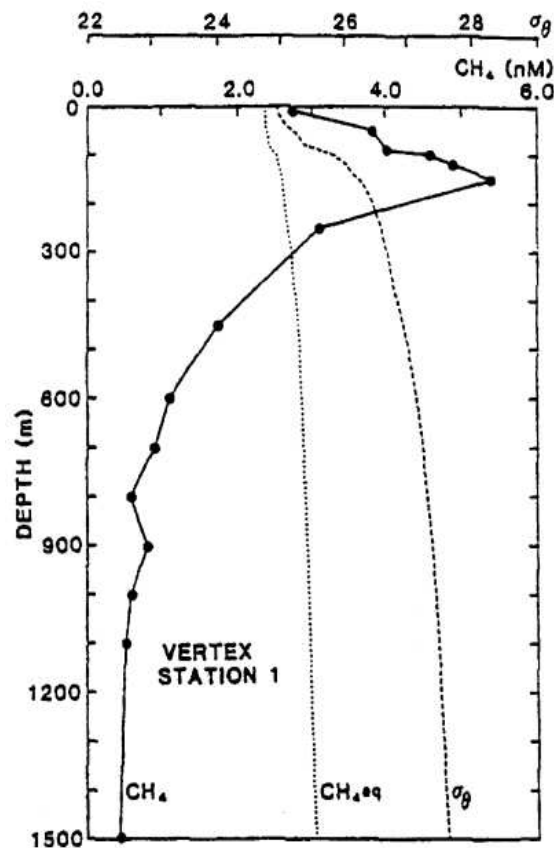
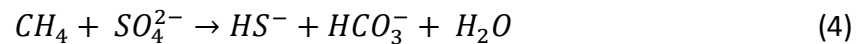


Abbildung 2: Tiefenprofil von Methan im Pazifischen Ozean: gemessene CH₄-Konzentration und Gleichgewichtskonzentration [CH₄eq] [Reeburgh, 2007].

1. Hintergrund

Die Quantifizierung der Methanproduktion im Meer wird durch die Methanoxidation erschwert. Ungefähr 80 % des in anoxischen Sedimenten gebildeten Methans wird bereits anaerob in den Sedimenten oxidiert. Von den Sedimenten freigesetztes Methan wird dann zum Teil von aeroben Bakterien in der Wassersäule oxidiert [Reeburgh, 2007]. Ein möglicher Mechanismus sieht dabei wie folgt aus [Reeburgh, 1976]:



1.1.3 DAS METHAN - PARADOXON

Unter dem Begriff Methan - Paradoxon versteht man die Methanübersättigung des unter der Deckschicht liegenden Pelagials des offenen Ozeans im Verhältnis zur Luft. Die Übersättigung in der oberflächennahen Schicht nimmt dabei meist Werte von 5 – 75 % an [Karl *et al*, 2008]. In Schelfgebieten von bis zu 200 m Tiefe kann Methan aus den Sedimenten in die Atmosphäre gelangen. Im offenen Meer würde dieses freigesetzte Methan allerdings auf dem Weg durch die Wassersäule nach oben oxidiert werden, so dass das überschüssige Methan vor Ort gebildet werden muss. Eine Methanproduktion durch Methanogenese kann aber ausgeschlossen werden, da die Wassersäule oxisch ist, d. h. Sauerstoff enthält.

Mögliche Ursachen für die Übersättigung, die zu einem Methanfluss der Meere von $40 - 1400 \frac{nmol}{m^2}$ pro Tag (Nordpazifik) führt [Reeburgh, 2007], sind zahlreich. Einer der ersten Versuche, das Methan - Paradoxon zu klären, war die Theorie, dass das Methan aus küstennahen Sedimenten und Flüssen ins Meer geschwemmt wird [De Angelis und Lilley, 1987]. Die Methanübersättigung ist allerdings auch auf offener See zu beobachten, sodass diese Theorie nicht zutreffen kann [Tilbrook und Karl, 1995]. Eine weitere Theorie besagt, dass es in anoxischen Nischen zur Methanogenese kommen kann [Oremland *et al*, 1988].

Des Weiteren wurden methanogene Bakterien, die die Fähigkeit haben, Methan unter anoxischen Bedingungen zu produzieren, in den Verdauungstrakten von Fischen und Zooplanktern gefunden [Oremland, 1979]. Ebenso wurde Methan in Kotpartikeln nachgewiesen [Allredge und Cohen, 1987]. Aufgrund der oxischen Bedingung im Meer

1. Hintergrund

können die anoxischen Bedingungen in den Kotpartikeln und die Stabilität des Methans aber nicht aufrecht erhalten werden [Ploug *et al*, 1997].

Mögliche Methanquellen sind auch die natürlichen Erdgas- und Erdölvorkommen, sowie Schlammvulkane und ihre Ausgasungen [Valentine *et al*, 2010].

Karl *et al* [2008] entdeckten, dass Methan als Nebenprodukt der Zersetzung von Methylphosphonat in phosphatarmen, oxischen Gebieten entstehen kann.

Aktuelle Theorien favorisieren die Bildung von Methan aus DMSP [Damm *et al*, 2008] (siehe 1.3 DMSP als Methanquelle).

1. Hintergrund

1.2 DMS, DMSP UND DMSO

Eine wichtige Rolle im Schwefelkreislauf, sowie im mikrobiellen Nahrungsnetz (siehe Abbildung 3) spielen die methylierten Schwefelverbindungen Dimethylsulfid (DMS), Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP) und Dimethylsulfoxid (DMSO). Die DMS - Emissionen des Ozeans tragen zu 40 % des Schwefelanteils in der Atmosphäre bei [Charlson *et al*, 1987]. Die Vorläuferverbindung DMSP ist eine bedeutende Verbindung im Nahrungsnetz, da sie 48 % des Schwefelbedarfs von Mikrozooplankton deckt [Simó, 2004]. Außerdem stellt DMSP die Hauptverbindung des Schwefeltransfers des Ozeans in die Atmosphäre dar.

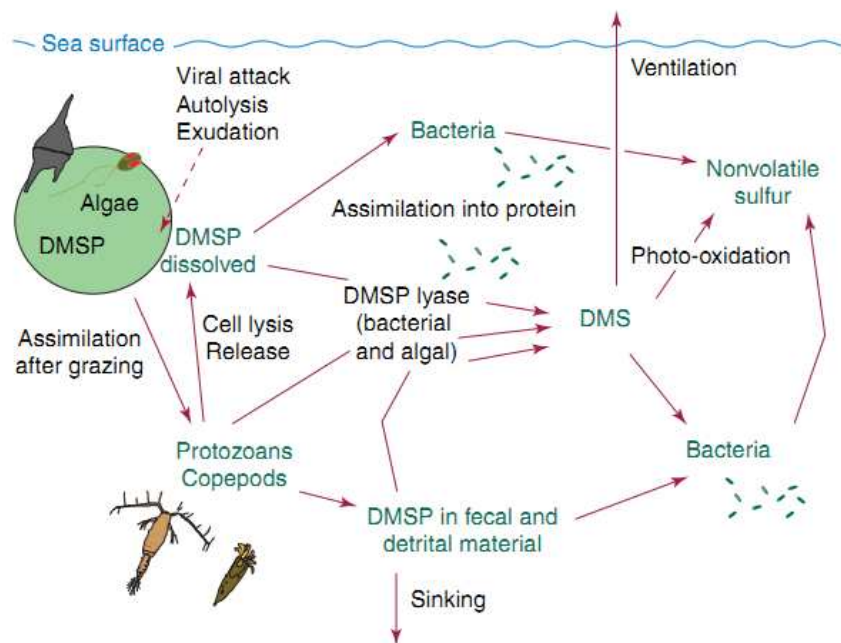


Abbildung 3: Nahrungsnetz von DMSP im Meer [Simó, 2001]

1.2.1 DIE CLAW - HYPOTHESE

Seit über 20 Jahren wird DMS intensiv erforscht, auf Grund der 1987 von Charlson, Lovelock, Andreae und Warren aufgestellte CLAW-Hypothese (siehe Abbildung 4). Diese besagt, dass Phytoplankton durch die Produktion von DMS in der Lage ist, das Klima zu regulieren.

1. Hintergrund

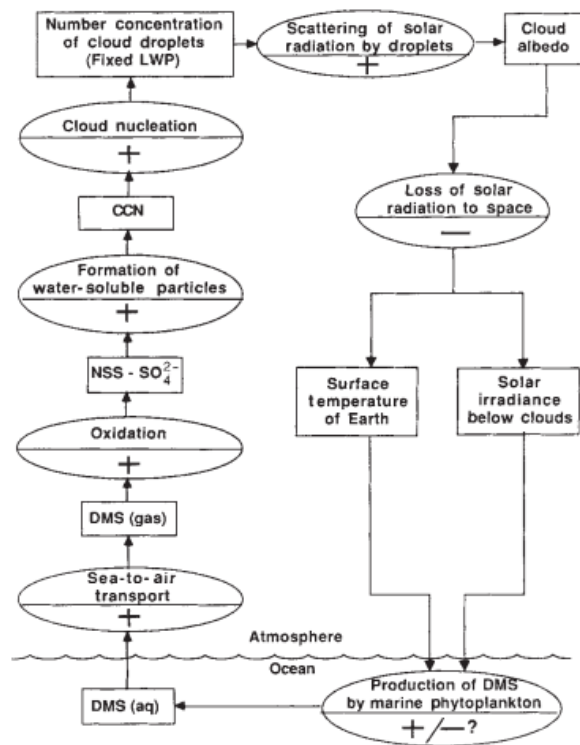


Abbildung 4: CLAW-Hypothese [Charlson *et al*, 1987]

Das produzierte DMS wird demnach in der Atmosphäre zu Sulfat und Methansulfonsäure (MSS) oxidiert, welches als Keim für die Wolkenbildung dient. Durch die vermehrte Bildung von Wolken, die das Phytoplankton vom Sonnenlicht abschatten und somit den photooxidativen Stress des Planktons mindern, wird die Reflektivität (Albedo) des Sonnenlichts erhöht, was zur Klimaabkühlung und somit zur verminderten Produktion von DMS führt [Charlson *et al*, 1987]. Allerdings konnte diese Hypothese bis heute weder eindeutig bewiesen [Simó, 2004], noch widerlegt werden [Quinn und Bates, 2011].

1.2.2 DMS

DMS (siehe Abbildung 5) ist ein brennbares, leicht flüchtiges Gas. Gebildet wird es mithilfe des Enzyms DMSP - Lyase aus der Vorläuferverbindung DMSP (siehe Abbildung 6). Auch kann es durch den Tod von Phytoplankton freigesetzt werden.

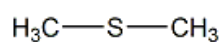


Abbildung 5: Strukturformel von DMS

1. Hintergrund

Der Abbau von DMS kann auf verschiedenen Wegen geschehen – durch bakteriellen Konsum, photochemische Oxidation, vertikale und horizontale Vermischung, sowie Austausch mit der Luft [Stefels *et al*, 2007].

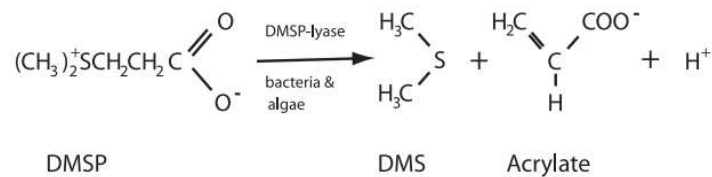


Abbildung 6: Enzymatischer Abbau von DMSP zu DMS [Steinke *et al*, 2000]

Die Lebenszeiten von DMS (1 - 2 Tage) und DMSP (einige Stunden bis Tage) zeigen deutlich die hohe Dynamik des Schwefel-Kreislaufs [Vogt und Liss, 2009].

Die DMS - Konzentration im Meer kann Werte von bis zu 300 nM erreichen, wobei die Werte aber meist zwischen 1 und 10 nM liegen [Simó, 2004]. Abbildung 7 zeigt die globale Verteilung von DMS über das Jahr gemittelt.

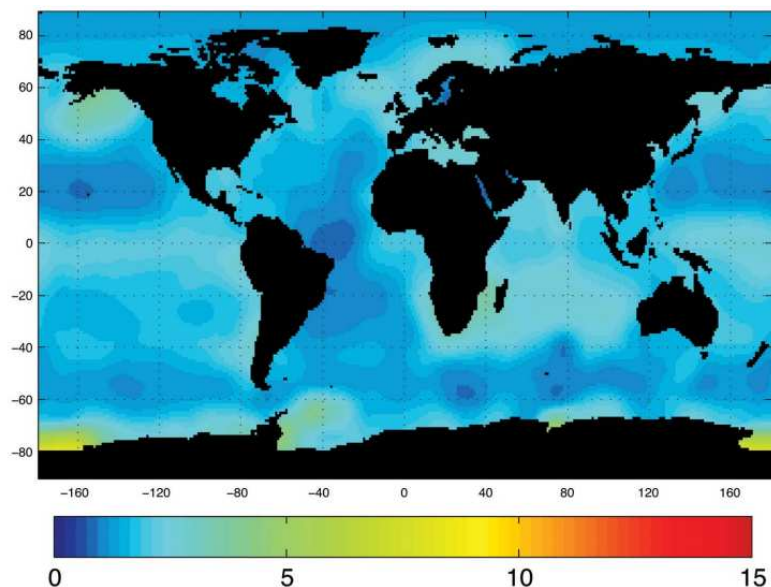


Abbildung 7: Globale Verteilung vom DMS (nM) über das Jahr gemittelt [Lana *et al*, 2011]

Aufgrund der Abhängigkeit der DMS - Produktion von der licht- und temperaturabhängigen biologischen Aktivität unterliegt die DMS - Konzentration allerdings recht starken jahreszeitlichen Schwankungen. So sind in den Monaten Mai und Juni erhöhte DMS - Konzentrationen von über 10 nM im Mittelmeer, im Ochotskischen Meer, im Golf von Alaska und vor der Küste Norwegens, also auf der Nordhalbkugel zu beobachten. In den

1. Hintergrund

Monaten Dezember, Januar und Februar ist hingegen, aufgrund der erhöhten Temperatur und Lichteinstrahlung, eine erhöhte DMS - Konzentration auf der Südhalbkugel, insbesondere vor der chilenischen Küste, in der Südpolarregion und vor Tasmanien sichtbar [Lana *et al*, 2011].

1.2.3 DMSP

Die organische Schwefelverbindung DMSP kommt sowohl in gelöster (DMSP_d, d = dissolved) als auch in partikulärer (DMSP_p, p = particulate) Form vor, wobei die Summe der beiden DMSP_t (t = total) ergibt.

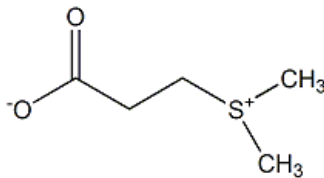


Abbildung 8: Strukturformel von DMSP

Es wird enzymatisch von Phytoplankton gebildet. In einem energieaufwändigen Prozess nehmen die Algen Sulfat (SO_4^{2-}) auf, welches dann über diverse Zwischenprodukte, wie Sulfid (S^{2-}), Methionin und Cystein in DMSP umgewandelt wird [Brunold, 1990; Giovanelli, 1990; Simó, 2001].

Die Faktoren, die die Produktion von DMSP beeinflussen, sind vielfältig. Es gibt aber keinen direkten Zusammenhang zwischen der Primärproduktion und der Produktion von DMSP. Nur bestimmte Algenarten können DMSP produzieren. Zu diesen zählen vor allem Haptophyceae (Coccolithophoride, sowie kleinere Flagellaten) und Dinophyceae (Dinoflagellaten). Ferner steigt die DMSP - Produktion mit Erhöhung der Salinität, der solaren Strahlungsintensität und der Temperatur an. Bei Nährstoffmangel (vor allem Stickstoff und Eisen) hingegen wird weniger DMSP gebildet [Stefels *et al*, 2007]

DMSP erfüllt diverse physiologische Funktionen. Zum einen dient es als Osmoregulator, um die Anpassung der intrazellulären an die Umgebungsbedingungen zu verbessern [Vogt und Liss, 2009], denn nur unter bestimmten Bedingungen ist optimales Wachstum der Algen

1. Hintergrund

möglich. Es wirkt als Antioxidant, indem es Radikale, wie das OH-Radikal, abfängt, welche unter photooxidativem Stress entstehen können [Stefels, 2000]. Des Weiteren verbessert DMSP die Wärmestabilität von Proteinen (Funktion als Kryoprotektor) [Nishiguchi und Somero, 1992] und dient durch seine Abbauprodukte als chemisches Signal, an welchem sich Seevögel bei der Futtersuche orientieren [Nevitt *et al*, 1995].

1.2.4 DMSO

Bei 20 % der dimethylierten Schwefelverbindungen handelt es sich um DMSO (siehe Abbildung 9), welches durch mikrobielle oder photochemische Oxidation von DMS [Simó, 2004] oder DMSP [Sunda *et al*, 2002] gebildet werden kann.

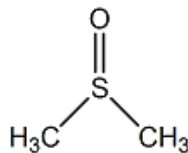


Abbildung 9: Strukturformel von DMSO

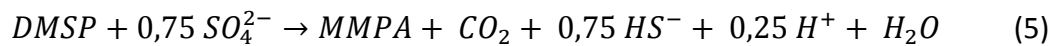
Ebenso wie DMSP liegt auch DMSO sowohl in gelöster als auch in partikulärer Form vor und wirkt ebenfalls als Antioxidant [Sunda *et al*, 2002], Kryoprotektor und Transporter für Schwefel. Das Verhältnis von DMSP zu DMSO beträgt ca. 4,5 zu 1. Außerdem wird vermutet, dass DMSO eine mögliche Vorläuferverbindung von DMS ist [Simó, 2004].

1.3 DMSP ALS METHANQUELLE

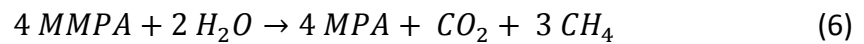
Aufgrund der Übersättigung des Meeres, insbesondere der oberflächennahen durchleuchteten Schicht, mit Methan muss es neben der streng anaeroben Methanogenese weitere Methanquellen geben.

Van der Maarel und Hansen entdeckten (1997), dass es in Sedimenten der Gezeitenzone der Nordsee zur Methanproduktion kommt. Ein möglicher Reaktionsweg sieht dabei wie folgt aus: Zunächst wandelt ein sulfatreduzierendes Desulfobakterium DMSP in 3 - Methiolpropionat (MMPA, $\text{H}_3\text{C-S-(CH}_2)_2\text{-COO}^-$) um.

1. Hintergrund



Danach wandeln die anaeroben methanogenen *Methanosarcina* das zuvor gebildete MMPA in 3-Mercaptopropionat (MPA, $\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}^-$) und Methan um [Van der Maarel *et al*, 1993].



Weitere Untersuchungen, die auf einen Zusammenhang zwischen Methan und DMSP hinweisen, stammen von Damm *et al* (2010). Diese zeigten auf der Basis von Messungen vor Spitzbergen (Storfjordbanken) eine antiproportionale Beziehung zwischen Methan und DMSP (Abbildung 10). Dieser Zusammenhang konnte aber nur bis zu einem Methangrenzwert von ca. 30 nM gezeigt werden. Damm *et al* (2008) vermuten, dass es oberhalb dieses Grenzwertes zur verminderten Substratverfügbarkeit kommt und deshalb die Methanproduktionsrate sinkt. Deshalb überwiegt oberhalb des Grenzwertes die Methanoxidation. Bei einer DMSP_t -Konzentration, die unterhalb von 5 nM liegt, ist ebenfalls kein Zusammenhang mehr erkennbar, da bei solch niedrigen DMSP_t -Konzentrationen die Methan-Produktion verlangsamt oder eingestellt ist [Damm *et al*, 2008].

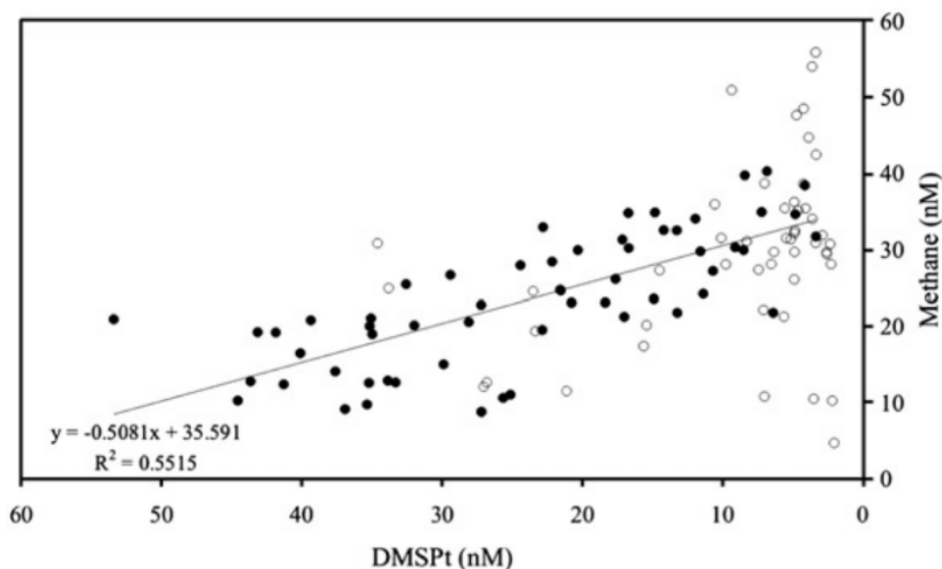


Abbildung 10: Methankonzentration in Abhängigkeit der DMSP_t -Konzentration im Gebiet Storfjordbanken. ●: Oberflächenwasser wobei die potentielle Dichte $\leq 27,2 \text{ kg m}^{-3}$ beträgt, ○: potentielle Dichte $> 27,2 \text{ kg m}^{-3}$. Die Regression beruht auf den Datenpunkten des Oberflächenwassers [Damm *et al*, 2008]

1. Hintergrund

1.4 DAS SÜDCHINESISCHE MEER UND DIE SULU SEE

Das Südchinesische Meer ist mit einer maximalen Tiefe von mehr als 5000 m das größte Randmeer in Südostasien. Es erstreckt sich vom Äquator bis zum 23. nördlichen Breitengrad, sowie von 99°E bis 121°E. Das tiefe, zentrale Becken wird im Süd- und Nordwesten von zwei breiten Schelfs begrenzt, welche flacher als 200 m sind [Hu *et al*, 2000].

Im Bereich des zentralen Beckens stellten Rehder und Suess [2001] Methanübersättigungen fest, die denen auf offener See entsprechen. An der Nordküste Borneos, also im Schelfgebiet, wurden aber Übersättigungen von bis zu 700 % festgestellt [Rehder und Suess, 2001]. Außerdem wurden im Südchinesischen Meer bereits DMS - Konzentrationen zwischen 2 und 4,4 nM gemessen. Dabei wurde ebenfalls die Abhängigkeit zwischen DMS und Chlorophyll gezeigt, sowie, dass das Maximum der DMS - Konzentration in 30 - 75 m Tiefe liegt [Yang *et al*, 1999].

Die Insel Palawan trennt das Südchinesische Meer von der Sulu See. Jedoch sind die beiden durch die Mindoro - Straße und die Balabacstraße verbunden. Die Sulu See erstreckt sich zwischen den nordöstlich gelegenen philippinischen Visaya - Inseln, der Insel Mindanao, dem Sulu - Archipel, Borneo und der Insel Palawan. Im Sulubecken erreicht die Sulu See eine maximale Tiefe von bis zu 7000 m.

Abbildung 11 zeigt die Fahrtroute des FS Sonne.

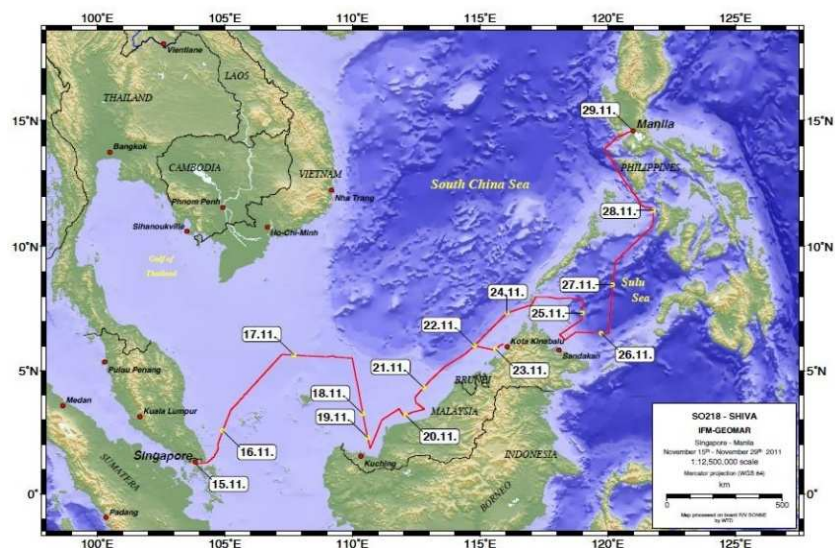


Abbildung 11: Fahrtroute des FS Sonne: Singapur - Manila: 15. - 29.11.2011 [Cruise Report RV Sonne, 2012]

2 MOTIVATION UND ZIELSETZUNG

Ebenso wie bei DMS, DMSP und DMSO handelt es sich bei Methan um eine klimarelevante Verbindung, da es ein wichtiges Treibhausgas in der Atmosphäre ist. Da jährlich 1 -4 % der globalen Methanemissionen aus den Ozeanen stammen, stellen diese eine bedeutende Methanquelle dar [Karl *et al*, 2008].

Damm *et al* [2010] zeigten im Gebiet Storfjorden, dass es einen antiproportionalen Zusammenhang zwischen Methan und DMSP gibt und stellten somit die Theorie auf, dass Methan aus DMSP gebildet werden kann. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Methan und DMSP konnte aber bislang nicht bewiesen werden, sodass weitere Analysen notwendig sind.

Aus diesem Grund sollen im Rahmen dieser Bachelorarbeit die Wasserproben der Shiva Sonne - Fahrt aus dem Südchinesischen Meer und der Sulu See auf Methan und DMS und DMSP untersucht werden. Das Ziel ist es anhand dieser Proben einen Zusammenhang zwischen Methan und DMS bzw. DMSP zu bestätigen oder zu widerlegen.

3 ANALYTISCHE METHODEN

3.1 DIE PROBEN

Die Basis dieser Bachelorarbeit bilden die Wasserproben der Sonne - Fahrt SO218, welche im Rahmen des Shiva EU-Projekts im Südchinesischen Meer und der Sulu See stattfand. Die Forschungsfahrt startete am 15. November in Singapur und endete am 29. November 2011 in Manila (Philippinen). Diese Fahrt diente hauptsächlich der Untersuchung der Emission tropischer Spurengase und ihrem Anteil an stratosphärischen Halogenen. Es wurden aber ebenfalls Proben zur Untersuchung diverser anderer Stoffe und Verbindungen, wie der Spurengase Methan und DMS bzw. DMSP, genommen.

Sowohl für die DMS/DMSP-Proben, als auch für die Methan - Proben wurden Oberflächenwasserproben mit einer Pumpe aus der Deckschicht (Ansaugstelle 5,5 m unter dem Meeresspiegel) und CTD - Proben (conductivity, temperature, depth) mit einer Niskin-Flasche entnommen. Die CTD-Proben stammen aus unterschiedlichen Tiefen und dienen somit der Analyse der entsprechenden Gase in der Wassersäule und der Erstellung von Tiefenprofilen.

Während der Fahrt wurde direkt nach der Entnahme der Proben der DMS-Gehalt gemessen. Im Anschluss wurden die Proben mit einem Überschuss an Natriumhydroxid versetzt, um enthaltenes DMSP für spätere Messungen in DMS umzuwandeln. Zusätzlich wurden unfiltrierte Proben entnommen, die gasdicht verschlossen in klaren 50 mL Vials zur weiteren Analyse nach Kiel gelangten.

Für die Messungen des Methan-Gehalts wurden luftblasenfreie Triplikate entnommen. Mit Quecksilberchlorid (HgCl_2 , 130 μL gesättigte Lösung/Vial) vergiftet gelangten diese Proben in klaren 50 mL Vials nach Kiel.

3.2 GASCHROMATOGRAPHIE

Der Aufbau, sowie die Komponenten eines typischen Gaschromatographen sind in Abbildung 12 zu sehen.

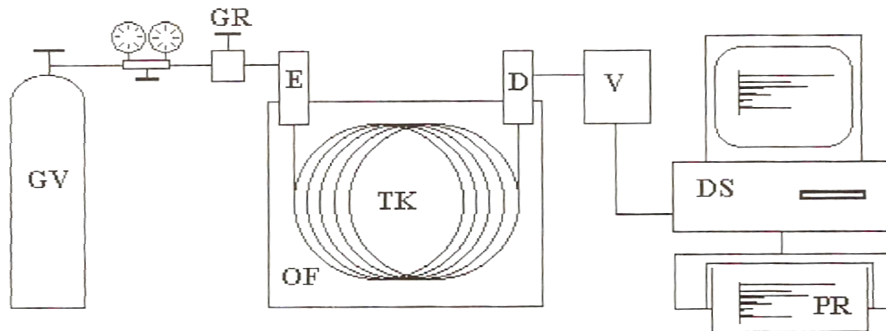


Abbildung 12: Komponenten eines Gaschromatographen; GV: Gasversorgung durch Druckgasflasche, GR: Gasregler, E: Einlassteil, TK: Säule, OF: Ofen, D: Detektor, V: Verstärker, DS: Datensystem, PR: Printer/Plotter (aus Kolb 2003)

Für die Methan und DMS-Messungen wurden zwei baugleiche Gaschromatographen der Firma Hewlett-Packard (HP 5890 Series II Gas Chromatograph) verwendet (siehe Tabelle 1).

	Methan	DMS
Ofen -Temperatur	60°C	120°C
Trägergas	He	He
Detektor	FID (250°C)	FPD
Säule	6 FT x 1/8 in, gepackte Säule, Molsieb, 5 Å (Alltech Grom GmbH, Worms)	30 m x 0,32 mm mit CP-SIL beschichtet (Agilent Technologies Deutschland GmbH, Böblingen)

Tabelle 1: Übersicht über die verschiedenen Bestandteile und Einstellungen der Gaschromatographen für die Methan und DMS bzw. DMSP - Messungen

3.3 METHAN: STATISCHE HEADSPACE-GASCHROMATOGRAPHIE (HS-GC)

Methan, als flüchtiges organisches Gas, wurde mit Headspace - Gaschromatographie gemessen. In diesem Verfahren wurden 10 mL Helium (He 5.0, Air Liquide, Düsseldorf) in die Probe eingeleitet, die das gleiche Volumen an Probe über eine Ausgleichskanüle verdrängten. Danach wurde die Probe inklusive der entstandenen Gasphase (Headspace) für mindestens 24 Stunden stehen gelassen, bis sich die enthaltenen Gase equilibriert hatten. Aus dieser Gasphase wurden dann ca. 9 mL entnommen und durch ein Septum in den Gaschromatographen injiziert, wo das Gas nach Durchlaufen einer mit Sicapent® (Phosphorpentoxid mit Indikator; Merck, Darmstadt) gefüllten Trockenfalle auf die Säule gelangte. Vor jeder Injektion wurde außerdem mit ca. 10 mL Helium gespült.

Die Detektion erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Dieser hat die Leitfähigkeit einer Knallgasflamme (ca. 40 % synthetische Luft, 60 % Wasserstoff) gemessen, die sich zwischen zwei Elektroden befand. Die zu analysierende Substanz, also in diesem Fall Methan, wurde dann im Trägergas (He) in die Flamme transportiert und thermisch ionisiert. Bei der Ionisierung wurden Elektronen frei, die die Leitfähigkeit in der Flamme veränderten. Die Linearität des Detektors erlaubte hierbei die Detektion des Signals [Kolb, 2003].

3.4 DMS BZW. DMSP: PURGE - AND - TRAP - TECHNIK

Im Vergleich zur statischen Headspace - Technik, die zur Probenaufgabe des Methans diente, wurden DMS und DMSP mit der Purge - and - Trap - Technik, einer dynamischen Headspace - Technik, auf die Säule gebracht. Eine Gehaltsbestimmung in einem statisch abgeschlossenen System war hier aufgrund der niedrigen Konzentrationen nicht möglich, weshalb die Anreicherung des zu messenden Stoffes in der Gasphase nötig war. Anhand dieser Methode wurden je 10 mL der Probe von einem inerten Gas (He, ca. 30 mL/min) durchströmt, wodurch die flüchtigen Bestandteile aus Flüssigkeiten und Feststoffen getrieben wurden [Hachenberg *et al*, 1996]. Das Auffangen des ausgetriebenen Gases in Schläuchen, die sich in flüssigem Stickstoff befanden, geschah nach Durchlaufen einer Trockenfalle (K_2CO_3). Die Injektion in den Gaschromatographen erfolgte mithilfe von kochendem Wasser.

3. Analytische Methoden

Die Detektion erfolgte an dieser Stelle mit einem flammenphotometrischen Detektor (19256A Flame Photometric Detector, HP). Hier wurde die Probe in einer wasserstoffreichen Flamme (50 mL H₂, 60 mL synthetische Luft) verbrannt, wodurch die Teilchen reduziert oder angeregt wurden. Im Gasstrom wurden diese in eine kühlere Zone überführt, wo diese Licht emittierten, welches nach Filtrierung durch einen Schwefel - Filter, der Licht mit einer Wellenlänge von 393 nm durchließ, auf einen Photomultiplier traf. An dieser Stelle wurde das Signal verstärkt und danach digitalisiert [Agilent Service Manual, 2001].



Abbildung 13: DMS – GC mit Purge - and - Trap - Vorrichtung

4 AUSWERTUNG

Die erhaltenen Chromatogramme wurden mit dem Programm Chromstar (SCPA GmbH, Weyhe-Leeste) ausgewertet.

4.1 METHAN

Um aus den Signalen der Proben die Methankonzentration bestimmen zu können, wurde das Gerät zu Beginn jedes Messtages kalibriert. Hierfür wurden 2 Standardgasmischungen und deren Verdünnungen (Deuste Steininger GmbH, Mühlhausen) mit bekannten Molenbrüchen (siehe Tabelle 2) injiziert.

Standardgas	Helium	Molenbruch in ppb
10 mL Std 4	0 mL	1967,94
7,5 mL Std 4	2,5 mL	1497,955
5 mL Std 4	5 mL	983,97
2,5 mL Std 4	7,5 mL	491,985
10 mL Std 6	0 mL	255,2

Tabelle 2: Methan - Standardgasmischungen zur Kalibration (Standards kalibriert von der Analytik Jena AG)

Die Integrale der Peaks der Signale sind proportional zu dem jeweiligen Molenbruch, sodass sich aus der Regressionsgeraden der Auftragung des Molenbruchs gegen die Peak Area (siehe Abbildung 14) die Methankonzentration der Proben bestimmen ließ.

4. Auswertung

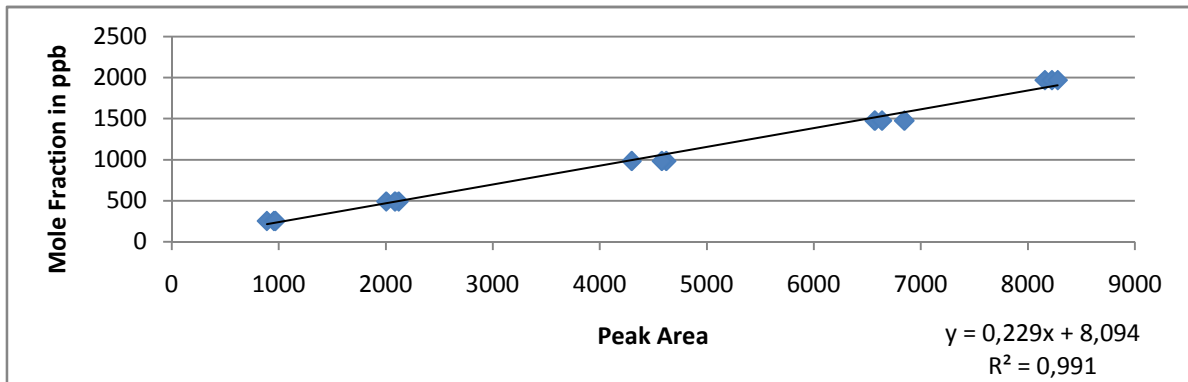


Abbildung 14: Kalibration vom 6.3.12

Die Methankonzentration ergab sich anhand von Formel 7, aus der Summe des Methans im Headspace und in der Wasserphase:

$$C_{ges} = \frac{\chi_{CH_4} p}{RT_{GG}} \frac{V_{HS}}{V_W} + C_W \quad (7)$$

Wobei gilt:

χ_{CH_4} = Molenbruch von Methan

$p = 1013,25$ mbar

Volumen im Headspace $V_{HS} = 0,01$ L \pm 0,0005 L

Ideale Gaskonstante $R = 8,314472 \frac{J}{mol K}$

T_{GG} = Temperatur im Gleichgewicht

Volumen der Wasserphase $V_W = 0,0508$ L

C_W wurde mit dem empirischen Polynom nach Weiss (1970; Gleichung 8) und den stoffspezifischen Konstanten A_1 bis A_7 nach Wiesenburg und Guinasso (1979; siehe Tabelle 3) berechnet.

$$C_W = e^{\left[A_1 + A_2 \left(\frac{100}{T_{GG}} \right) + A_3 \ln \left(\frac{T_{GG}}{100} \right) + A_4 \left(\frac{T_{GG}}{100} \right) + S \left[A_5 + A_6 \left(\frac{T_{GG}}{100} \right) + A_7 \left(\frac{T_{GG}}{100} \right)^2 \right] \right]} p \chi_{HS} \quad (8)$$

Koeffizient	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7
Wert	-415,2807	596,8104	379,2599	-62,0757	-0,05916	0,032174	0,0048198

Tabelle 3: Koeffizienten für die Berechnung von C_w

4. Auswertung

4.2 DMS BZW. DMSP

Die Kalibration des Gaschromatographen erfolgte alle 4 - 5 Messtage durch Messung von 10 mL Milli Q, der mit einem Standard einer bekannten Konzentration in drei unterschiedlichen Mengen versetzt wurde (siehe Tabelle 6). Hier wurde eine doppelt-logarithmische Auftragung der DMS-Konzentration der gepurgten Lösung gegen die Integrale der Peaks verwendet, um später die DMS - bzw. DMSP - Konzentration der Proben bestimmen zu können. In Abbildung 15 ist beispielhaft die Kalibration vom 22.02.2012 dargestellt.

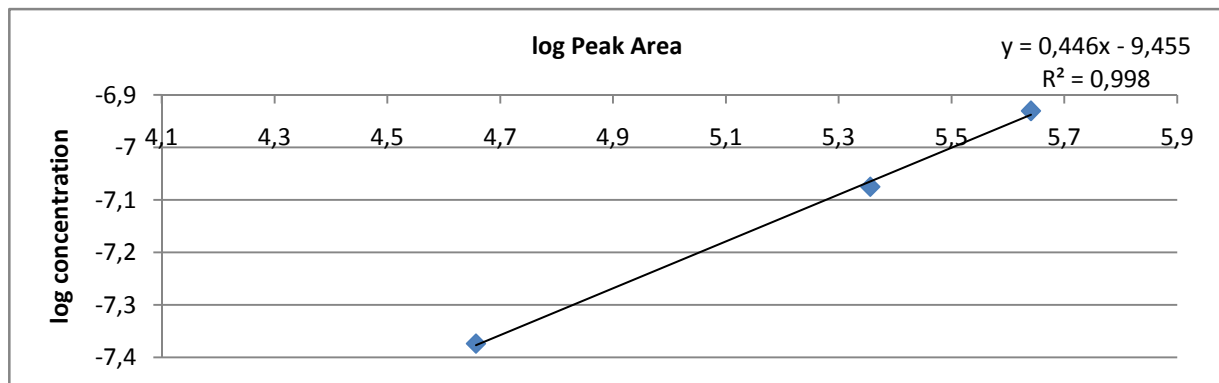


Abbildung 15: Kalibration vom 22.02.2012

Durch die Zugabe von Natriumhydroxid (NaOH) im Überschuss wurde das in den Proben enthaltene DMSP in DMS überführt und in dieser Form gemessen. Die Bestimmung von $DMSP_p$ erfolgte mittels der Analyse unfiltrierter Proben. Nach dem Versetzen mit NaOH konnten die Konzentrationen an DMS und $DMSP_t$ gemeinsam gemessen werden. Die $DMSP_p$ -Konzentration ergab sich dann wie folgt:

$$[DMSP]_p = [DMS + DMSP_t] - [DMS] - [DMSP]_d \quad (9)$$

5 ERGEBNISSE

5.1 OBERFLÄCHENWASSER - DATEN

5.1.1 METHAN

Die Proben des gesamten Fahrtverlaufs zeigten eine Methan - Übersättigung im Verhältnis zur Atmosphäre. Die gemessenen Methankonzentrationen variierten dabei relativ stark und lagen zwischen 2,09 nM und 17,26 nM (siehe Abbildung 16). Nach Verlassen der Nordküste Borneos blieb die Methankonzentration etwas konstanter und lag zwischen 2,52 nM und 5,94 nM.

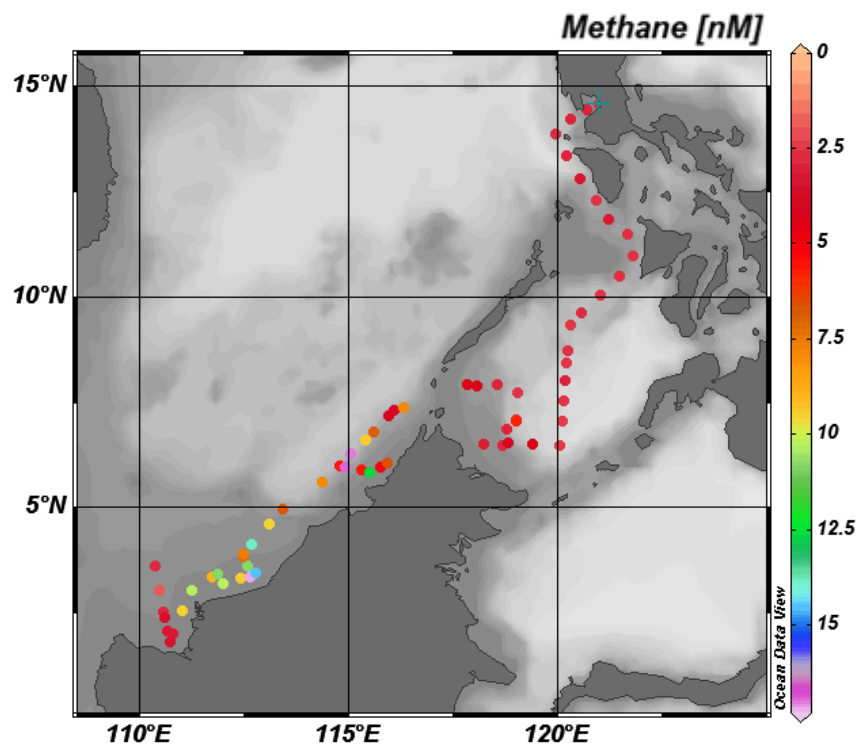


Abbildung 16: Methangehalt der Proben

Unter Berücksichtigung eines Luftgehalts an Methan von 1843,32 ppb (National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) in Lulin, Taiwan; 23,47°N, 120,87°E, November 2010, ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/ch4/flask/README_surface_flask_ch4.html) ergaben sich

5. Ergebnisse

Übersättigungen zwischen 9 und 808 % (siehe Abbildung 17), wobei die mittlere Übersättigung 206 % betrug.

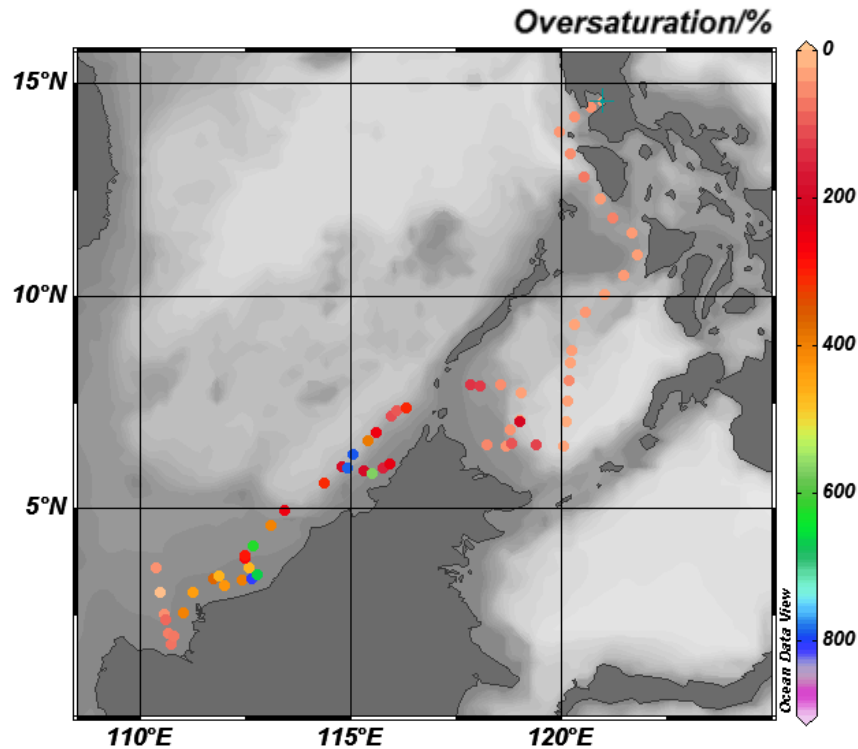


Abbildung 17: Methanübersättigung der Oberflächenwasserproben

Einen großen Einflussfaktor stellt die Tiefe des Meeresbodens dar. Die Fahrt führte zu großem Teil über Schelfgebiet. Abbildung 18 zeigt die gemessenen Methankonzentrationen in Abhängigkeit von der Tiefe des Meeresbodens.

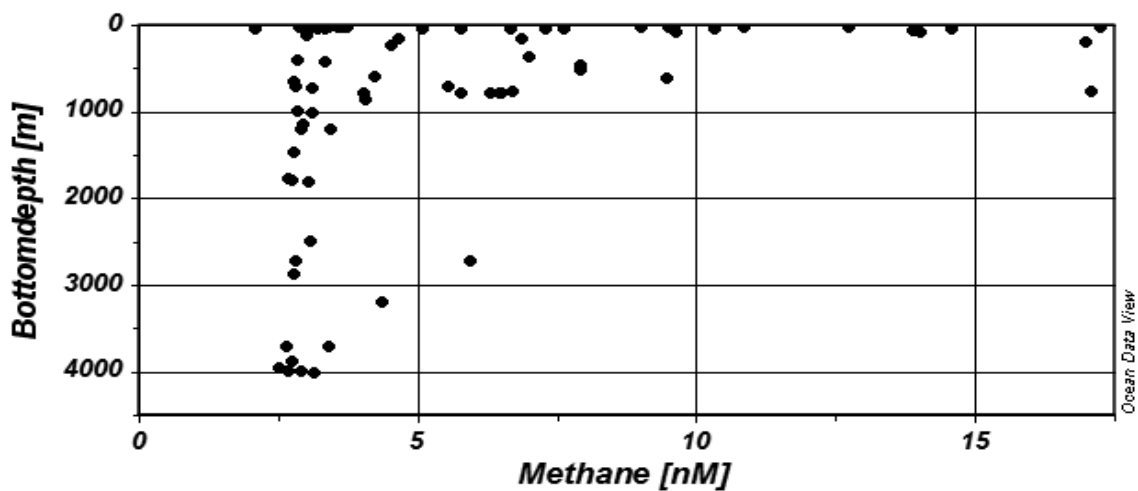


Abbildung 18: Abhängigkeit der Methankonzentration von der Tiefe des Meeresbodens

5. Ergebnisse

Auffällig ist, dass alle Proben, die an Stationen mit einer Bodentiefe von mehr als 2000 m Wassertiefe genommen wurden, eine Methankonzentration von weniger als 4,38 nM zeigten. Dies entspricht einer 128 %-igen Übersättigung. Proben mit einer Methankonzentration von mehr als 10 nM stammten von Stellen, die eine Wassertiefe von weniger als 700 m (meist weniger als 200 m) zeigten. Somit war ein klarer Zusammenhang zwischen dem Methangehalt der Proben und der Tiefe des Meeresbodens erkennbar. Ein Zusammenhang zwischen der Methankonzentration und der Salinität, der Temperatur oder den Konzentrationen an Phosphat, Nitrat, Nitrit, Silikat zeigten die Messungen nicht.

5.1.2 DMS UND DMSP

Die DMS - Konzentrationen (siehe Abbildung 19) lagen zwischen 2,23 und 50,29 nM und zeigten genau wie die Methankonzentrationen große Schwankungen. Die Konzentrationen des partikulären DMSPs (siehe Abbildung 20) variierten noch stärker und nahmen Werte zwischen 1,84 und 268,08 nM an.

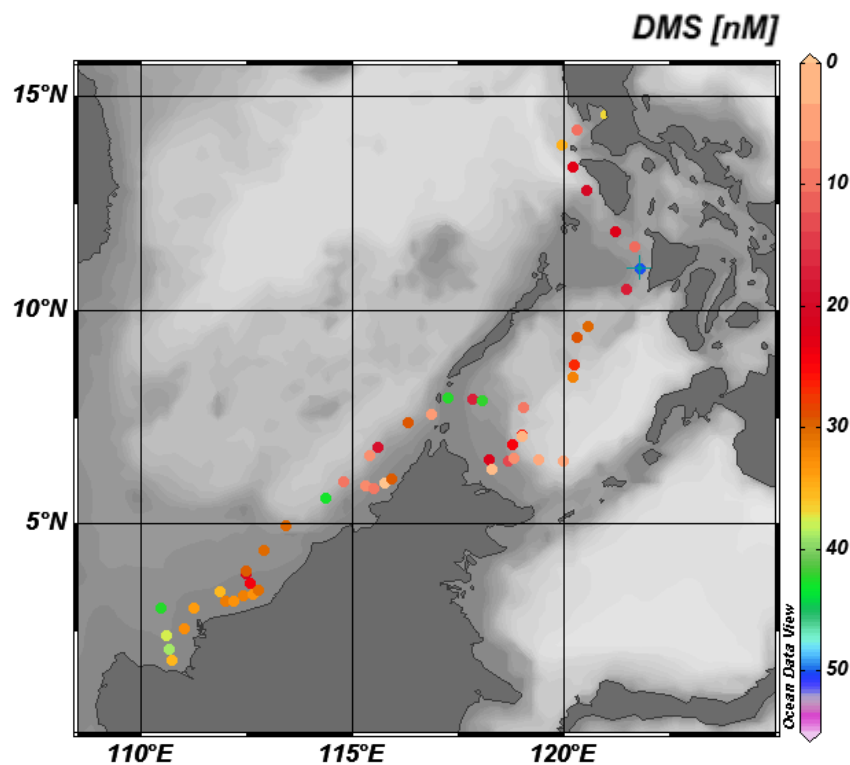


Abbildung 19: Gemessene DMS - Konzentrationen

5. Ergebnisse

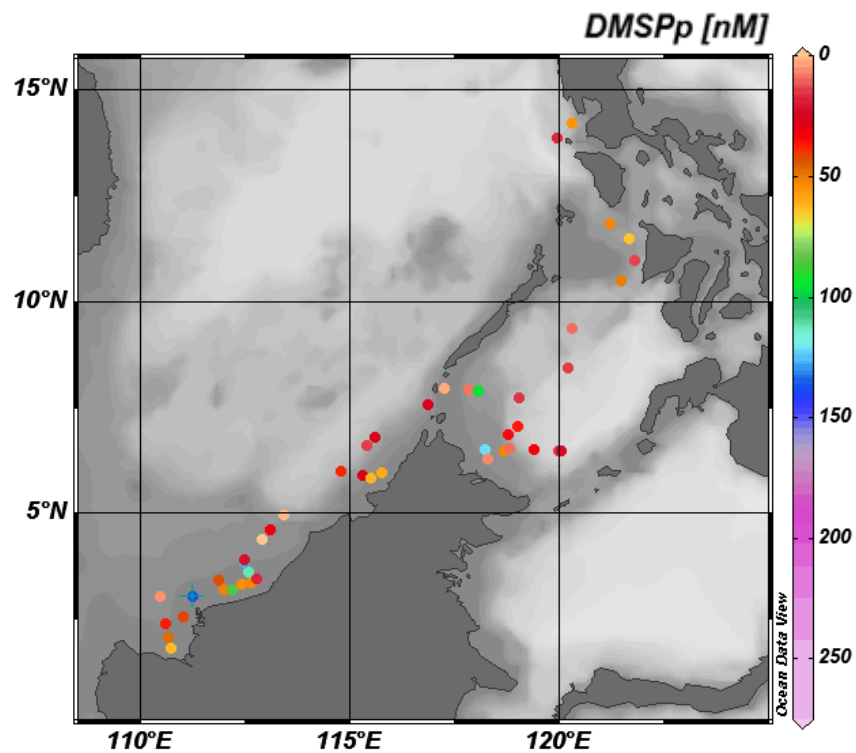


Abbildung 20: Gemessene DMSP_p - Konzentrationen

Eine Abhängigkeit der Konzentrationen dieser beiden Schwefelverbindungen von der Salinität, der Temperatur oder vom Phosphat-, Nitrat-, Nitrit- oder Silikatgehalt konnte nicht gezeigt werden.

Um einen Zusammenhang zwischen Methan und DMSP bestätigen oder widerlegen zu können, war die Konzentration an gelöstem DMSP relevant, weil dieses im Meerwasser zur Bildung von Methan genutzt werden könnte. Die gemessenen DMSP_d - Konzentrationen (siehe Abbildung 21) lagen zwischen 1,65 und 134,85 nM, wobei sich 93 % der Werte unter 40 nM befanden.

5. Ergebnisse

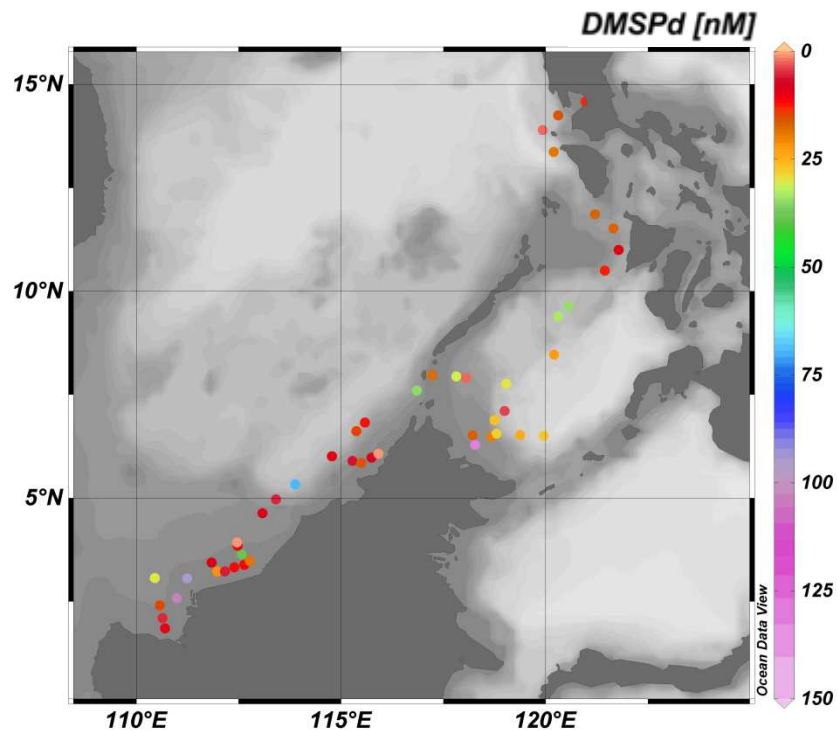


Abbildung 21: Gemessene DMSP_d - Konzentrationen

5.2 TIEFENPROFILE

5.2.1 METHAN

Die Messungen der Proben aus der Tiefe ergaben drei Tiefenprofile (siehe Abbildung 22).

Tiefenprofil 2 zeigte ein ausgeprägtes Maximum bei einer Tiefe von 55 m, was in guter Übereinstimmung mit Methanprofilen aus dem offenen Ozean steht [Reeburgh, 2007].

Das Tiefenprofil 1 zeigte nicht die gleiche Form, wie die Methanprofile aus dem offenen Ozean [Reeburgh, 2007]. Bei einer Bodentiefe von 80 m, stammten die gemessenen Proben aus Tiefen von weniger als 75 m und zeigten höhere Methankonzentrationen als die anderen Profile.

5. Ergebnisse

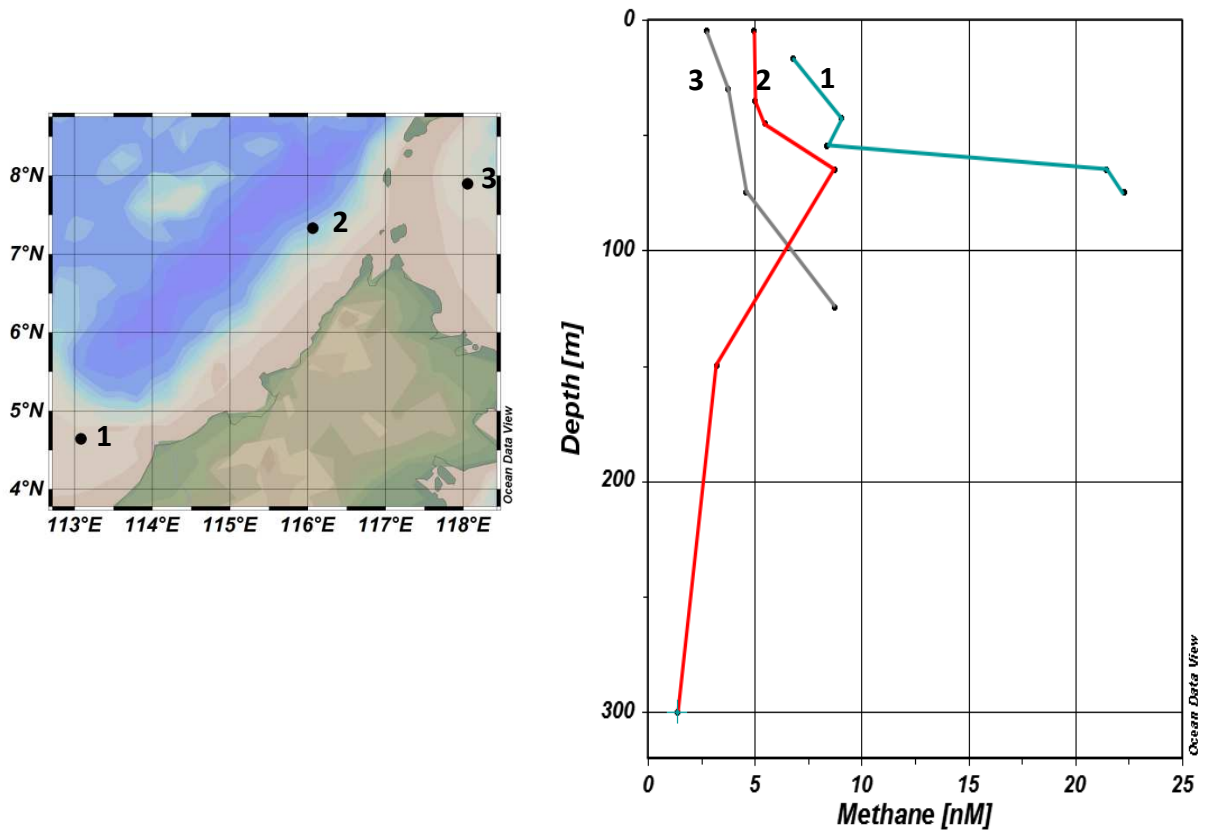


Abbildung 22: Methantiefenprofile

Das Tiefenprofil 3 zeigte hingegen zwischen einer Tiefe von 5 m und einer Tiefe von 125 m eine von 2,74 auf 8,74 nM steigende Methankonzentration. Da die Bodentiefe an dieser Station 238,2 m betrug und bis zu einer Tiefe von 125 m noch keine Verkleinerung der Methankonzentration zu beobachten war, war wie bei Tiefenprofil 1 ein Einfluss von Methan aus den Sedimenten zu erwarten, oder das Methanmaximum musste in dieser oder einer größeren Tiefe liegen.

Die Methanwerte der Tiefenprofile zeigten keinerlei Beziehung mit der Temperatur, der Salinität oder den Phosphat -, Nitrat -, Silikat - und Nitritkonzentrationen.

5.2.2 DMS UND DMSP

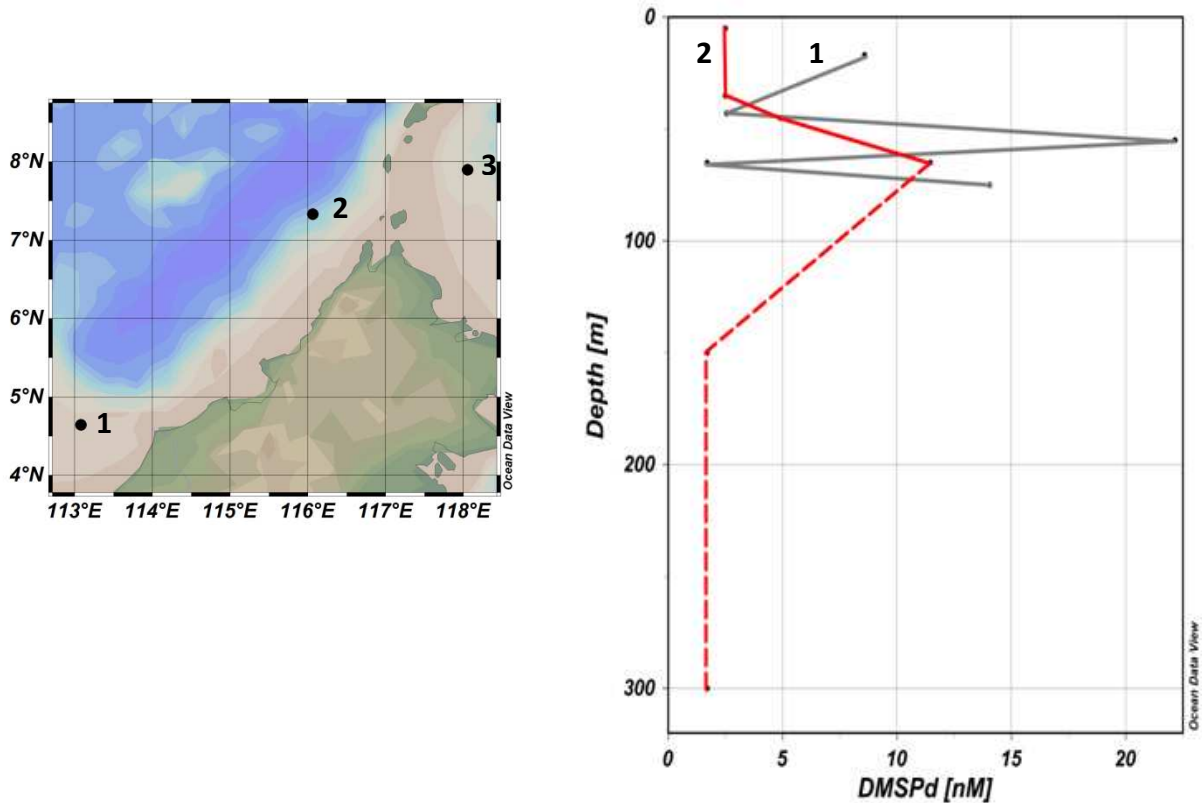


Abbildung 23: $DMSP_d$ - Tiefenprofile (Linie: gemessene Werte, gestrichelte Linie: geschätzte Werte)

Die Abbildung 23 zeigte die Verteilung von $DMSP_d$ in der Wassersäule. Das Tiefenprofil 1 zeigte eine Verteilung von $DMSP_d$ mit starken Sprüngen in der Wassersäule. Während die $DMSP_d$ - Konzentration bei einer Wassertiefe von 17 m noch bei 8,58 nM lag, fiel sie danach auf 2,56 nM (43 m Tiefe). Dann stieg die Konzentration an $DMSP_d$ auf 22,15 nM (55 m Tiefe). In 65 m Tiefe betrug die $DMSP_d$ - Konzentration 1,7 nM und bis zu einer Tiefe von 75 m stieg sie an auf 14,05 nM.

Das Tiefenprofil 2 zeigte mit 2,5 nM eine konstante $DMSP_d$ - Konzentration zwischen 5 und 35 m Tiefe. Die $DMSP_d$ - Konzentrationen, die in einer Tiefe von 150 und 300 m gemessen wurden, lagen unter dem Detektionslimit des Gaschromatographen von 1,699 nM. Die gestrichelte Linie zeigt deshalb den geschätzten Verlauf des Tiefenprofils. Die Schnittpunkte

5. Ergebnisse

dieser Linie mit den Tiefen 150 und 300 m stellen das Detektionslimit dar, sodass sich die wahren DMSP_d - Konzentrationen unter diesem DMSP_d - Niveau befinden.

Neben den beiden obigen Tiefenprofilen wurden Proben für ein drittes Tiefenprofil vermessen. In diesen lagen die DMSP_d - Konzentrationen allerdings alle unter dem Detektionslimit, sodass kein Tiefenprofil dargestellt werden konnte.

Die Prüfung auf einen Zusammenhang zwischen der DMSP_d - Konzentration und der Temperatur, der Salinität oder den Phosphat -, Nitrat -, Silikat - und Nitritkonzentrationen ließ auf keine Beziehung zwischen den untersuchten Größen schließen.

5.3 METHAN UND DMSP

Die Oberflächenwasserproben zeigten einen inversen Zusammenhang zwischen der Methan - und der DMSP_d - Konzentration, welcher in Abbildung 24 veranschaulicht wurde.

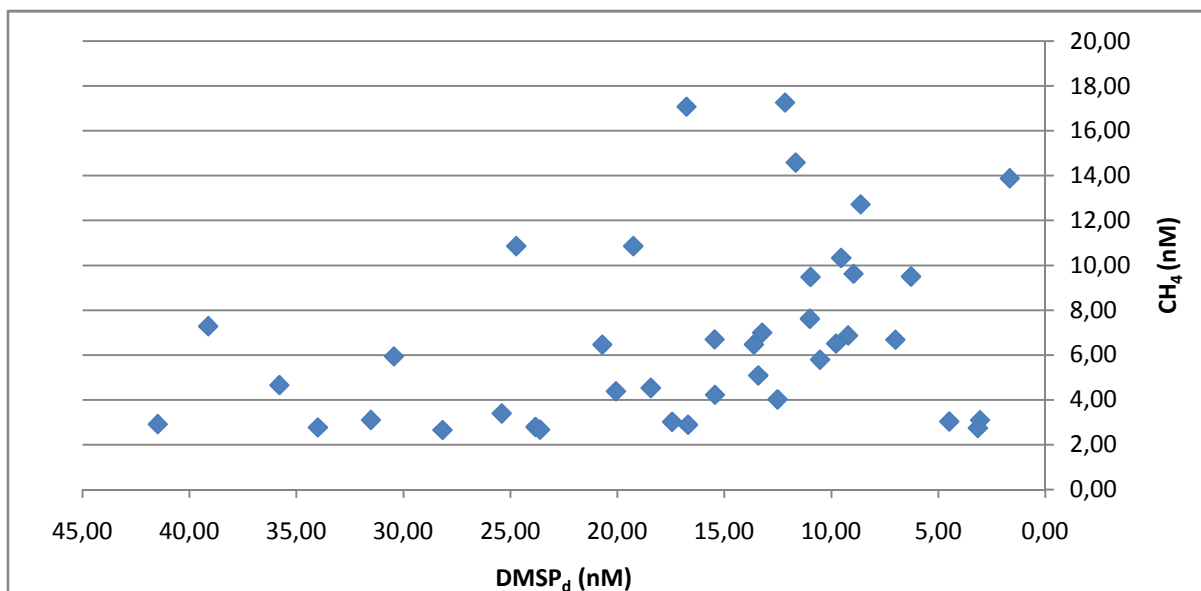


Abbildung 24: Auftragung der Methan - gegen die DMSP_d - Konzentration (zur besseren Darstellung wurde die x - Achse auf 45 nM begrenzt)

Die beiden Größen schienen eine exponentielle Beziehung zu haben, auch wenn es einige Ausreißer gibt. Im Bereich höherer DMSP_d - Konzentrationen (ca. ab 28 nM) überstiegen die

5. Ergebnisse

Methankonzentrationen einen Wert von 8 nM nicht. Bei niedrigeren DMSP_d-Konzentrationen waren hingegen höhere Methankonzentrationen zu beobachten.

Die erhaltenen Tiefenprofile zeigten keinen Zusammenhang zwischen Methan und DMSP_d. Die gesamten Messergebnisse zeigten ebenfalls keine Korrelation zwischen Methan und DMS oder DMSP_p, weder im Oberflächenwasser, noch in der Tiefe.

6 DISKUSSION

6.1 TIEFENPROFILE

Die Proben des ersten Profils wurden direkt über dem Schelf genommen, wodurch sich die vergleichsweise hohen Methankonzentrationen von bis zu 22,3 nM erklären ließen. Durch die Bodentiefe von nur 80 m konnte aus den Sedimenten freigesetztes Methan durch die Wassersäule nach oben gelangen. Dabei wurde es vermutlich nach und nach oxidiert, weshalb der Methangehalt von der Tiefe bis an die Wasseroberfläche abnahm. Das zweite Tiefenprofil hingegen stand in guter Übereinstimmung mit Methanprofilen, die im offenen Ozean gemessen wurden [Reeburgh, 2007]. Die konstanten Methankonzentrationen der beiden obersten Proben aus 5 und 35 m Tiefe, zeigten die gute Durchmischung der Deckschicht. Der Anstieg der Methankonzentration mit abnehmender Tiefe (bis zum Maximum) zeigte, dass ein Einfluss von Methan aus den Sedimenten ausgeschlossen werden konnte. Die Wassertiefe betrug an dieser Stelle 796 m. Das dritte Tiefenprofil stammte von dem Randgebiet des Schelfs (Wassertiefe 238,2 m). Beginnend bei einer Tiefe von 5 m stieg der Methangehalt bis zu einer Tiefe von 125 m an. Ob dieser Anstieg ein Maximum der Methankonzentration in der unter der Oberfläche liegenden Schicht darstellte (wie in Tiefenprofil 2) oder ob er vielmehr der Beginn eines Anstieges der Methankonzentration war, der sich bis zum Meeresboden fortsetzte, war unklar. Somit war der Einfluss von Methanemissionen aus den Sedimenten nicht anhand des Tiefenprofils zu erkennen.

Da die einige der gemessenen DMSP -Konzentrationen im Tiefenprofil unter dem Detektionslimit des Gerätes lagen, konnten für DMSP nur zwei Tiefenprofile dargestellt werden. Tiefenprofil 1 zeigte mehrere sprunghafte Anstiege und Abfälle der DMSP -Konzentration. Mögliche Ursachen hierfür waren vielfältig, wenn auch schwer zu bestimmen. Wertvolle Informationen würden Daten zur Algenartzusammensetzung liefern, die aber noch nicht vorlagen. Möglich wäre somit eine schlecht durchmischte Deckschicht, sowie eine ungleiche Verteilung des DMSP -produzierenden Phytoplanktons in der Wassersäule. Auch ein Einfluss von lokalen Strömungen konnte nicht ausgeschlossen

werden. Dahingegen konnte ein Einfluss der geringen Wassertiefe und der Nähe zum Schelf ausgeschlossen werden. Das zweite Tiefenprofil zeigte durch die konstante DMSP - Konzentration in der oberen Schicht, dass diese gut durchmischt und ungefähr 35 m tief war. Danach war ein sprunghafter Anstieg zu beobachten, welcher der Verteilung von DMSP in der Wassersäule des offenen Ozeans entsprach [Ridgeway *et al*, 1992]. Aufgrund des Detektionslimits konnten die DMSP - Konzentrationen der beiden tiefsten Proben nicht genau bestimmt werden. Mit Sicherheit lässt sich aber ein Maximum an DMSP erkennen. Dies könnte am erhöhten Nährstoffgehalt in der entsprechenden Schicht liegen, da das DMSP - produzierende Phytoplankton für die Bildung von DMSP Nährstoffe (wie Nitrat und Phosphat) benötigt.

6.2 EINORDNUNG DER GEMESSENEN METHANKONZENTRATIONEN

Die gemessenen Methankonzentrationen lagen zwischen 2,09 und 17,26 nM, was Sättigungen von 109 bis 908 % entsprach. Ein Vergleich mit in der Ostsee gemessenen Daten aus dem Oberflächenwasser und flachen Küstengebieten zeigte, dass die besonders im Südchinesischen Meer gemessenen Konzentrationen deutlich über denen der Ostsee lagen. Dort betragen die Übersättigungen im südlichen und zentralen Becken 113 % im Februar und 395 % im Juli/August [Bange *et al*, 1994]. Auch ein Vergleich mit anderen Daten aus dem Südchinesischen Meer zeigte, dass die gemessenen Daten im Rahmen des zu Erwartenden lagen. Rehder und Suess [2001] haben dort Sättigungen von 110 bis 800 % gemessen. Die im Vergleich hohen Methankonzentrationen im Südchinesischen Meer waren auf die vermutlich starken Methanemissionen aus den Sedimenten, sowie die Einflüsse von Erdgas - und Erdölvorkommen zurückzuführen [Hovland und Judd, 1988]. Auch ein Einfluss von Methan aus Flüssen konnte nicht ausgeschlossen werden, allerdings auf Basis der Messungen auch nicht gezeigt werden. Die in der Sulu See gemessenen Konzentrationen zeigten niedrigere Werte und entsprachen in etwa den Methankonzentrationen des offenen Ozeans [Reeburgh, 2007].

6.3 METHAN UND DMSP

Im Schelfgebiet vor Spitzbergen zeigten Damm *et al* [2008] einen linearen, antiproportionalen Zusammenhang zwischen Methan und DMSP. Außerdem zeigten sie, dass es diese Beziehung nur zwischen einer DMSP - Konzentration von 5 und 30 nM gibt [Damm *et al*, 2008]. Aufgrund der Ausreißer der Korrelation konnten weder diese, noch ähnliche Grenzwerte erkannt werden.

Unter idealen Bedingungen wäre ein linearer Zusammenhang der beiden Größen zu erwarten gewesen. Da jedes DMSP_d - Molekül bei quantitativer Umsetzung bis zu zwei Methanmoleküle bilden kann, könnte als Steigung der Ausgleichgeraden der entsprechenden Auftragung ein Wert von -2 erwartet werden, was aber nicht der Fall ist. Durch eine Vielzahl von Faktoren wurde der Zusammenhang von Methan und DMSP_d dahingehend beeinflusst, dass neben einem linearen auch ein möglicher exponentieller Verlauf erkennbar war. Einen möglichen Einflussfaktor stellt zum Beispiel der pH - Wert dar. Bei aerober Methanbildung entstehen neben drei Methanmolekülen fünf CO₂ - Moleküle [Van der Maarel und Hansen, 2007]. Somit könnte die Bildung von Methan aus DMSP_d bei niedrigeren pH - Werten begünstigt sein, was den exponentiellen Verlauf teilweise erklären könnte.

Die Auftragung aller Werte hatte ein Bestimmungsmaß von $R^2 = 0,12$. Die Vielzahl der Ausreißer setzte den Korrelationskoeffizient deutlich herunter und zeigte die Komplexität des marinen Systems, auf welches viele Faktoren einwirken. Die Betrachtung der Methan - und DMSP_d - Konzentrationen im Verlauf der Fahrt zeigte, dass über dem Schelfgebiet an der Nordküste Borneos die Schwankungen der Konzentrationen besonders groß waren und dass sich nahezu alle Ausreißer in diesem Gebiet befanden. Dennoch zeigte die Analyse des Verhältnisses von Methan und DMSP_d während der ersten Hälfte der Fahrt, also im Schelfgebiet im Norden Borneos eine deutlichere Beziehung der beiden Größen (siehe Abbildung 25). Verwendet man nur diese Werte, so ergab sich als Gleichung für die exponentielle Näherungsfunktion $y = 14,02e^{-0,05x}$ mit einem Bestimmungsmaß von $R^2 = 0,498$.

6. Diskussion

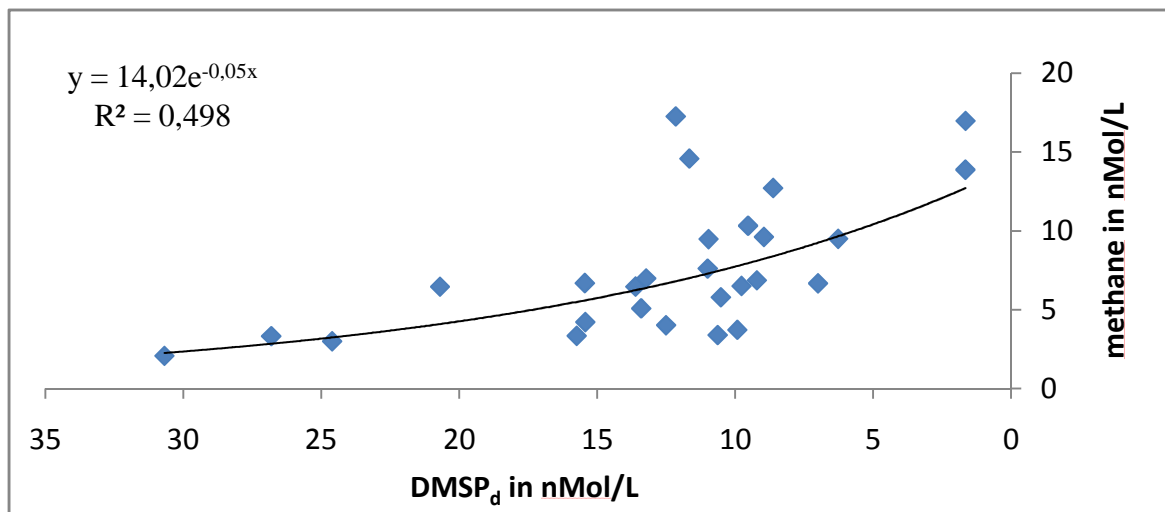


Abbildung 25: Auftragung der Methan- gegen die DMSP-Konzentration bis UW 70 mit exponentiellem Fit

Auch wenn die Annäherung durch eine exponentielle Gleichung einen kleineren Fehler ergibt, wäre auch eine lineare Regression möglich (Abbildung 256: Auftragung der Methan- gegen die DMSP-Konzentration bis UW 70 mit linearer Regression).

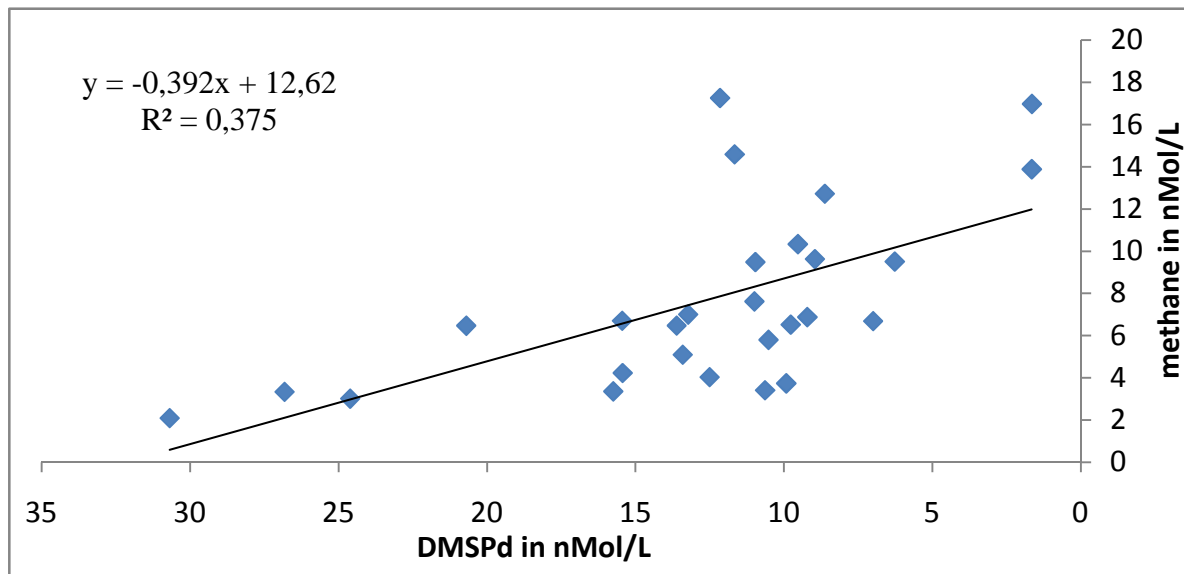


Abbildung 256: Auftragung der Methan- gegen die DMSP-Konzentration bis UW 70 mit linearer Regression

Die Nähe der Küste Borneos könnte einen Einfluss auf die Methanverteilung haben in der Art, dass sie durch Ausschwemmungen, insbesondere aus Flüssen, die Methankonzentrationen stellenweise erhöht. Da aber kein direkter Zusammenhang zwischen der Methankonzentration und der Salinität zu erkennen war, ist die Bedeutung von Ausschwemmungen vernachlässigbar.

6. Diskussion

Ein weiterer Faktor, der die Methankonzentrationen beeinflussen könnte, ist ein eventueller Einfluss vorhandener Erdöl- und Erdgasvorkommen, da aus diesen Methan entweichen könnte. Hovland und Judd [1988] zeigten bereits, dass es vor der westlichen Küste Borneos ehemalige und aktive Austrittsstellen gibt, aus denen Erdgas und somit Methan entwich und noch entweicht. Die Existenz ähnlicher Austrittsstellen entlang der gesamten Küste Borneos konnte nicht ausgeschlossen werden [Hovland und Judd, 1988]. Der vermutlich große Einfluss von Methanemissionen aus dem Schelf und Ausgasungen aus Erdöl- und Erdgasvorkommen kann kaum quantifiziert werden. Diese Faktoren schienen besonders an der Nordküste Borneos von Bedeutung zu sein und könnten Ursache für die dort gemessenen, stark schwankenden Methankonzentrationen sein.

Eine Beziehung zwischen den Ausreißern und ihrer genauen geographischen Lage oder der Bodentiefe misslang. Dennoch stellte die Bodentiefe einen großen Einflussfaktor auf die Methankonzentration dar. In den flachen Schelfgebieten war die Methankonzentration im Oberflächenwasser erhöht, da das Methan aus den Sedimenten frei gesetzt wurde und so in oberflächennahe Gewässer oder in die Atmosphäre gelangen konnte. Ist die Bodentiefe aber zu hoch, wird das aus den Sedimenten frei gesetzte Methan auf dem Weg durch die Wassersäule oxidiert und hat somit keinen Einfluss auf die Methankonzentration des Oberflächenwassers.

Im Vergleich zu den Ergebnissen von Damm *et al* [2008] ist die Beziehung der beiden Größen durch die vielen Ausreißer weniger deutlich. Die Ursachen hierfür sind zahlreich. Zum Einen stammten die untersuchten Proben aus dem Südchinesischen Meer und der Sulu See. Die von Damm *et al* [2008] untersuchten Proben stammten hingegen aus dem arktischen Schelfgebiet vor Spitzbergen. Ein Vergleich der Proben aus unterschiedlichen Regionen, welche sich im Klima und einer Vielzahl weiterer Parameter unterscheiden, ist sehr schwierig. Es wäre zum Beispiel denkbar, dass ein Zusammenhang von Methan und $DMSP_d$ der beiden Größen temperaturabhängig ist, da er bisher nur für polare Gewässer [Damm *et al*, 2008] und die Nordsee [Van der Maarel und Hansen, 1997] gezeigt werden konnte. Die Bildung von Methan aus $DMSP$ könnte also bei höheren Wassertemperaturen (hier im Durchschnitt $29,1^\circ\text{C}$) gehemmt sein, zum Beispiel auch durch die Dominanz anderer Prozesse. Bei niedrigeren Temperaturen hingegen (wie in der Nordsee oder vor Spitzbergen)

6. Diskussion

könnte die Bildung von Methan aus DMSP_d begünstigt sein. Ebenso denkbar ist die unterschiedliche Zusammensetzung der an der Umsetzung beteiligten Mikroorganismen und deren Zellzahlen, die von der Wassertemperatur und der Region abhängt.

Neben dem Temperaturunterschied könnte auch ein Unterschied in der solaren Einstrahlung, der Primärproduktion und dem Nährstoffgehalt wichtig sein. Um diesen Sachverhalt eindeutig klären zu können, müssten aber mehr Informationen zu den exakten Bedingungen vorliegen, was zu diesem Zeitpunkt leider nicht der Fall war. Bei dem von Damm *et al* [2008] untersuchten Gebiet, handelte es sich außerdem, um ein relativ abgeschlossenes und wenig befahrenes Gewässer. Das Südchinesische Meer und die Sulu See sind weniger isoliert, sodass vermutlich mehrere Einflüsse eine Rolle spielen. So ist zum Beispiel der Schiffsverkehr sehr rege, sodass ein direkter Einfluss durch unnatürliche Verschmutzung des Meeres nicht ausgeschlossen werden kann.

Um die verschiedenen Einflüsse auf die DMSP_d -Konzentration zu untersuchen, wären weitere Informationen bezüglich der Zusammensetzung der verschiedenen Algenarten sehr wertvoll, denn diese stellten den Haupteinflussfaktor der DMSP -Konzentration dar. Bei hohen Zellzahlen DMSP -produzierender Algenarten, wie *Emiliana huxleyi*, sollte die DMSP -Konzentration höher sein. So könnte eine ungleiche Verteilung der Algenarten für die starken Schwankungen der DMSP -Konzentrationen verantwortlich sein. Es lagen hierüber keine Angaben vor, auch keine Informationen zu dem Chlorophyllgehalt der Proben, sodass dieser Zusammenhang nicht analysiert werden konnte.

Auszuschließen ist auch nicht, dass die hohe Ungenauigkeit der DMS - bzw. der DMSP -Messungen die gemessenen Konzentrationen in der Art verschoben hat, dass es zur Abweichung einiger Werte von der Korrelation gekommen ist.

Ob dieser gezeigte Zusammenhang aus der Bildung von Methan aus DMSP beruht, oder ob es sich eher um einen zufälligen Zusammenhang handelt ist unklar. Der Zusammenhang war stärker an der Nordküste Borneos zu sehen, wo die Methanemissionen aus den Sedimenten eine wichtige Rolle zu spielen scheinen. Dies könnte zum Beispiel an der Küstennähe und der somit erhöhten Produktivität liegen, durch welche ein vermehrtes Absinken von Partikeln möglich sein könnte. Dies könnte die Emissionen aus den Sedimenten beeinflussen.

6.4 FEHLERBETRACHTUNG

Bei der Probennahme,-behandlung und bei den Messungen bestand die Möglichkeit von Fehlern. Die größten Fehler und Abweichungen sind aber vermutlich auf die sehr komplexen Systeme und Zusammensetzung des Meerwassers zurückzuführen. Eine quantitative Bestimmung dieser Fehlerquellen ist sehr komplex und somit nicht durchführbar.

6.4.1 PROBENENTNAHME UND -BEHANDLUNG

Obwohl die Probennahme und Abfüllung unmittelbar nacheinander geschahen, kann ein Fehler durch Entweichen des leicht flüchtigen DMS und Methans nicht ausgeschlossen werden.

Eine Beschädigung der Zellen durch zu hohen Druck beim Filtrieren kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Platzen die Zellen, wird DMSP frei, welches von Bakterien sehr schnell zu DMS umgewandelt werden kann, wodurch ein zu hoher DMS - Wert gemessen wird. Dieser Fehler könnte eine höhere Relevanz haben, da ein zu hoher DMS - Wert bei der Berechnung der Konzentrationen von $DMSP_p$ und $DMSP_t$ für negative Werte sorgt (siehe 9.2.1).

Die Methanproben enthielten nahezu alle ein Luftbläschen (Durchmesser ca. 2 mm). Unter der Annahme, dass die Methankonzentration der Luftbläschen der Atmosphärenkonzentration entsprach, ergab sich ein durchschnittlicher Fehler von 0,012 %, welcher vernachlässigbar gering war.

6.4.2 MESSUNGEN

Auch bei den Messungen gab es zahlreiche Fehlerquellen. Neben menschlichen Fehlern ist die Abgeschlossenheit des Systems die größte mögliche Fehlerquelle. Ist die gesamte Apparatur nicht absolut gasdicht, könnten DMS und Methan als Gase sehr schnell entweichen. Bei den DMS - bzw. DMSP - Messungen könnten Schwankungen durch

6. Diskussion

inkonstante Heliumströme oder verstopfte Nadeln entstanden sein. Die gemittelte Standardabweichung betrug 29,09 % und war somit sehr hoch. Somit waren die Messungen relativ ungenau, können aber dennoch die Richtung vorgeben.

Nach dem ersten Messtag wurde ein Leck am Gaschromatographen ausfindig gemacht. Deshalb waren die Messungen des ersten Messtages mit 10,94 % ungenauer, als die Messungen der anderen Messtage mit 4,51 % durchschnittlicher Abweichung. Es ist zu vermuten, dass es eine systematische Abweichung zwischen dem ersten und den anderen Messtagen gab, da durch das Leck vermutlich Gas entwichen ist. Die entwichene Gasmenge konnte aber nicht quantifiziert werden. Dabei konnte nicht festgestellt werden in welchem Umfang das entwichene Gas die Messergebnisse beeinflusste. Andere Fehlerquellen, wie kleine Wassertröpfchen in der Gasspritze bei der Injektion wurden mit der Messung von Dreifachproben und der bestimmten Standardabweichung ausreichend quantifiziert.

7 FAZIT UND AUSBLICK

Die Messungen und Auswertung waren erfolgreich und können eine Grundlage für weitere Untersuchungen bieten. Aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs zwischen den Methan- und DMSP_d-Konzentrationen besteht die Möglichkeit dass weitere Faktoren auf diese Beziehung einen Einfluss zu haben. Um deren Gewichtung bestimmen zu können, sind weitere Untersuchungen notwendig. Mögliche Einflussfaktoren können Sonneneinstrahlung, die Zusammensetzung der Mikroorganismen oder verschiedene Meeresströmungen sein.

Die gemessenen Methankonzentrationen zeigten starke Übersättigungen von bis zu 808 % in 5,5 m Tiefe. Da diese Wasserschicht oxisch ist, kann das Methan nicht durch Methanogenese in situ produziert worden sein. Da es sich aber primär um Proben aus dem Schelfgebiet handelt, kann das gemessene Methan aus den Sedimenten freigesetzt worden sein.

Durch die Verwendung eines Gaschromatographen für die DMS- und DMSP-Messungen, bei dem die Detektionsgrenzen nicht so dicht beieinander liegen, könnte man die DMS- und DMSP-Konzentrationen von geringer konzentrierten Proben bestimmen. Bei Vorliegen der Daten zum Chlorophyllgehalt und zur Zusammensetzung der Algenarten könnte eine Untersuchung dieser in Zusammenhang zu den gemessenen DMS- und DMSP-Konzentrationen wertvolle Informationen liefern. Ebenso interessant könnten die Daten zum Sauerstoff- und Kohlenstoffdioxidgehalt sein.

Um das Methan-Paradoxon endgültig aufzuklären, müssen weitere Untersuchungen angestellt werden. In einem Experiment könnte zum Beispiel die Verwendung von isotopenmarkiertem DMSP klären, ob dieses eine oder beide Methylgruppen zur Methanbildung zur Verfügung stellt. Da der Begriff Methan-Paradoxon primär die Übersättigung oberflächennaher mariner Pelagiale auf offener See beschreibt, sollte man auch Proben auf Methan und DMSP untersuchen, die auf offener See genommen wurde. So könnte man den Einfluss von Methanemissionen aus den Sedimenten ausschließen.

8 LITERATURVERZEICHNIS

Agilent 6890 Gas Chromatograph Service Manual; **(2001)** 1 – 2

A. L. Alldredge, Y. Cohen: Can microscale chemical patches persist in the sea? Microelectrode study of marine snow, fecal pellets; *Science* 235 **(1987)** 689 - 691

M. A. de Angelis, M. D. Lilley: Methane in surface waters of Oregon estuaries and rivers; *Limnol. Oceanogr.* 32 **(1987)** 716 - 722

H. W. Bange, U. H. Bartell, S. Rapsomanikis, M. O. Andreae: Methane in the Baltic and North Seas as a reassessment of the marine emissions of methane; *Global Biogeochemical Cycles* 8 **(1994)** 465 - 480

C. Brunold: Reduction of sulfate to sulphide in H. Rennenberg *et al* (Hrsg.). Sulfur Nutrition and Sulphur Assimilation in Higher Plants: Fundamental Environmental and Agricultural Aspects. SPB, The Hague **(1990)** 13 – 31

B. Buffett, D. Archer ; *Earth Planet Sci. Lett.* 227 **(2004)**

J. L. Charlou, Y. Foquet, H. Bougault, J. P. Bonval, J. Etoubleau, P. Jean – Baptiste, A. Dapigny, P. Appriou, P. A. Rona : Intense CH₄ plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15°20' N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge ; *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 **(1998)** 2323

R. J. Charlson, J. E. Lovelock, M. O. Andreae, S. G. Warren: Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate; *Nature* **(1987)**, Vol. 326

R. J. Cicerone, R. S. Oremland: Biogeochemical aspects of atmospheric methane; *Gl. Biogeochem. Cycl.* 2 **(1988)** 299 - 327

Cruise Report RV Sonne (Cruise SO218); **(2012)**

8. Literaturverzeichnis

E. Damm, E. Helmke, S. Thoms, U. Schauer, E. Nöthig, K. Bakker, R. P. Kiene: Methane production in aerobic oligotrophic surface water in the central Arctic Ocean; *Biosciences* 7 **(2010)** 1099 - 1108

E. Damm, R. P. Kiene, J. Schwarz, E. Falck, G. Dieckmann: Methane cycling in Arctic shelf water and its relationship with phytoplankton biomass and DMSP; *Mar. Chem.* 109 **(2008)** 45 – 49

J. R. Garratt: Review of drag coefficients over oceans and continents **1977**

J. Giovanelli: Regulatory aspects of cysteine and methionine biosynthesis. In: H. Rennenberg *et al* (Hrsg.) Sulfur Nutrition and Sulphur Assimilation in Higher Plants: Fundamental Environmental and Agricultural Aspects. SPB, The Hague **(1990)** 13 - 31

H. Hachenberg, A. P. Schmidt: Gas Chromatographic Headspace Analysis; *J. Wiley and Sones* **(1977)**

M. Hovland, A. J. Judd: Seabed Pockmarks and Seepages; *Graham and Trotman* **(1988)** 293ff.

J. Hu, H. Kawamura, H. Hong, Y. Qi: A Review on the Currents in the South China Sea: Seasonal Circulation, South China Sea Warm Current and Kuroshio Intrusion; *Journ. of Oceanogr.* 56 **(2000)** 607 - 624

D. M. Karl, L. Beversdorf, K. M. Björkman, M. J. Church, A. Martinez, E. F. De Long: Aerobic production of methane in the sea; *Nature Geoscience* 1 **(2008)**

R. P. Kiene: Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases: Methane, Nitrogen Oxides, and Halomethanes; *ASM* **(1991)** 111 - 146

B. Kolb: Gaschromatographie in Bildern – Eine Einführung; *Wiley-VCH* **(2003)**

A. Lana, T. G. Bell, R. Simó, S. M. Vallina, J. Ballabrera – Poy, A. J. Kettle, J. Dachs, L. Bopp, E. S. Saltzman, J. Stefels, J. E. Johnson, P. S. Liss: An updated climatology of surface dimethylsulfide concentrations and emission fluxes in the global ocean; *Gl. Biogeochem. Cycl.* 25 **(2011)**

8. Literaturverzeichnis

- J. Lelieveld: Climate Change: A nasty surprise in the greenhouse; *Nature* 443 **(2006)** 405 - 406
- J. Lelieveld, P. J. Crutzen, F. J. Dentener: Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane; *Tellus B* 50 **(1998)** 128 – 150
- P. S. Liss, L. Merlivat: The Role of Air – Sea Exchange in Geochemical Cycling; *Reidel, Dordrecht* **(1986)** 113 - 127
- M. J. E. C. v. d. Maarel, T.A. Hansen: Dimethylsulfoniopropionate in anoxic intertidal sediments: a precursor of methanogenesis via dimethyl sulfide, methanethiol, and methiolpropionate; *Marine Geology* 137 **(1997)** 5 - 12
- M. J. E. C. v. d. Maarel, M. Jansen, T.A. Hansen: Methanogenic conversion of 3-S-methylmercaptopropionate to 3-mercaptopropionate; *Appl. and Environm. Microbiol.* 61 **(1995)** 48 - 51
- M. J. E. C. v. d. Maarel, P. Quist, L. Dijkhuizen, T.A. Hansen : Degradation og dimethylsulfoniopropionate to 3 – S – methylmercaptopropionate by a marine Desulfobacterium strain; *Arch. Microbiol.* 160 **(1993)** 411 - 412
- G. R. Nevitt, R. R. Veit, P. Kareiva: Dimethyl sulphide as a foraging cue for Antarctic Procellariiform seabirds; *Nature* 367 **(1995)** 680 - 682
- M. K. Nishiguchi, G. N. Somero: Temperature- and concentration-dependence of compatibility of the organic osmolyte beta – dimethylsulfoniopropionate; *Cryobiology* 29 **(1992)** 118 – 124
- R. S. Oremland: Methanogenic activity in plankton samples and fish intestines: A mechanism for in situ methanogenesis in oceanic surface waters; *Limnol. Oceanogr.* 24 **(1979)** 1136 - 1141
- R. S. Oremland, L. G. Miller, M. K. Whitcar; *Geochim. Cosmochim. Acta* 51 **(1987)** 2915
- H. Ploug, M. Kuhl, B. Buchholz, B. B. Jørgensen; *Aquat. Microb. Ecol.* 13 **(1997)** 285

8. Literaturverzeichnis

P. K. Quinn, T. S. Bates: The case against regulation via oceanic phytoplankton sulphur emissions; *Nature* (2011), Vol. 480

W. S. Reeburgh; *Earth Planet. Sci. Lett.* 28 (1967) 337

W. S. Reeburgh: Oceanic Methane Biogeochemistry; *Chemical Reviews* 107 (2007) 486 – 513

G. Rehder, E. Suess: Methane and pCO₂ in the Kuroshio and the South China Sea during maximum summer surface temperatures; *Mar. Chem.* 75 (2001) 89 – 108

R. G. Ridgeway, D. C. Thornton, A. R. Bandy: Determination of trace aqueous dimethylsulfoxide concentrations by isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry: Application to rain and sea water; *Journal of Atmospheric Chemistry* 14 (1992) 53 - 60

R. Simó: Production of atmospheric sulfur by oceanic plankton: biogeochemical, ecological and evolutionary links; *TRENDS in Ecology & Evolution* 16 (2001) 287 - 293

R. Simó: From cells to globe: approaching the dynamics of DMS(P) in the ocean at multiple scales; *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 61 (2004) 673 - 684

R. Simó, C. Pedrós-Alió, G. Malin, J. O. Grimalt: Biological turnover of DMS, DMSP and DMSO in contrasting open-sea waters; *Marine Ecology Progress Series* 203 (2000) 1 - 11

J. Stefels: Physiological aspects of the production and conversion of DMSP in marine algae and higher plants; *Journal of Sea Research* 43 (2000) 183 - 197

J. Stefels, M. Steinke, S. Turner, G. Malin, S. Belviso: Environmental constraints on the production and removal of the climatically active gas dimethylsulphide (DMS) and implications for ecosystem modeling; *Biogeochemistry* 83 (2007) 245 - 275

G. M. Steinke, S. M. Turner, P. S. Liss: Determinations of dimethylsulfoniopropionate (DMSP) lyase activity using headspace analysis of dimethylsulphide; *Journ. of Sea Res.* 43 (2000) 233 - 244

8. Literaturverzeichnis

W. Sunda, D. J. Kieber, R. P. Kiene, S. Huntsman: An oxidant function for DMSP and DMS in marine algae; *Nature* 418 **(2002)** 317 – 320

R. K. Thauer, K. Jungermann, K. Dekker; *Bacteriol. Rev.* 41 **(1977)** 100

B. D. Tilbrook, D. M. Karl: Methane sources, distributions, sources and sinks from California coastal waters to the oligotrophic North Pacific gyre; *Mar. Chem.* 49 **(1995)** 51 - 64

D. L. Valentine, C. M. Reddy, C. Farwell, T. M. Hill, O. Pizarro, D. R. Yoerger, R. Camilli, R. K. Nelson, E. E. Peacock, S. C. Bagby, B. A. Clarke, C. N. Roman, M. Soloway: Asphalt volcanoes as a potential source of methane to late Pleistocene coastal waters; *Nature Geoscience* 3 **(2010)** 345 – 348

M. Vogt, P. S. Liss: Dimethylsulfide and Climate; *Geophysical Research Series* 108 **(2009)**

R. F. Weiss: The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and sea water; *Mar. Chem.* 17 **(1970)** 721 -735

D. A. Wiesenburg, N. L. Guinasso: Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water; *J. Chem. Eng. Data* 24 **(1979)** 356 – 360

G. – P. Yang, X. – T. Liu, L. Li, Z. – B. Zhang: Biogeochemistry of dimethylsulfide in the South China Sea; *Journal of Marine Research* 57 **(1999)** 189 - 211

9 ANHANG

9.1 KALIBRATIONEN

9.1.1 METHAN

Die durchgeführten Kalibrationen des DMS - und DMSP - Gaschromatographen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Kalibrationsdatum	Gleichung der Regressionsgeraden	Bestimmungsgrad
06.03.12	$y = 0,229 x + 8,094$	$R^2 = 0,991$
07.03.12	$y = 0,143 x - 64,44$	$R^2 = 0,997$
15.03.12	$y = 0,144 x - 1,202$	$R^2 = 0,996$
16.03.12	$y = 0,147 x - 0,437$	$R^2 = 0,996$
19.03.12	$y = 0,152 x + 1,104$	$R^2 = 0,996$

Tabelle 4: Kalibration Methan

9.1.2 DMS UND DMSP AN BORD

Die durchgeführten Kalibrationen des DMS - und DMSP - Gaschromatographen, mit dem DMS an Bord gemessen wurde, sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Verwendet wurde der Standard DMS 2.1 (6,68 μM), sowie der Standard DMS 2.2 (6,54 μM).

Kalibrationsdatum	Mengen Std. / μL	verwendeter Standard	Gleichung der Regressionsgeraden	Bestimmungsgrad
17.11.11	5; 7; 10; 13; 15	2.2	$y = 0,283 x - 8,478$	$R^2 = 0,814$
19.11.11	5; 7; 15	2.2	$y = 0,409 x - 9,000$	$R^2 = 0,94$
22.11.11	5; 7; 10; 13; 15	2.1	$y = 0,726 x - 10,50$	$R^2 = 0,693$
25.11.11	5; 7; 15	2.2	$y = 1,388 x - 13,55$	$R^2 = 0,86$

8. Literaturverzeichnis

Kalibrationsdatum	Mengen Std. / μ L	verwendeter Standard	Gleichung der Regressionsgeraden	Bestimmungsgrad
26.11.11	5; 7; 10; 13; 15	2.2	$y = 0,326 x - 8,442$	$R^2 = 0,618$
29.11.11	5; 7; 10; 15	2.2	$y = 0,561 x - 9,025$	$R^2 = 0,886$

Tabelle 5: Kalibration an Bord

9.1.3 DMS UND DMSP

Im Folgenden sind die mit dem Standard vom 7.10.12 (8,498 μ M) durchgeführten Kalibrationen des DMS - und DMSP - Gaschromatographen in Tabelle 6 zusammengefasst.

Kalibrationsdatum	Mengen Std. / μ L	Gleichung der Regressionsgeraden	Bestimmungsgrad
17.01.12	5; 7; 10	$y = 0,494 x - 9,631$	$R^2 = 0,989$
25.01.12	5; 10; 15	$y = 0,591 x - 10,27$	$R^2 = 0,927$
30.01.12	5; 7; 10	$y = 0,721 x - 10,98$	$R^2 = 0,867$
06.02.12	5; 7; 10	$y = 0,823 x - 11,34$	$R^2 = 0,983$
10.02.12	5; 10; 15	$y = 0,491 x - 9,633$	$R^2 = 0,981$
16.02.12	5; 10; 15	$y = 0,440 x - 9,328$	$R^2 = 0,979$
22.02.12	5; 10; 14	$y = 0,446 x - 9,455$	$R^2 = 0,998$
29.02.12	5; 10; 12	$y = 0,456 x - 9,594$	$R^2 = 0,988$
06.03.12	5, 7, 10	$y = 0,415 x - 9,289$	$R^2 = 0,973$

Tabelle 6: Kalibration DMS bzw. DMSP

9. Anhang

9.2 ÜBERSICHT ÜBER DIE GEMESSENEN KONZENTRATION AN DMS, DMSP_D, DMSP_P, DMSP_T UND METHAN

In den Tabelle 7 und Tabelle 8 wurden die folgenden Abkürzungen verwendet: Lat. (Latitude), Long. (Longitude) und SD (Standardabweichung). Mit D gekennzeichnete Proben zeigten DMS - bzw. DMSP - Konzentrationen, die unter dem Detektionslimit von 1,699 nM lagen. Bei mit X gekennzeichneten Proben konnte keine Standardabweichung bestimmt werden, da nur eine Messung durchgeführt werden konnte. In blau geschriebene Werte wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt, da negative Konzentrationen nicht möglich sind. Die fehlenden Werte waren aufgrund von fehlenden Proben oder fehlenden Daten, z. B. der Fehler der an Bord gemessenen DMS - Konzentration nicht bestimmbar.

9.2.1 OBERFLÄCHENWASSERPROBEN

Probe	Lat. [°N]	Long. [°E]	DMS in nM	SD in %	DMSP _d in nM	SD in %	DMSP _p in nM	SD in %	Methan in nM	SD in %
UW 17: 17.11.11/22h	3,63	110,34			24,61	61,53			3,01	3,84
UW 18: 18.11.11/1h	3,07	110,45	42,70		30,69	X	6,51		2,09	7,14
UW 19: 18.11.11/4h	2,53	110,55	45,04		523,31	46,80	-441,50		3,04	15,67
UW 20: 18.11.11/7h	2,41	110,57	40,49		9,92	16,62	34,29		3,73	3,69
UW 21: 18.11.11/10h	2,41	110,57	D		3,80	X			3,67	11,02
UW 22: 18.11.11/13h	2,41	110,57	D		25,53	35,36				
UW 24: 18.11.11/19h	2,41	110,57	40,21		26,82	6,46	26,37		3,33	9,80
UW 25: 18.11.11/22h	2,41	110,57	37,83		4,79	64,59	78,88		3,69	27,35
UW 26: 19.11.11/1h	2,1	110,64			15,75	18,22	37,47		3,35	2,80
UW 27: 19.11.11/4h	1,85	110,7	39,17		5,59	66,39	48,32		3,56	12,58
UW 28: 19.11.11/7h	2,04	110,78	35,48		10,64	91,92	63,92		3,41	13,54

9. Anhang

Probe	Lat. [°N]	Long. [°E]	DMS in nM	SD in %	DMSP _d in nM	SD in %	DMSP _p in nM	SD in %	Methan in nM	SD in %
UW 29: 19.11.11/10h	2,58	110,99	34,90		143,94	1,78	-43,53		9,60	7,12
UW 30: 19.11.11/13h	3,06	111,24	32,90		104,78	5,18	42,19		10,35	16,68
UW 31: 19.11.11/16h	3,39	111,72	33,86		96,37	7,27	139,01		9,00	2,77
UW 32: 19.11.11/19h	3,44	111,84	38,85		24,73	6,66	-5,30		10,86	1,17
UW 33: 19.11.11/22h	3,23	111,97	35,63		9,53	20,14	43,97		10,33	3,04
UW 34: 20.11.11/1h	3,23	112,16	31,69		22,33	1,61	52,45			
UW 35: 20.11.11/4h	3,33	112,39	33,25		6,27	58,97	85,91		17,26	0,50
UW 36: 20.11.11/7h	3,39	112,63	31,92		12,16	21,93	54,44		14,59	1,98
UW 37: 20.11.11/10h	3,48	112,77	33,25		11,66	X	53,61		10,86	7,30
UW 38: 20.11.11/13h	3,64	112,57	30,85		19,25	23,40	18,84		7,29	1,03
UW 39: 20.11.11/16h	3,85	112,47	24,56		39,12	10,21	112,78		7,62	9,97
UW 40: 20.11.11/19h	3,93	112,46	21,41		11,00	46,37	127,85		13,89	1,20
UW 42: 21.11.11/1h	4,4	112,87	29,42		7,69	45,73	-2,65			
UW 43: 21.11.11/4h	4,64	113,08	30,57		D				14,04	6,19
UW 44: 21.11.11/7h	4,64	113,08	0,00		8,96	64,19	31,56		9,63	5,64
UW 45: 21.11.11/10h	4,97	113,41	29,42		9,21	13,34	-12,13		6,88	3,46
UW 46: 21.11.11/13h	5,33	113,88	30,44		5,89	18,01	1,84			
UW 47: 21.11.11/16h	5,64	114,36	26,58		70,13	48,02	-66,08		7,93	1,68
UW 48: 21.11.11/19h	6,01	114,77	43,13						5,55	2,46
UW 49: 21.11.11/22h	6,01	114,78	35,72		13,62	83,47	52,39		6,47	11,23
UW 50: 22.11.11/1h	6,01	114,78	34,13		D				6,30	3,37
UW 52: 22.11.11/7h	6,01	114,78	6,52		20,70	1,00	18,80		6,47	2,92
UW 53: 22.11.11/10h	6,01	114,78	0,00		9,77	21,43	268,08		6,51	1,51
UW 54: 22.11.11/13h	6,01	114,78	11,45		15,45	8,50	75,44		6,70	11,64
UW 55: 22.11.11/16h	6,01	114,78	11,84		9,53	6,24	112,65			
UW 56: 22.11.11/19h	6,01	114,78	9,58						6,68	0,62
UW 57: 22.11.11/22h	5,9	115,28	10,73		10,52	3,24	38,69		5,78	0,33
UW 58: 23.11.11/1h	5,98	115,74	9,67		13,41	28,56	-4,37		5,79	2,14

9. Anhang

Probe	Lat. [°N]	Long. [°E]	DMS in nM	SD in %	DMSP _d in nM	SD in %	DMSP _p in nM	SD in %	Methan in nM	SD in %
UW 59: 23.11.11/4h	6,07	115,91	8,80	18,69	7,00	93,42	27,82	49,85	5,09	3,35
UW 60: 23.11.11/7h	5,85	115,49	8,36	14,62	8,63	34,82	60,48	32,33	6,68	1,93
UW 61: 23.11.11/10h	5,98	114,9	29,70		1,65	X			12,73	2,76
UW 62: 23.11.11/13h	6,29	115,04	10,45		16,76	72,18	62,12		16,98	3,23
UW 63: 23.11.11/16h	6,62	115,37	16,64	40,04	10,97	32,85	-13,01	-40,44	17,08	2,13
UW 64: 23.11.11/19h	6,83	115,58	14,08		13,23	68,98	-1,47		9,49	1,58
UW 65: 23.11.11/22h	7,2	115,93	8,32	74,10	15,43	16,50	15,76	15,17	7,00	4,61
UW 66: 24.11.11/1h	7,33	116,06	19,51	19,96	12,51	18,44	27,83	21,21	4,23	3,20
UW 67: 24.11.11/4h	7,41	116,3	29,07		226,12	58,87	-29,07		4,03	7,21
UW 68: 24.11.11/7h	7,6	116,85	23,94		4,15	28,53	-13,89		7,93	2,22
UW 69: 24.11.11/10h	7,97	117,22	29,48							
UW 70: 24.11.11/13h	7,94	117,81	7,05	62,99	35,80	28,41	28,48	52,27		
UW 71: 24.11.11/16h	7,9	118,05	42,65	6,92	18,43	8,42	3,76	78,38	4,66	3,45
UW 72: 24.11.11/19h	7,93	118,53	17,79	26,01	31,52	7,49	9,47	48,85	4,53	0,89
UW 73: 24.11.11/22h	7,76	119,03	42,37	14,07	3,15	45,35	96,24	6,20	3,11	1,21
UW 74: 25.11.11/1h	7,11	118,99							2,75	17,65
UW 75: 25.11.11/4h	7,06	118,99	10,40	49,24	30,44	15,87	16,90	30,32	2,80	54,03
UW 76: 25.11.11/7h	6,89	118,75	26,22	27,75	4,48	7,26			5,94	5,16
UW 77: 25.11.11/10h	6,52	118,21	3,82		D		37,13		3,04	0,27
UW 78: 25.11.11/13h	6,29	118,27	24,78	28,31	27,68	24,80	34,81	20,15	3,22	2,28
UW 79: 25.11.11/16h	6,49	118,67	22,17	31,79	17,43	13,58	122,23	5,77		
UW 80: 25.11.11/19h	6,56	118,8	2,23		134,85		7,55		3,02	0,18
UW 81: 25.11.11/22h	6,53	119,37	14,35	11,22	20,06	24,13	52,99	83,79	4,07	0,30
UW 82: 26.11.11/1h	6,51	119,95	8,30	43,24	28,84	12,24	10,27	34,97	4,38	11,01
UW 83: 26.11.11/4h	6,5	120,03	5,35	110,96	25,40	3,76	33,26	17,83		
UW 84: 26.11.11/7h	6,51	120,03	5,80	6,33	28,17	41,16	15,36	77,88	3,39	2,89
UW 85: 26.11.11/10h	7,08	120,08							2,66	3,08
UW 86: 26.11.11/13h	7,55	120,12					24,10		2,52	3,30

9. Anhang

Probe	Lat. [°N]	Long. [°E]	DMS in nM	SD in %	DMSP _d in nM	SD in %	DMSP _p in nM	SD in %	Methan in nM	SD in %
UW 88: 26.11.11/19h	8,05	120,16							2,74	1,66
UW 89: 26.11.11/22h	8,47	120,2							3,14	1,13
UW 90: 27.11.11/1h	8,47	120,2							2,93	3,60
UW 91: 27.11.11/4h	8,74	120,23	33,35		23,83	X	-13,20		2,70	0,10
UW 92: 27.11.11/7h	9,36	120,29	32,10	27,35	23,61	34,84	15,74	55,79	2,79	3,33
UW 93: 27.11.11/10h	9,39	120,3	27,15						2,67	4,19
UW 94: 27.11.11/13h	9,63	120,55	32,17		41,48	8,48	-17,61			
UW 95: 27.11.11/16h	10,07	121	29,29	20,54	33,99	8,06	10,12	59,45	2,92	3,10
UW 96: 27.11.11/19h	10,5	121,44	30,44	25,77	35,33	13,76			2,77	2,73
UW 97: 27.11.11/22h	11	121,78	36,76		14,62	31,16	-1,06		2,86	0,78
UW 98: 28.11.11/1h	11,52	121,65	18,11	76,34	13,44	31,03	51,28	26,96	2,78	2,91
UW 99: 28.11.11/4h	11,86	121,2	50,29	19,32	10,46	40,18	14,66	66,29	2,84	4,58
UW 100: 28.11.11/7h	12,31	120,89	11,58	65,15	17,79	36,23	65,54	11,52	3,34	
UW 101: 28.11.11/10h	12,82	120,52	22,69	25,07	17,77	23,89	52,79	10,77	2,81	13,71
UW 102: 28.11.11/13h	13,37	120,19							3,43	6,91
UW 103: 28.11.11/16h	13,9	119,92	20,66						3,09	3,62
UW 104: 28.11.11/19h	14,25	120,3	23,02		19,44	1,30			2,95	4,28
UW 105: 28.11.11/22h	14,45	120,67	35,06	21,28	3,04	8,01	18,29	40,79	3,10	3,01
UW 106: 29.11.11/1h	14,59	120,97	11,17	5,16	16,69	7,45	56,05	10,00	2,89	2,02

Tabelle 7: Übersicht der Methan-, DMS- und DMSP-Konzentrationen der Oberflächenwasserproben

9.2.2 TIEFENPROFILE

Probe	Lat. [°N]	Long. [°E]	DMSP _d in nM	SD in %	Methan in nM	SD in %
Tiefenprofil 1						
211599; 75m Tiefe	4,64	113,08	14,05	136,33	22,31	2,02
211602; 65m Tiefe	4,64	113,08	D		21,45	3,08
211605; 55m Tiefe	4,64	113,08	22,15	103,95	8,36	2,44
211608; 43m Tiefe	4,64	113,08	2,56	17,63	9,05	1,88
211611; 17m Tiefe	4,64	113,08	8,58	105,57	6,80	2,67
Tiefenprofil 2						
211672; 300m Tiefe	7,33	116,06	D		1,41	0,79
211676; 150m Tiefe	7,33	116,06	D		3,21	1,59
211680; 65m Tiefe	7,33	116,06	11,45	19,91	8,76	3,74
211686; 45m Tiefe	7,33	116,06	4,89	X	5,49	1,18
211689; 35m Tiefe	7,33	116,06	2,50	10,75	5,03	0,76
211692; 5 m Tiefe	7,33	116,06	2,50	X	4,97	2,26
Tiefenprofil 3						
211698; 125m Tiefe	7,90	118,05	D		8,74	1,46
211701; 75m Tiefe	7,90	118,05	D		4,58	4,48
211708; 30m Tiefe	7,90	118,05	D		3,76	40,91
211716; 5m Tiefe	7,90	118,05	D		2,74	3,19

Tabelle 8: Methan- und DMSP_d-Konzentrationen der CTD-Proben