

N₂O-Messungen im Auftriebsgebiet vor Namibia

Bachelorarbeit

zur Erlangung des Grades Bachelor of Science

im Studiengang Chemie an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu

Kiel

vorgelegt von Katharina Hartmann

am 23.10.2014

1. Gutachter: Prof. Dr. Hermann Bange
2. Gutachter: Dr. Annette Kock

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Hermann Bange für die Bereitstellung des Themas und für die Möglichkeit, einen Blick über den Tellerrand der Chemie hin zur chemischen Ozeanographie werfen zu können.

Außerdem möchte ich mich besonders bei Frau Dr. Annette Kock für Ihre intensive Betreuung, ihre Geduld und konstruktive Kritik und ihre vielen Anregungen und Erläuterungen bedanken.

Dörte Nitschkowski danke ich für ihre Anleitung und Hilfe im Labor und die netten Gespräche.

Damian Arévalo-Martínez möchte ich für seine Hilfe und die Bereitstellung seiner Daten und für die nette Betreuung während der Boknis Eck Fahrt danken.

Als letztes möchte ich mich bei meiner Familie und bei meinen Freunden für ihre Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.

Abstract

N_2O is a gas which has a global warming potential that is 300 times more effective than CO_2 . Additionally, N_2O is a precursor for NO-radicals that deplete the ozone layer. Therefore, it is highly relevant for the earth's climate. There are two known natural processes that are mainly responsible for the production of N_2O : nitrification and denitrification. The global oceans are main sources of N_2O , especially the Eastern Upwelling Systems (EBUS). One of these EBUS is the Benguela system off Namibia. There have only been a few measurements in this area.

During two cruises (M 98 and M 99) in 2013, samples were taken from the Benguela upwelling system.

For this bachelor's thesis the N_2O concentrations have been measured to determine the distribution of N_2O in the Benguela upwelling system off Namibia. The concentrations have been compared to the relevant literature. The main process for building N_2O in this area has been identified as nitrification.

The N_2O saturation of the surface was up to 240 % which identifies the Benguela upwelling system as a source of atmospheric N_2O . Depth profiles show that the concentration of N_2O increases with increasing depth while the concentration of oxygen decreases. This inverse correlation identifies nitrification as the main process of building N_2O in the water column. This finding is supported by a positive correlation of nitrate and N_2O .

The stations on the shelf show a less obvious correlation of N_2O and oxygen. The depth profiles from these stations show higher variability. This variability may be a consequence of denitrification in the sediment which influences the concentration of N_2O in the water column.

Plots of ΔN_2O vs AOU show positive correlations. This also indicates that N_2O is produced mainly by nitrification.

The plot of M 99 shows more dispersion than the plot of M 98. In the case of M 98 the slope of the line regression was 0,0406 nmol/ μ mol and in the case of M 99 0,0650 nmol/ μ mol. In comparison with the findings in the literature (0,1nmol/ μ mol) the above mentioned results are minor. This thesis assumes that the reason for the minor slopes is that a lot of the stations were situated on the shelf.

Zusammenfassung

Distickstoffmonoxid (N_2O) ist ein klimarelevantes Gas, welches ein Treibhausgaspotential besitzt, das, bezogen auf 100 Jahre, ca. 300 mal stärker ist als das von CO_2 . Außerdem ist es ein Vorläufer für NO-Radikale in der Stratosphäre, welche an der Zersetzung der Ozonschicht beteiligt sind. Es sind zwei natürliche Prozesse bekannt, durch welche N_2O hauptsächlich gebildet werden: die Nitrifizierung und die Denitrifizierung. Eine wesentliche Quelle für N_2O sind die Weltmeere, und hier besonders die Auftriebsgebiete. Eines dieser Auftriebsgebiete ist das Benguela-System vor der Küste Namibias, zu dem jedoch bisher kaum Daten vorliegen.

Auf zwei Fahrten der Meteor (M 98 und M 99) wurden 2013 in dem oben genannten Gebiet Wasserproben genommen.

Die Proben wurden in dieser Arbeit auf ihren Gehalt an N_2O untersucht, um ein Bild von der Verteilung dieses Gases im Auftriebsgebiet vor der Küste Namibias zu erhalten. Außerdem wurden die gemessene N_2O -Konzentrationen mit Literaturwerten verglichen und der vorherrschende Prozess für die Bildung von N_2O in diesem Gebiet bestimmt.

Es wurden N_2O -Oberflächensättigungen von bis zu 240 % gemessen, so dass das Auftriebsgebiet von Namibia als Quelle für N_2O angesehen werden kann. Anhand von Tiefenprofilen zeigt sich, dass die Konzentrationen von N_2O mit steigender Tiefe größer werden, während die Sauerstoffkonzentrationen abnehmen. Aus dieser Antikorrelation bzw. der positiven Korrelation von ΔN_2O mit der Apparent Oxygen Utilization (AOU) kann die Nitrifizierung als vorherrschender Prozess für die N_2O -Bildung angenommen werden. Dieser Sachverhalt wird durch eine positive Korrelation von Nitrat mit N_2O gestützt.

Weniger eindeutig ist der Zusammenhang zwischen dem N_2O - und dem Sauerstoffgehalt bei den Messtationen von M99, die sich auf dem Schelf befanden. Die Tiefenprofile weisen eine größere Variabilität auf. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass durch Denitrifizierung im Sediment die Konzentration von N_2O in der Wassersäule beeinflusst wird. Die Auftragung der ΔN_2O -Werte gegen AOU weist dementsprechend für die M 99-Fahrt eine größere Streuung als für die M 98-Fahrt auf, die teilweise durch diese Wechselwirkung erklärt werden können. Die Steigung der ΔN_2O /AOU-Auftragung beträgt bei M 98 0,0406 nmol/ μ mol und bei M 99 0,0659 nmol/ μ mol, was verglichen der Literatur (0,1 nmol/ μ mol) gering ist. Es wird vermutet, dass dies darauf zurückzuführen ist, dass viele Stationen auf dem Schelf liegen.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 9 |
| 1.1 | Bildung von N_2O | 11 |
| 1.1.1 | Nitrifizierung | 12 |
| 1.1.2 | Denitrifizierung | 14 |
| 1.1.3 | Anammox | 14 |
| 1.2 | Verteilung von N_2O im Ozean | 15 |
| 1.3 | Das Benguela-Auftriebssystem | 16 |
| 2 | Motivation und Zielsetzung | 19 |
| 3 | Material und Methoden | 19 |
| 3.1 | Proben | 19 |
| 3.2 | Die Gaschromatographie | 20 |
| 3.3 | Die statische Headspace-Gaschromatographie | 20 |
| 3.4 | Der Elektroneneinfangdetektor | 21 |
| 3.5 | Durchführung | 22 |
| 3.6 | Verwendete Chemikalien, Geräte und Einstellungen | 23 |
| 3.7 | Auswertung der N_2O -Proben | 24 |
| 3.8 | Vergleich der Oberflächenproben | 27 |
| 3.9 | Berechnung von AOU und ΔN_2O | 28 |
| 4 | Ergebnisse und Diskussion | 29 |
| 4.1 | Oberflächenkarten | 29 |
| 4.2 | Tiefenprofile | 30 |
| 4.2.1 | Tiefenprofile der M 98-Fahrt | 30 |
| 4.2.2 | Tiefenprofile der M 99-Fahrt | 33 |
| 4.3 | Vertikalschnitte | 37 |
| 4.3.1 | Vertikalschnitte der M 98-Fahrt | 37 |
| 4.3.2 | Vertikalschnitte der M 99 -Fahrt | 40 |
| 4.3.3 | N_2O -Verteilung in der Oberfläche | 41 |
| 4.4 | T-S-Diagramme | 43 |
| 4.5 | ΔN_2O -AOU-Diagramm | 44 |
| 5 | Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerung | 47 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|----|--|----|
| 1 | Beispiel für die Antikorrelation von N_2O und O_2 [Yoshinari, 1976]. | 11 |
| 2 | Schematische Übersicht über den N-Kreislauf basierend auf Canfield et al. [2010]. Nitrifizierung (rot), Denitrifizierung (blau), Anammox (rosa), N-Fixierung (hellgrün), Nitrat-Reduktion (dunkelgrün), dissimilatorische Nitratreduktion zu Ammonium (hellblau). | 12 |
| 3 | Ablauf der Nitrifizier-Denitrifikation mit möglichen Enzymen [Wrage et al., 2001]. | 13 |
| 4 | Extrapolierte jährliche Zusammensetzung von ΔpN_2O in Nanoatmosphären nach Nevison et al. [1995]. | 15 |
| 5 | Schematische Darstellung des Küstenauftriebs [Stewart, 2008]. | 16 |
| 6 | Meereströmungen vor der Südwestküste Afrikas: Angola-Benguela-Front (ABF); Antarktischer Zirkumpolarstrom (AZS); Agulhasstrom (AgS); Angolastrom (AnS); Benguela-Küstenstrom (BKS); Benguela Ozeanstrom (BOS); Äquatorialunterstrom (ÄUS); Südatlantikstrom (SAS); Südäquatorialstrom (SÄS); Südäquatorialumkehrstrom (SÄUS); Südtropische Front (STF); Südtropischer Wirbel (STW) [Schmidt-Sinns, 2008] | 17 |
| 7 | Schematischer Aufbau des Gaschromatographen: 1) Trägergas, 2) Gasregelung, 3) Einlasssystem mit Trockenfalle, 4) Ofen, 5) Säule, 6) Elektroneneinfangdetektor, 7) Computer zur Aufzeichnung des Signals | 23 |
| 8 | Kalibration vom 13.08.2014 | 24 |
| 9 | Vergleich der gemessenen Konzentrationen der Oberflächenproben mit Oberflächenproben von Arévalo-Martínez et al. [2013] | 27 |
| 10 | Darstellung der a) N_2O -Konzentration an der Oberfläche und b) der Oberflächentemperatur SST von M 98. | 29 |
| 11 | Übersicht über die Stationen der M 98-Fahrt. | 30 |
| 12 | Tiefenprofile der Konzentration von a) N_2O und b) von O_2 der Stationen 1 (rot), 2 (grün) und 3 (violett) von M 98. Siehe zur Übersicht über alle Stationen dieser Fahrt Abb. 11. | 31 |
| 13 | Tiefenprofile der Konzentration von a) N_2O und b) von O_2 der Stationen 4 (braun), 5 (grau), 6 (schwarz) und 7 (blau) von M 98. Siehe zur Übersicht über alle Stationen dieser Fahrt Abb. 11. | 32 |
| 14 | Übersicht über die Stationen der M 99-Fahrt | 33 |

| | | |
|----|--|----|
| 15 | Tiefenprofile der Konzentration von a) N_2O und b) von O_2 der Stationen 1 (rot), 2 (grün) und 3 (violett) von M 99. Siehe zur Übersicht über alle Stationen dieser Fahrt Abb. 14. | 33 |
| 16 | Tiefenprofile der Konzentration von a) N_2O und b) von O_2 der Stationen 4 (braun), 5 (grau), 6 (schwarz) und 7 (blau) von M 99. Siehe zur Übersicht über alle Stationen dieser Fahrt Abb. 14. | 35 |
| 17 | Vertikalschnitte der Fahrt M 98. Als dritte Variable wurde a) c (N_2O), b) c(O_2) und c) T aufgetragen. | 37 |
| 18 | Vertikalschnitte von M 98 der Nährstoffe a) Nitrat, b) Nitrit. | 39 |
| 19 | Vertikalschnitte der Fahrt M 99. Als dritte Variable wurde a) c (N_2O), b) c(O_2) und c) T aufgetragen. Bei a) sind die Stationen 2-7 gezeigt. Bei b) und c) die Stationen 1-7. | 40 |
| 20 | Auftragung der potentiellen Temperatur gegen die Salinität S für a) M 98 und b) M 99. Im Hintergrund ist die potentielle Dichte aufgetragen.. . . . | 43 |
| 21 | Auftragung von ΔN_2O gegen AOU von M 98. | 44 |
| 22 | Auftragung von ΔN_2O gegen AOU von M 99. | 45 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|---|--|----|
| 1 | Verwendete Verdünnungen der Standardgase und deren Stoffmengenanteil. | 22 |
| 2 | Verwendete Chemikalien und Geräte für die Messung von N_2O | 24 |
| 3 | Variablen für die Berechnung der N_2O -Konzentration. | 25 |
| 4 | Koeffizienten für die Berechnung des Polynoms F nach Weiss und Price (1980). | 25 |
| 5 | Sättigungswerte des Oberflächenwassers aus der Literatur. | 42 |
| 6 | Verschiedene Steigungen der $\Delta N_2O/AOU$ -Auftragung aus der Literatur. . . | 45 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------|---|
| AAIW | Antarctic Intermediate Water |
| ABFZ | Angola-Benguela Frontal Zone |
| Anammox | Anaerobe Ammoniumoxidation |
| AOU | Apparent Oxygen Utilization |
| CTD | Conductivity, Temperature, Depth |
| EBUS | Eastern Boundary Upwelling System |
| ECD | Elektroneneinfangdetektor (engl. Electron Capture Detector) |
| ESACW | Eastern South Atlantic Central Water |
| GC-HS | Headspace-Gaschromatographie |
| GC | Gaschromatographie |
| ICW | Indian Central Water |
| nM | Nanomolar |
| PSU | Practical Salinity Units |
| OMZ | Oxygen Minimum Zone |
| SACW | South Atlantic Central Water |
| Tg | Teragramm |

1 Einleitung

Stickstoff ist ein Element, das wie Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff und einigen weiteren Elementen entscheidend für das Leben auf der Erde ist. So ist Stickstoff in einer Vielzahl von Molekülen enthalten, ohne die kein Organismus existieren könnte. Zum Beispiel ist Stickstoff in Aminosäuren, Eiweiß, Aminosackern und der DNA enthalten. Der Stickstoff in diesen Verbindungen wird vor allem von Pflanzen, aber auch von Bakterien und Pilzen, überwiegend aus Nitrat- und Ammoniumionen gewonnen. Durch die intensive Nutzung der landwirtschaftlichen Flächen verarmen die Böden nach kurzer Zeit an den erforderlichen Mineralien. Eine ausreichende Versorgung der Nutzpflanzen mit Stickstoffverbindungen ist für gute Ernteerträge deshalb unabdingbar. Seit 1913 wird mit Hilfe des Haber-Bosch-Verfahrens Ammoniak aus den Elementen erzeugt. Ammoniak seitdem ein Ausgangsstoff für die Produktion vieler weiterer Stickstoffverbindungen wie z.B. Ammoniumnitrat, Kaliumnitrat, Harnstoff, welche Bestandteile von Mineräldüngern sind. Eine weitere Stickstoffverbindung, die unser Leben beeinflusst, ist Distickstoffmonoxid (N_2O), das zur Gruppe der Stickoxide gehört. Innerhalb dieser Gruppe ist N_2O relativ beständig. Es zersetzt sich erst bei ca. 600 °C, ganz im Gegensatz zu NO oder NO_2 , welche sich bei 450 °C bzw. bei 150 °C zersetzen. Es ist daher stabil und außerdem reaktionsträge. Es ist auch unter dem Namen Lachgas bekannt und wurde als Betäubungsmittel verwendet [Hollemann and Wiberg, 1995, Plefka, 2011]. Es ist allerdings auch ein Spurengas der Atmosphäre und beeinflusst das Klima der Erde in zweifacher Hinsicht. Zum einen wirkt es in der Troposphäre als Treibhausgas und besitzt als solches ein Treibhausgaspotential, das, bezogen auf 100 Jahre, ca. 300 mal stärker ist als das von Kohlenstoffdioxid [Forster et al., 2007]. Zum anderen gelangt es aufgrund seiner langen Verweilzeit in der Troposphäre von 114-120 Jahren in die Stratosphäre, wo es das Klima indirekt beeinflusst. In der Stratosphäre bildet es etwa zu 6 % zu NO-Radikale. Diese sind dafür bekannt, dass sie mit der Ozonschicht reagieren (Gl. (1)-Gl. (3)) und diese dabei zersetzen [Syakila and Kroeze, 2011, Rhee et al., 2009, Ravishankara et al., 2009].



N_2O wird von Bakterien, Archaeen und Pilzen und auch von Pflanzen produziert [Pihlatie et al., 2005, Francis et al., 2005, Smart and Bloom, 2001, Ferguson, 1994]. Es entsteht aber hauptsächlich auf natürlichem Wege durch zwei Prozesse, die von Mikroorganismen, die sowohl in der Erde als auch in Gewässern leben, durchgeführt werden. Bei diesen Prozessen handelt es sich um die Nitrifizierung und die Denitrifizierung. Die Mechanismen dieser Vorgänge werden in den Kapiteln 1.1.1 und 1.1.2 genauer beschrieben.

Das globale N_2O -Vorkommen wird nicht nur durch den Metabolismus der Mikroorganismen beeinflusst, sondern entsteht auch aufgrund anthropogener Aktivitäten. Als Beispiel für solche anthropogenen Quellen können der Einsatz von Dünger in der Landwirtschaft, industrielle Prozesse, aber auch das Verbrennen von fossilen und anderen Brennstoffen aufgeführt werden. Da die mikrobielle Produktion von N_2O in hohem Maße von dem Ammonium- und Nitrat-Angebot abhängig ist, und durch menschliche Aktivitäten immer größere Mengen dieser bioverfügbaren Stickstoffverbindungen in die Umwelt gelangen, steigt die Emission an N_2O durch Nitrifizierung und Denitrifizierung [Montzka et al., 2011, Syakila and Kroeze, 2011]. Der Mensch beeinflusst somit die globale Konzentration an N_2O . So betrug 2013 die durchschnittliche Konzentration an N_2O in der Atmosphäre 326 ppb (<http://agage.eas.gatech.edu/>) und lag damit um 19 % über den Werten des 18. Jahrhunderts. Die N_2O -Konzentration steigt somit um 0,7 ppb pro Jahr [Montzka et al., 2011, Naqvi et al., 2010].

1.1 Bildung von N_2O

Eine wesentliche Quelle für N_2O sind die Ozeane. Diese sind für ca. 21 % der globalen N_2O -Produktion verantwortlich [Ciais et al., 2013]. Im Ozean wird N_2O hauptsächlich durch zwei mikrobielle Prozesse gebildet, der Nitrifizierung und der Denitrifizierung. Dabei ist die Nitrifizierung ein aerober Prozess, während die Denitrifizierung anaerob verläuft. Es wurde häufig ein Zusammenhang zwischen einer hohen N_2O -Konzentration und einem niedrigen Sauerstoffgehalt des Meerwassers beobachtet. So wurde bereits von Yoshinari [1976] eine antikorrelierende Beziehung zwischen diesen zwei Gasen festgestellt. Ein Beispiel dafür ist in der Abb. 1 zu sehen.

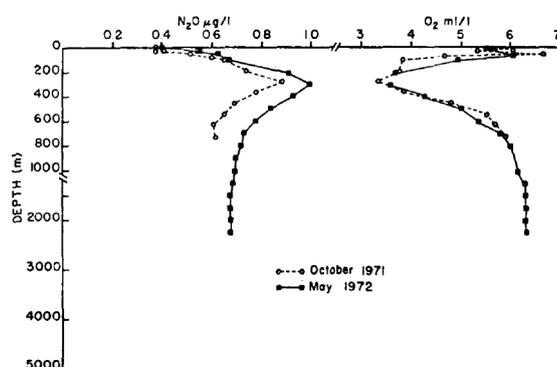


Abbildung 1: Beispiel für die Antikorrelation von N_2O und O_2 [Yoshinari, 1976].

Um die Produktion von N_2O abschätzen zu können, werden häufig Auftragungen von ΔN_2O gegen AOU (engl. Apparent Oxygen Utilization) vorgenommen. Dabei kann AOU als die Konzentration an Sauerstoff angesehen werden, die von Mikroorganismen bei der Remineralisierung verbraucht wird. ΔN_2O ist ein Maß für den Überschuss an gebildeten N_2O und kann in Abhängigkeit vom Vorzeichen anzeigen, ob N_2O produziert wird. Positive Werte von ΔN_2O können als Übersättigung des Wasser an N_2O interpretiert werden. Ist ΔN_2O gleich null, so ist die Gleichgewichtskonzentration (mit der Atmosphäre) erreicht. Negative Werte geben an, dass die N_2O Konzentration sich unterhalb der Sättigungskonzentration befindet. Korrelieren AOU und ΔN_2O positiv miteinander, so kann dies als ein Hinweis auf die Bildung von N_2O durch Nitrifizierung angesehen werden. Es hat sich gezeigt, dass in den meisten Teilen der Ozeane Nitrifizierung der Hauptbildungsprozess für N_2O ist. Dies wird durch die Tatsache unterstützt, dass N_2O meistens mit Nitrat als Endprodukt der Nitrifizierung positiv korreliert [Bange, 2008, Bange et al., 2010].

1.1.1 Nitrifizierung

Bei der Nitrifizierung handelt es sich um einen Prozess, bei dem N_2O als Nebenprodukt entsteht. Dieser Prozess wird sowohl von autotrophen als auch heterotrophen Mikroorganismen durchgeführt, wobei sich diese Prozesse nicht durch die Intermediate und Substanzen unterscheiden, sondern durch die Enzyme, die die Einzelreaktionen katalysieren.

Die autotrophe Nitrifizierung, welche schematisch in Abb. 2 dargestellt ist, verläuft in zwei Stufen: Die Ammoniak-Oxidation und die Nitrit-Oxidation. Jeder Teil wird von einer anderen Gruppe von Mikroorganismen durchgeführt.

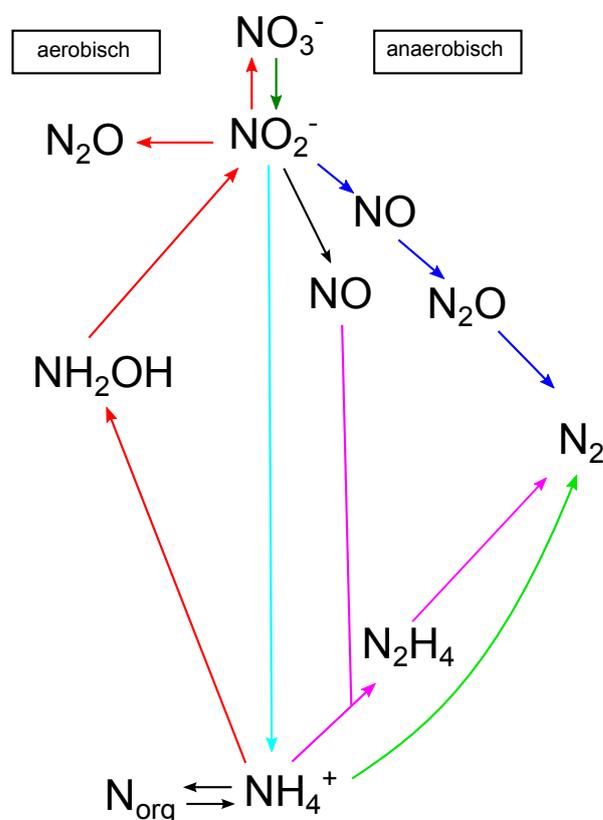


Abbildung 2: Schematische Übersicht über den N-Kreislauf basierend auf Canfield et al. [2010]. Nitrifizierung (rot), Denitrifizierung (blau), Anammox (rosa), N-Fixierung (hellgrün), Nitrat-Reduktion (dunkelgrün), dissimilatorische Nitratreduktion zu Ammonium (hellblau).

Die Ammoniak-Oxidation teilt sich wiederum in zwei Schritte auf. Als Erstes wird Ammoniak (NH_3) oder Ammonium (NH_4^+) zu Hydroxylamin (NH_2OH) oxidiert. Dabei werden zwei Elektronen auf ein Sauerstoffatom übertragen und Wasser entsteht. Die Elektronen stammen von dem zweiten Schritt, in dem Hydroxylamin zu Nitrit oxidiert wird. Bei der Nitrit-Oxidation handelt es sich um den letzten Schritt der Nitrifizierung. Dabei findet die Umwandlung von Nitrit zu Nitrat statt [Wrage et al., 2001, Kuenen and Robertson, 1994].

Die Ammoniumoxidation kann von Archaeen durchgeführt werden, und das in einem größeren Ausmaß als durch Bakterien. Auch wenn der genaue Vorgang dieser Nitrifizierung noch nicht ganz geklärt ist, so scheint es, dass das im Ozean gebildete N_2O zu einem großen Teil von Archaeen gebildet wird [Löscher et al., 2012, Kock, 2011].

Die Nitrifizierung kann nach der Ammoniak-Oxidation auch an die Denitrifizierung anschließen. Diese Verlaufmöglichkeit der Nitrifizierung wird Nitrifizier-Denitrifikation genannt und ist schematisch in Abb. 3 dargestellt. Es wird also aus Ammoniak Nitrat gebildet, mit Hydroxylamin als Zwischenprodukt. Anschließend wird Nitrit, wie bei der Denitrifizierung zu Nitrit zu N_2O und N_2 reduziert. Die Bakterien, die Nitrifizier-Denitrifikation durchführen, gehören wahrscheinlich zu der Gruppe der nitratoxidierenden Bakterien. Unter geringer Sauerstoffkonzentration wird N_2O durch diesen Prozess gebildet [Francis et al., 2005, Wrage et al., 2001].

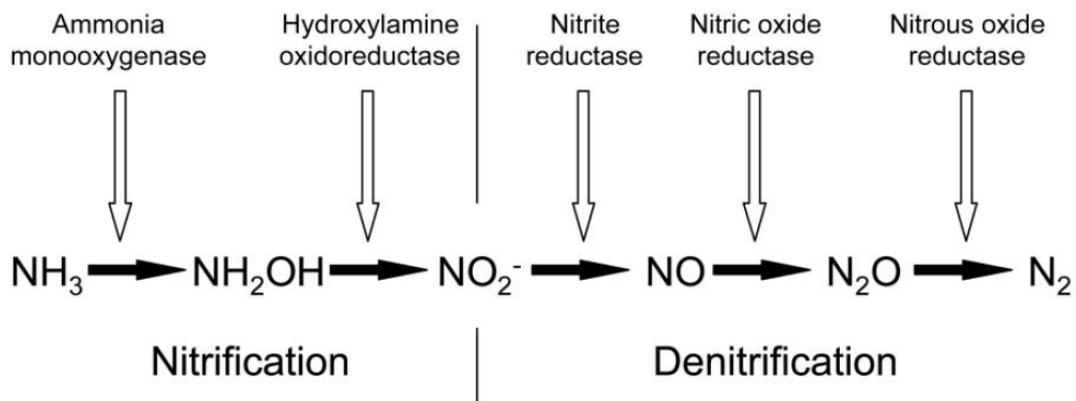


Abbildung 3: Ablauf der Nitrifizier-Denitrifikation mit möglichen Enzymen [Wrage et al., 2001].

1.1.2 Denitrifizierung

Die Denitrifizierung verläuft in einer vierschriftigen Reduktionskette, bei welcher Nitrat über die Intermediate Nitrit, Stickstoffmonoxid und Distickstoffmonoxid zu molekularem Stickstoff umgewandelt wird. Eine schematische Darstellung des Prozesses ist in Abb. 2 zu sehen. Auch hier werden die einzelnen Schritte wieder durch verschiedene Enzyme katalysiert. Im Unterschied zu der Nitrifizierung entsteht hier N_2O nicht als Nebenprodukt, sondern als Intermediat. Somit ist die Denitrifizierung ein N_2O -verbrauchender Prozess. Trotzdem kann dieses Treibhausgas bei der Denitrifizierung freigesetzt werden. Dazu muss Nitrat in ausreichend hoher Konzentration vorhanden sein, da Nitrat als Elektronenakzeptor bevorzugt ist. Eine weitere Bedingung ist, dass die Sauerstoffkonzentration der Umgebung gering ist und es organischen Kohlenstoff gibt. Bei den Denitrifikanten handelt es sich hauptsächlich um fakultativ anaerobe Mikroorganismen, die Nitrat an Stelle von Sauerstoff als Elektronenakzeptor verwenden können, um sich an anaerobe Bedingungen anzupassen [Wrage et al., 2001, Ferguson, 1994].

1.1.3 Anammox

Die anaerobe Ammoniumoxidation (Anammox) ist ein mikrobieller Prozess, bei dem Ammonium zu molekularem Stickstoff oxidiert wird. Dieser Prozess ist in Abb. 2 dargestellt. Als Intermediat entsteht Hydrazin und Nitrit dient als Elektronenakzeptor. Anammox-Bakterien können auch N_2O produzieren, jedoch entsteht dieses nicht als Intermediat im eigentlichen Anammoxprozess, sondern bei der NO-Detoxifizierung und das in nur sehr geringen Mengen. Eine N_2O -Produktion durch Anammox ist daher vernachlässigbar [Freing, 2009, Francis et al., 2007, Kuypers et al., 2005].

1.2 Verteilung von N_2O im Ozean

Nevison et al. [1995] bestimmten aus 59000 Messungen von N_2O eine Verteilung dieses Gases im globalen Ozean. Aus Abb. 4 ist ersichtlich, dass hohe Übersättigungen in der äquatorialen Auftriebszone, im Nordpazifik und im Arabischen Meer bestimmt wurden. Außerdem wurden Übersättigungen entlang der Küste der Antarktis, Nordwestafrika und im westlichen Nord-, Zentral- und Südamerika gefunden. Untersättigungen wurden im Nordatlantik und in den Subtropenwirbeln gefunden. Es wurde abgeschätzt, dass aus dem globalen Ozean 4Tg Stickstoff pro Jahr in die Atmosphäre gelangt.

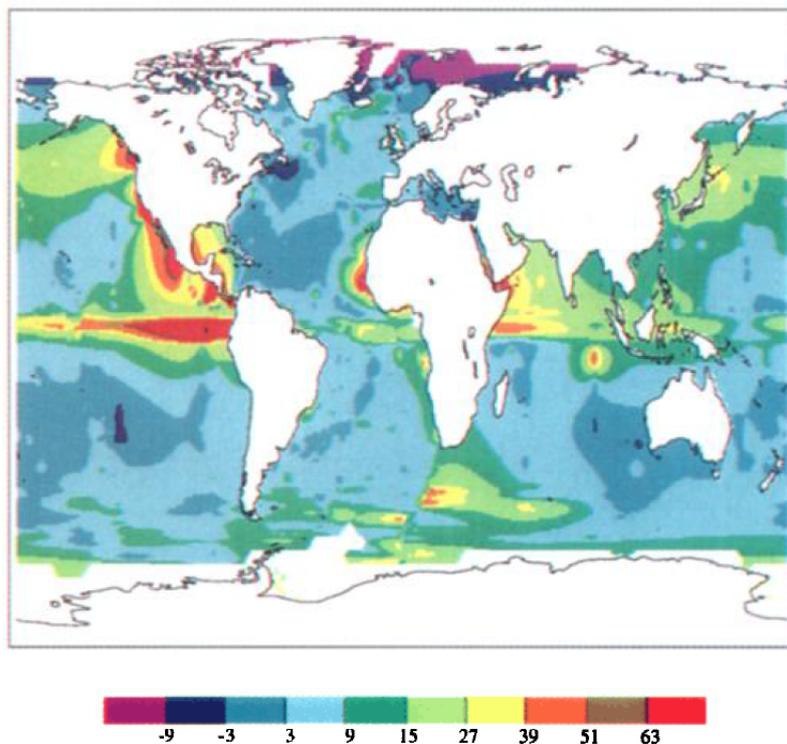


Abbildung 4: Extrapolierte jährliche Zusammensetzung von ΔpN_2O in Nanoatmosphären nach Nevison et al. [1995].

1.3 Das Benguela-Auftriebssystem

Das Benguela-System ist eines der vier Hauptauftriebsgebiete (engl. Eastern Boundary Upwelling System, EBUS) der Welt. Diese liegen an der östlichen Küste vor Chile, Kalifornien, Nord-West-Afrika und im Falle des Benguela-Systems vor der Küste Namibias. All diese Gebiete sind durch eine starke N_2O -Emission gekennzeichnet und zeichnen sich durch einen Prozess aus, der Küstenauftrieb genannt wird [Gutknecht et al., 2013a, Nevison et al., 2004, Rhee et al., 2009]. Bei diesem ozeanischen Prozess steigt Wasser aus der Tiefe an die Oberfläche. Dies geschieht aufgrund der Tatsache, dass das Oberflächenwasser von den Passatwinden, die entlang der Küste wehen und aufgrund der Coriolis-Kraft, auf das offene Meer hinausgetrieben wird (s. Abb. 5). Um ein Ausgleich zu dem entstehenden Wasserdefizit an der Oberfläche zu schaffen, steigt folglich kaltes Tiefenwasser nach oben und bringt viele Nährstoffe mit [Lachkar and Gruber, 2012, Bange, 2008].

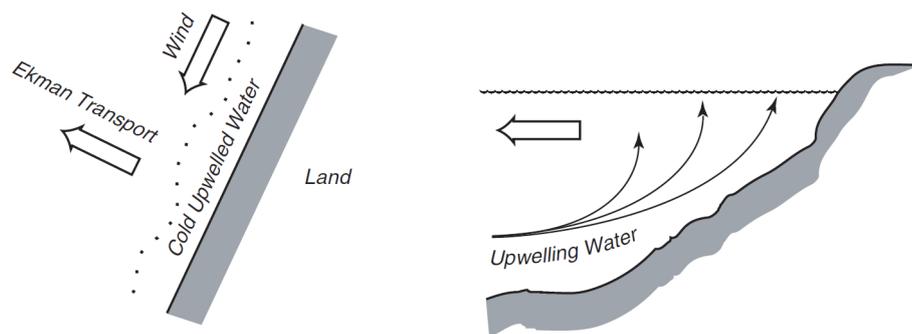


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Küstenauftriebs [Stewart, 2008].

Diese Nährstoffe werden in der euphotischen Zone von Primärproduzenten, wie beispielsweise dem Phytoplankton verstoffwechselt, um CO_2 in Biomasse zu verwandeln. Stirbt das Phytoplankton ab, so sinkt das organische Material zum Meeresboden, wo es von Mikroorganismen zu Nährstoffen umgewandelt wird, welche wiederum durch den Küstenauftrieb an die Oberfläche gelangen [Kalvelage et al., 2011]. Somit zeichnen sich die Auftriebsgebiete durch ein hohes Phytoplanktonreichtum aus. Dieses führt wiederum dazu, dass die EBUS hohe Fischbestände besitzen. Somit tragen die Auftriebsgebiete zu 20 % des globalen Fischfanges bei und das, obwohl sie nur 1 % der globalen Ozeanfläche ausmachen [Kudela et al., 2005, Gutknecht et al., 2013a].

Eine weitere Folge der hohen Primärproduktion und der damit verbundenen hohen Sauerstoffzehrung ist die Entwicklung von Sauerstoffminimumzonen (engl. Oxygen Minimum Zone, OMZ). Diese Bereiche spielen eine wichtige Rolle für den marinen Stickstoff-Kreislauf, denn Denitrifizierung und Anammox wandeln fixierten Stickstoff zu molekularem Stickstoff um. Dadurch wird dieser so lange dem Stickstoffkreislauf entzogen, bis das Wasser wieder

Kontakt mit der Atmosphäre hat [Paulmier et al., 2006]. Global gesehen finden 30-50% des gesamten N-Verlusts in den OMZs statt [Yan et al., 2012].

Das Benguela-Auftriebsgebiet liegt vor der Küste von Angola, Namibia und Südafrika und bezieht seinen Namen von dem Meeresstrom, der entlang der Küste Namibias fließt. Es bezieht innerhalb der vier EBUS eine Sonderposition. Zum einen weist es die höchste Primärproduktion der vier Hauptauftriebsgebiete auf [Naqvi et al., 2010, Chavez and Messié, 2009] und zum anderen ist es das einzige EBUS, das von zwei Strömen, den im Süden liegende Agulhas-Strom und den im Norden liegende Angola-Strom, begrenzt wird [Gutknecht et al., 2013b]. Eine Übersicht über die sich vor der Küste Namibias befindenen Strömungen sind in der Abb. 6 dargestellt.

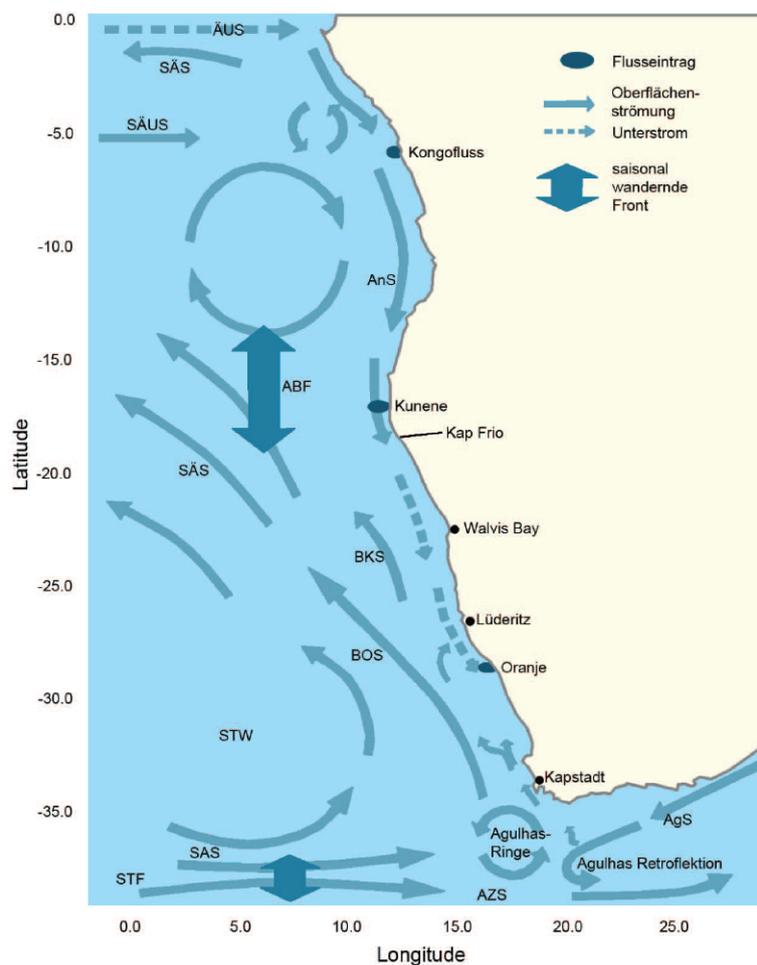


Abbildung 6: Meereströmungen vor der Südwestküste Afrikas: Angola-Benguela-Front (ABF); Antarktischer Zirkumpolarstrom (AZS); Agulhasstrom (AgS); Angolastrom (AnS); Benguela-Küstenstrom (BKS); Benguela Ozeanstrom (BOS); Äquatorialunterstrom (ÄUS); Südatlantikstrom (SAS); Südäquatorialstrom (SÄS); Südäquatorialumkehrstrom (SÄUS); Südtropische Front (STF); Südtropischer Wirbel (STW) [Schmidt-Sinns, 2008] .

Der Angola-Strom ist ein warmer Strom, der nährstoffreiches und sauerstoffarmes Wasser mit sich führt. Er fließt entlang der Westküste von Angola in Richtung Südpol und ist ein Teil des Angola Domes, einem regionalen Wirbel, der sich im Bereich von 12 °S und 4-5 °O befindet. Der Benguela-Strom, der südlich des Angola-Stroms liegt, fließt dagegen in Richtung Äquator. Dieser kalte Strom beginnt beim Kap der Guten Hoffnung und umfließt die Westküste Afrikas. Im Bereich von 24 °-30 °S teilt sich der Benguela-Strom. Ein Teil fließt zum Südäquatorialstrom, der sich im Nordwesten befindet. Ein anderer Teil fließt weiterhin an der Küste Afrikas entlang [Gutknecht et al., 2013a, Hardman-Mountford et al., 2003], bis dieser auf den Angola-Strom trifft (15 °S und 18 °S). Die beiden Ströme bilden nun die Angola-Benguela-Front (engl. Angola-Benguela Frontal Zone, ABFZ), welche das ganze Jahr über existiert und bis in eine 250 m Tiefe reichen kann [Schmidt-Sinns, 2008]. Trotz der ABFZ kann sich der Angola-Strom unter dieser Barriere durchsetzen und in den Benguela-Strom einfließen und bildet somit den Benguela-Unterstrom [Mohrholz et al., 2008]. Durch die ABFZ wird ein Teil des Benguela-Auftriebssystems, das vor der Küste Angolas liegt, von dem restlichen System getrennt. Dieses Angola-Untersystem stellt einen Übergangsbereich zwischen dem Auftriebsgebiet und dem äquatorialem Atlantik dar [Hutchings et al., 2009].

Das Auftriebsgebiet vor Lüderitz bei ca. 27 °S ist eines der stärksten und bekanntesten Auftriebsgebiete vor der Küste Afrikas und teilt das Benguela-Auftriebssystem in einen nördlichen und südlichen Teil auf. Es sind allerdings auch Gebiete mit schwächerem Auftrieb bekannt, die beispielsweise in der Nähe von Walvis Bay (23 °S) liegen.

Vor der südwestlichen Küste Afrikas gibt es zwei Zentralwassermassen. Die eine ist die Südatlantische Zentralwassermasse SACW (engl. South Atlantic Central Water), welche in dem Gebiet gebildet wird, in dem der Brasilstrom mit dem Malvinas-Strom zusammenfließt. Die SACW gelangt durch die Subtropenwirbel und das äquatoriale Strömungssystem letztendlich in den Angola-Strom, und reichert sich während seines Transportes mit Nährstoffen an, wobei die Sauerstoffkonzentration abnimmt. Die SACW gelangt durch den Angola-Strom in den Benguela-Strom.

Die zweite Wassermasse ist die östliche Südatlantische Zentralwassermasse ESACW (engl. Eastern South Atlantic Central Water), welche im Kapbecken gebildet wird. Dieses setzt sich aus dem SACW der Subtropenwirbel und der indischen Zentralwassermasse (engl. Indian Central Water ICW) zusammen. Die SACW und die ESACW werden durch ein Übergangsbereich getrennt, das sich von der ABFZ bis zum Auftriebgebiet vor Lüderitz (27 °S) erstreckt [Mohrholz et al., 2008].

2 Motivation und Zielsetzung

Um gegenwärtige und zukünftige N_2O -Emissionen möglichst genau voraussagen zu können, ist es wichtig, die Gebiete großer N_2O -Emissionen und die Prozesse, die dort an der Bildung von N_2O beteiligt sind, zu identifizieren [Seitzinger et al., 2000]. Es ist bekannt, dass ozeanische Auftriebsgebiete eine Quelle darstellen, aus denen große Mengen an N_2O an die Atmosphäre abgegeben werden. Eines dieser Auftriebsgebiete ist das Benguela-Auftriebssystem, in welchem bisher nur wenige N_2O -Messungen vorgenommen wurden [Naqvi et al., 2010]. Abschätzungen der N_2O -Emissionen aus diesem Gebiet sind daher mit besonders großen Unsicherheiten verbunden.

Das Ziel dieser Arbeit ist aufgrund der Daten der M 98 und der M 99-Fahrten die Verteilung von N_2O in der Wassersäule vor der Küste Namibias zu bestimmen, und die gemessenen Konzentrationen mit anderen Gebieten (Literaturwerte) zu vergleichen. Außerdem sollen mögliche Produktionsprozesse im Benguela-Auftriebssystem identifiziert werden.

3 Material und Methoden

3.1 Proben

Die verwendeten Meerwasserproben wurden während der Meteor-Fahrt M 98 und während der Meteor-Fahrt M 99 genommen. Die Fahrt M 98 startete am 01. Juli 2013 von Fortaleza (Brasilien) und führte über den Atlantik nach Walvis Bay (Namibia), wo die Fahrt am 28. Juli 2013 endete. Diese Fahrt war Teil der Feldarbeit der BMBF-Projekte RACE (Regional Atlantic Circulation and Global Change) und SACUS (Southwest African Coastal Upwelling System and Benguela Nino's). Das RACE-Projekt untersucht u.a. die Transportvariabilität der westlichen Randstromsysteme vor der Küste Südamerikas. Das SACUS-Projekt befasst sich mit der Auswirkung des äquatorialen Atlantiks auf die Auftriebsgebiete vor der Küste Südwestafrika. Beide Projekte haben das übergeordnete Ziel, ein besseres Verständnis von der Rolle des tropischen Atlantiks in Bezug auf den Klimawandel und die Klimavariabilität zu gewinnen. [Short Cruise Report R/V Meteor M 98, 2013]

Die M 99 Fahrt fand im Zeitraum vom 31. Juli 2013 bis zum 23. August 2013 vor der Küste Namibias statt. Die Wasserproben stammen aus dem Gebiet zwischen Walvis Bay und Luderitz. Ein Ziel der Fahrt war es festzustellen, welche Spurengasmengen im Auftriebsgebiet aus dem Meerwasser freigesetzt bzw. aus der Atmosphäre aufgenommen werden. Die Ergebnisse tragen zum SPACE-Programm (Science Partnerships for the Assessment of Complex Earth System Processes) des BMBF bei. [Summary Cruise Report RV Meteor Cruise M 99, 2013]

Die Wasserproben wurden als Triplikate von 10 L Schöpfern auf einer CTD-Rosette, aus unterschiedlichen Tiefen entnommen und blasenfrei in 20 mL Glas-Vials abgefüllt. Diese wurden dann mit einem Butylgummistopfen und einer Aluminium-Kappe verschlossen. Um zu verhindern, dass die Proben während der Lagerung ausgasen, wurden die Kappen mit Paraffin überzogen und zum Transport kopfüber gelagert. Die Proben wurden nach dem Abfüllen mit 50 μL einer gesättigten Quecksilber(II)-Chlorid-Lösung (HgCl_2) vergiftet, um ein Wachstum von Mikroorganismen zu verhindern, welche aufgrund ihres Metabolismus die Ergebnisse hätten verfälschen könnten. Zusätzlich wurden während der M 98-Fahrt aus 6 m Tiefe Proben des Oberflächenwassers mit Hilfe einer Pumpe genommen. Diese dienen für den Vergleich mit Proben, die mit einem kontinuierlich arbeitenden System genommen wurden.

3.2 Die Gaschromatographie

Die Gaschromatographie (GC) ist eine analytische Methode zur Trennung und zur quantitativen Bestimmung von Stoffgemischen. Die Probe wird bei der gaschromatographischen Untersuchung zwischen zwei Phasen verteilt. Eine der Phasen, die sogenannte stationäre Phase besteht aus einer Säule, die mit einem Molsieb gefüllt ist. Das Molsieb besteht aus kristallinen Aluminosilikaten mit Hohlräumen, die gleichgroße Öffnungen besitzen. Somit kann durch das Molsieb die Bestandteile der zu untersuchenden Probe nach Molekülgröße getrennt werden. Die zweite Phase wird mobile Phase genannt. Es handelt sich dabei um ein inertes Gas oder Gasgemisch. Dieses Trägergas transportiert den zu untersuchenden Stoff durch die Säule bis hin zum Detektor. Da die einzelnen Komponenten des zu untersuchenden Stoffs unterschiedlich viel Zeit benötigen, um die Säule zu passieren, trennt sich die Probe in ihre Komponenten auf. Diese unterschiedlichen, stoffspezifischen Retentionszeiten kommen dadurch zustande, dass der Transport der Komponenten durch die unterschiedlichen Adhäsionskräfte mit der stationären Phase verzögert wird. Die Häufigkeit und Länge dieser Verzögerung ist von der Struktur und den Eigenschaften der Komponenten abhängig [Kolb, 2003].

3.3 Die statische Headspace-Gaschromatographie

Die statische Headspace-Gaschromatographie (HS-GC) ist eine Analysemethode, die zur Bestimmung von flüchtigen Stoffen, wie beispielsweise Distickstoffmonoxid (N_2O), in Flüssigkeiten dient. Bei dieser Analyse wird zu der zu untersuchenden Probe ein Gas gespritzt, sodass ein Austausch zwischen der zugefügten Gasphase und der flüssigen Phase stattfindet. Wenn die zwei Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen, kann der Dampfdruck (Head-

space) dem Gaschromatographen zugeführt werden. Denn durch Messung der Konzentration des Headspaces kann auf die Konzentration der gesamten Probe geschlossen werden. Voraussetzung hierfür ist, dass die Gleichgewichtslage zwischen Headspace und flüssiger Phase bekannt ist [Hachenberg and Beringer, 1996].

3.4 Der Elektroneneinfangdetektor

Für die Detektion von N_2O wird der Elektroneneinfangdetektor (engl. Electron Capture Detector, ECD) verwendet, da er sich eignet, um Verbindungen mit einer hohen Elektronenaffinität, wie beispielsweise Nitroverbindungen oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, zu detektieren [HP5890 Series II operating Manual]. Der ECD ist ein Strahlungsdetektor und besteht aus einer Ionisierungskammer, in der sich ein gebogenes Nickelblech befindet, welches mit dem Beta-Strahler ^{63}Ni beschichtet ist. Das Trägergas TG wird durch den Elektronenbeschuss aus dem radioaktiven Isotop ionisiert. Es entsteht ein positiv geladenes Trägergasion und ein freies Elektron, welches zu einer Sammelelektrode wandert (Gl. 1).



Der entstandene Strom kann gemessen werden und wird Grundionisationsstrom genannt. Die direkte Rekombination, also die Rückreaktion des Trägergasions zum Trägergasmolekül ist nicht möglich, da die dabei freiwerdende Energie der Dissoziationsenergie entspricht. Allerdings ist die Reaktion eines Analytmoleküls mit einem Elektron möglich. Durch diesen Elektroneneinfang entsteht ein negativ geladenes Molekülion M (Gl. 2) und der Grundionisationsstrom verringert sich.



Diese Abnahme des Stroms ergibt das Signal. Allerdings entsteht nach Gl. (2) an Stelle eines negativ geladenen Elektrons ein negativ geladenes Molekülion, sodass die Anzahl der negativen Ladungen gleichbleibt. Eine Verringerung des Grundionisationsstrom kann trotzdem gemessen werden, da das Molekül im Vergleich zum leichteren Elektron eine deutlich geringere Geschwindigkeit aufweist. Dadurch kann es zur Rekombination kommen, bei der ein jeweils neutral geladenes Molekül und ein Trägergasmolekül bildet (Gl. 3) [Kolb, 2003].



3.5 Durchführung

Die Meerwasserproben (20 mL) wurden zuerst auf das Vorhandensein von Luftblasen überprüft und das Volumen der Luftblase zur späteren Berücksichtigung bei der Auswertung abgeschätzt und notiert. Darauffolgend wurde ein Helium-Headspace (10 mL) gesetzt. Zur Vermeidung eines Überdrucks wurde zuvor in jede Probe eine Ausgleichskanüle gesteckt, sodass es beim Einspritzen des Heliums zur Verdrängung der entsprechende Wassermenge kam. Die Proben wurden im Anschluss mit einem Schüttler für ca. 10-20 s gemischt. Nach einer mindestens zweistündigen Equilibrierung bei Raumtemperatur wurden 9,5 mL des Headspaces entnommen, wobei die Equilibrierungstemperatur bei jeder Abnahme gemessen wurde. Anschließend erfolgte die Analyse mittels Gaschromatographen, welcher vorher mit 10 mL Helium gespült wurde. Zur Vermeidung von Flüssigkeit in der Säule wurden die Proben durch eine Trockenfalle, die mit dem Trockenmittel Sicapent gefüllt war, geleitet.

Zusätzlich zu den Messungen der Proben wurden täglich zwei Standardgasgemische mit bekannter N_2O -Konzentration und deren Verdünnungen gemessen, um die Einstellungen des Gaschromatographen zu überprüfen und um Kalibrierkurven zu erstellen. Die Konzentrationen und die verwendeten Verdünnungen, die mit einer Gasmaus erstellt wurden, können aus Tab. 1 entnommen werden.

Tabelle 1: Verwendete Verdünnungen der Standardgase und deren Stoffmengenanteil.

| $V_{Standard\ 4}$ [mL] | $V_{Standard\ 5}$ [mL] | V_{Helium} [mL] | Stoffmengenanteil von N_2O [ppb] |
|------------------------|------------------------|-------------------|------------------------------------|
| 10 | ————— | ————— | 318,20 |
| 5 | ————— | 5 | 159,10 |
| 2,5 | ————— | 7,5 | 79,55 |
| ————— | 10 | ————— | 982,20 |
| ————— | 5 | 5 | 491,10 |
| ————— | 2,5 | 7,5 | 245,55 |

3.6 Verwendete Chemikalien, Geräte und Einstellungen

Für die Messungen der N_2O -Konzentration wurde der Gaschromatograph HP 5890 Series II (Hewett Packard, Palo Alto, Kalifornien) verwendet. Der schematische Aufbau des Gaschromatographen in Abb. 7 zeigt die wichtigsten Bestandteile des Geräts.

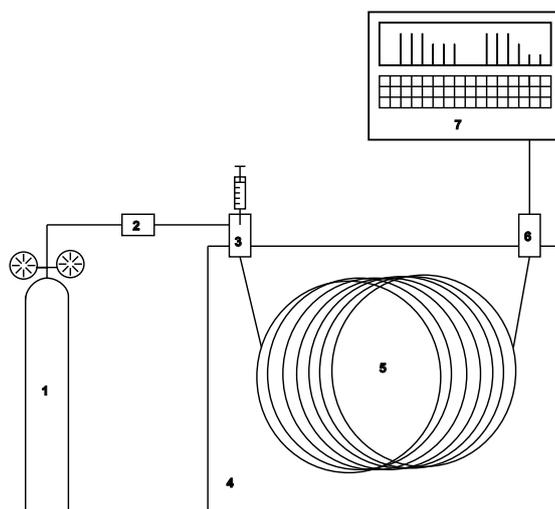


Abbildung 7: Schematischer Aufbau des Gaschromatographen: 1) Trägergas, 2) Gasregelung, 3) Einlasssystem mit Trockenfalle, 4) Ofen, 5) Säule, 6) Elektroneneinfangdetektor, 7) Computer zur Aufzeichnung des Signals

Als Trägergas wurde ein Argon/Methangemisch (95 % Argon , 5 % Methan, Air Liquide, Düsseldorf, Deutschland) verwendet. Die Ofentemperatur betrug während der Messung 190 °C. Es wurde eine 1/8“ Stahlsäule (Alltech Grom, GmbH, Worms, Deutschland), die mit einem Molekularsieb (50 nm) gepackt ist, verwendet. Der Detektor hatte einen Temperatur von 350°C. Alle weiteren Geräte und Chemikalien können der Tab. 2 entnommen werden.

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien und Geräte für die Messung von N_2O

| Geräte und Chemikalien | Name | Firma |
|-----------------------------------|---|---|
| Ausgleichskanülen | 20 mL BD Plastipak | BD, Heielberg, Deutschland |
| Ausgleichskanülen | 24mL B Braun Inject | B Braun, Melsungen, Deutschland |
| Gaschromatograph | HP 5890 Series II | Hewlett Packard, Palo Alto, Kalifornien |
| Helium | Helium 5.0 | Air Liquide, Düsseldorf, Deutschland |
| Schüttler | Vortex-Genie 2 | Scientific Industries,Bohemia N.Y., USA |
| Septen | GR-2 Septa, 12,5 mm | Supelco Analytical, Bellafonte, PA, USA |
| Spritzen | Series A-2 Syringes (10 mL) | VICI Precision Sampling, Baton Rouge, Louisiana |
| Standardgase | | DEUSTE Steininger, Mühlhausen, Deutschland |
| Trärgas | Argon/Methan 95/5 ECD (5% Me in Ar) | Air Liquide, Düsseldorf, Deutschland |
| Thermometer | Checktemp °C | Hanna instruments,Woonsucket, RI, USA |
| Trocknungsmittel der Trockenfalle | Sicapent (Phosphorpentoxid mit Indikator) | Merck, Darmstadt, Deutschland |

3.7 Auswertung der N_2O -Proben

Für die Berechnung der N_2O -Konzentration wurden die Peaks mit dem Programm Chromstar 6.3 (SCPA GmbH, Weyhe-Leeste, Deutschland, 2006) integriert. Es wurde die Peakfläche der Standardgase gegen den Stoffmengenanteil aufgetragen und eine quadratische Regression mit Hilfe des Programms Excel (Microsoft Office, 2003) durchgeführt. In Abb. 8 ist beispielhaft eine Kalibriergerade von der Messung vom 13.08.2014 dargestellt.

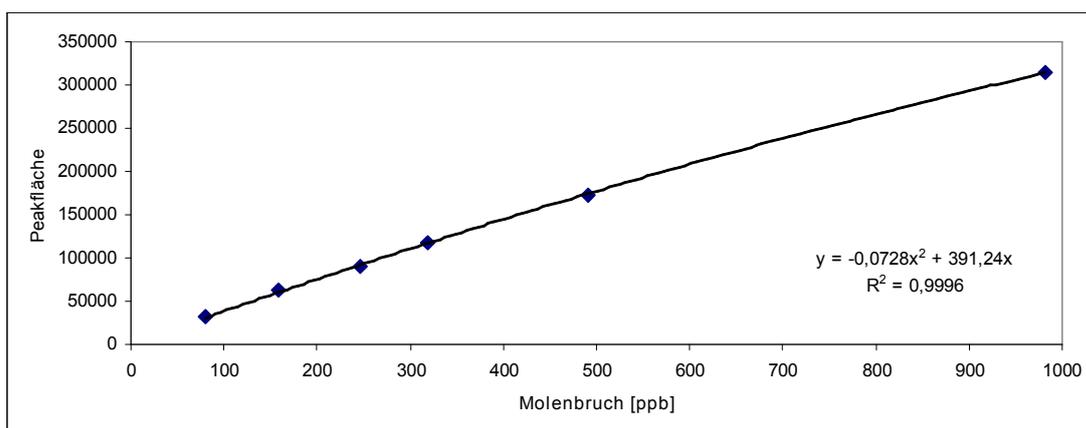


Abbildung 8: Kalibration vom 13.08.2014

Der Stoffmengenanteil der Headspacephase ergab sich somit aus der p-q-Formel. Die Gesamtkonzentration der Probe wurde mit Hilfe der Gleichung (7) berechnet. Die darin enthaltenen Variablen und Konstanten können der Tab. 3 entnommen werden.

$$c_{ges} = \frac{\chi_{HS} \cdot p \cdot V_{HS}}{R \cdot T_{eq} \cdot V_W} + c_W \quad (7)$$

Tabelle 3: Variablen für die Berechnung der N_2O -Konzentration.

| Variable | Name und Wert der Variablen |
|-------------|--|
| c_{ges} | Gesamtkonzentration von N_2O |
| χ_{HS} | Stoffmengenanteil von N_2O im Headspace |
| T_{eq} | Equilibrationstemperatur |
| c_W | Konzentration von N_2O in der Wasserphase |
| V_{HS} | Volumen des Headspace (10 mL) |
| V_W | Volumen der Wasserphase (10,3 mL) |
| R | ideale Gaskonstante ($8,3145 \frac{J}{mol \cdot K}$) |
| p | Atmosphärendruck (1 atm) |

Die Konzentration von N_2O in der Wasserphase der Probe ließ sich nach Gl. (8) berechnen.

$$c_W = F \cdot p \cdot \chi_{HS} \quad (8)$$

Dabei wurde für den Druck p wieder 1 atm eingesetzt. F ist ein experimentell bestimmtes Polynom, das sich nach der Gl. (6) nach Price und Weiss (1980) berechnen lässt. Die dazugehörigen Konstanten sind in der Tab. 4 aufgeführt.

$$F = \exp \left[A_1 + A_2 \left(\frac{100}{T_{eq}} \right) + A_3 \ln \left(\frac{T_{eq}}{100} \right) + A_4 \left(\frac{T_{eq}}{100} \right)^2 + S \left[B_1 + B_2 \left(\frac{T_{eq}}{100} \right) + B_3 \left(\frac{T_{eq}}{100} \right)^2 \right] \right] \quad (9)$$

Tabelle 4: Koeffizienten für die Berechnung des Polynoms F nach Weiss und Price (1980).

| Konstanten | Wert [$mol L^{-1} atm^{-1}$] |
|------------|--------------------------------|
| A_1 | -165,8806 |
| A_2 | 222,8743 |
| A_3 | 92,0792 |
| A_4 | -1,48425 |
| B_1 | -0,0056235 |
| B_2 | 0,031619 |

Für die berechneten N_2O -Konzentration eines jeden Triplikats wurde ein Mittelwert und die Standardabweichung σ (Gl. (10) und Gl. (11)) nach David (1951) berechnet. Dabei steht P_{Max} für die größte und P_{Min} für die geringste Konzentration an N_2O des Triplikats bzw. Duplikats.

$$\sigma_{Triplikat} = \frac{(P_{Max} - P_{Min})}{1,91} \quad (10)$$

$$\sigma_{Dupikat} = \frac{(P_{Max} - P_{Min})}{1,52} \quad (11)$$

Betrag die Standardabweichung der Triplikate mehr als 10 %, wurde der Mittelwert aus zwei Proben gebildet. Dafür wurden diejenigen Werte verwendet, die sich in ihrer N_2O -Konzentration am wenigsten unterschieden. Im Durchschnitt betrug die Standardabweichung für die M 98-Proben 2,78 % und für M 99-Proben 5,44 %.

Anschließend wurden für die berechneten Konzentrationen sowohl Tiefenprofile als auch Vertikalschnitte mit Hilfe des Programms Ocean Data View 4 (Alfred Wegener Institut, Bremerhaven, Deutschland) erstellt. Für die Oberflächenwasserproben wurden entsprechende Oberflächenkarten angefertigt. Außerdem wurde für jede Fahrt ein Temperatur-Salinitäts-Diagramm erstellt.

3.8 Vergleich der Oberflächenproben

Die gemessenen N_2O -Konzentrationen der Oberflächenproben der M98-Fahrt wurden zum Vergleich gegen N_2O -Konzentrationen von Oberflächenproben, die mit einem kontinuierlich arbeitenden System von Damian L. Arévalo-Martínez bestimmt wurden [Arévalo-Martínez et al., 2013], aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt. Wenn beide Proben idealerweise die gleiche Konzentration aufweisen würden, sollte die Steigung gleich 1 sein und die Ausgleichsgerade durch den Ursprung gehen. In Abb. 9 ist ersichtlich, dass die Ausgleichsgerade bei M98 eine Steigung von $0,8936 \pm 0,0105$ besitzt und dass der y-Achsenabschnitt $0,1471 \pm 0,0777$ beträgt. Eine Erklärung für die Abweichung könnte der kleine Konzentrationsbereich sein, in dem gemessen wurde. Denn bei einem kleinen Bereich, haben bereits kleine Messfehler einen großen Einfluss auf die Ausgleichsgerade.

Da zusätzlich die Standardabweichung bei der M98-Fahrt gering war (ca. 3 %), lässt sich aussagen, dass die N_2O -Konzentrationen mit einer hohen Messgenauigkeit bestimmt wurden.

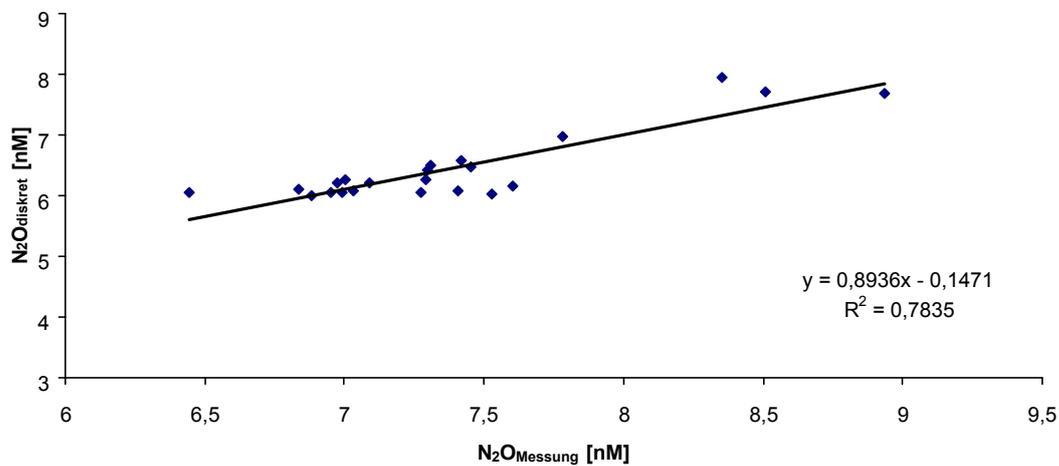


Abbildung 9: Vergleich der gemessenen Konzentrationen der Oberflächenproben mit Oberflächenproben von Arévalo-Martínez et al. [2013]

3.9 Berechnung von AOU und ΔN_2O

AOU und ΔN_2O werden nach Cohen and Gordon [1979] und Yoshinari [1976] wie folgt definiert.

$$AOU = AOU_{Gleichgewicht} - AOU_{Gemessen} \quad (12)$$

$$\Delta N_2O = N_2O_{Gemessen} - N_2O_{Gleichgewicht} \quad (13)$$

Die Konzentration von N_2O im Gleichgewicht mit der Atmosphäre wurde mit Hilfe der Gl. (10) berechnet. Für den Stoffmengenanteil χ von N_2O in der Atmosphäre wurde eine Konzentration von 326,50 ppb verwendet, die im Juli 2013 von einer Station in Gogabeb, Namibia (23,58 °S, 15,03 °O) gemessen wurde (Quelle: NOAA= National Oceanic and Atmospheric Administration, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/site/site.php?code=NMB>). Die dafür benötigte potentielle Temperatur und potentielle Dichte wurden mit Gibbs SeaWater Oceanographic Toolbox [McDougall, 2011] berechnet. Für die Kalkulation der Sauerstofflöslichkeit wurde die SeaMat Toolbox für MATLAB ® verwendet .

Die Sättigung SG von N_2O im Wasser ergibt sich aus dem Verhältnis der gemessenen N_2O -Konzentration zu der Gleichgewichtskonzentration (Gl. 14).

$$SG = \frac{100 \cdot N_2O_{Gemessen}}{N_2O_{Gleichgewicht}} \quad (14)$$

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Oberflächenkarten

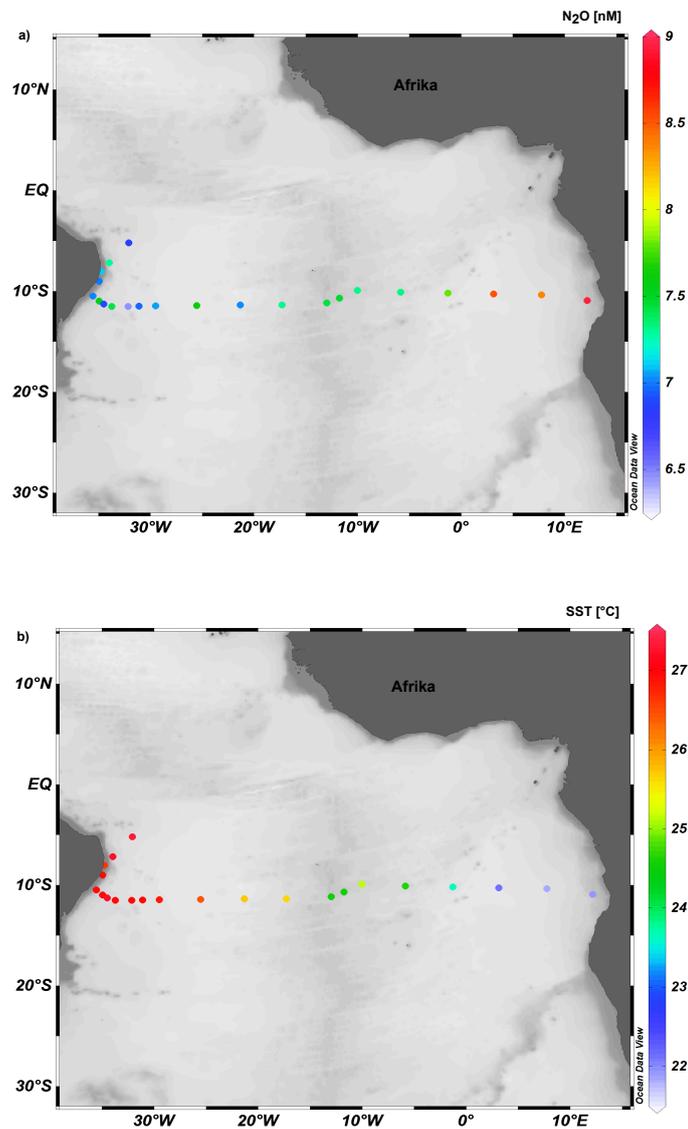


Abbildung 10: Darstellung der a) N_2O -Konzentration an der Oberfläche und b) der Oberflächentemperatur SST von M 98.

In Abb. 10 sind die Konzentrationen von N_2O und die Oberflächentemperatur der Stationen der M 98-Fahrt dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass vor der Küste Namibias die Oberflächentemperatur vergleichsweise niedrig ist, was ein Charakteristikum für Auftriebsgebiete ist. Des Weiteren wurde vor der Küste Brasiliens eine durchschnittliche Übersättigung von 101 % und vor der Küste Namibias eine durchschnittliche Übersättigung von 120 %

festgestellt. Daher kann geschlussfolgert werden, dass N_2O aus dem Auftriebsgebiet in die Atmosphäre entweicht.

4.2 Tiefenprofile

4.2.1 Tiefenprofile der M 98-Fahrt

Im folgenden werden die Tiefenprofile der Fahrt M 98 betrachtet. Zur Orientierung über die Lage der Stationen wurde eine Karte erstellt (Abb. 11). Die Farben der Stationen in Abb. 11 werden zur besseren Identifizierung der Stationen in den Tiefenprofilen übernommen.

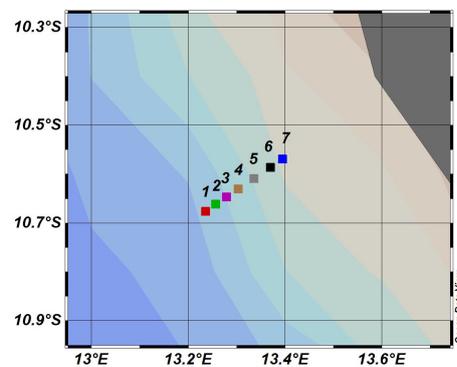


Abbildung 11: Übersicht über die Stationen der M 98-Fahrt.

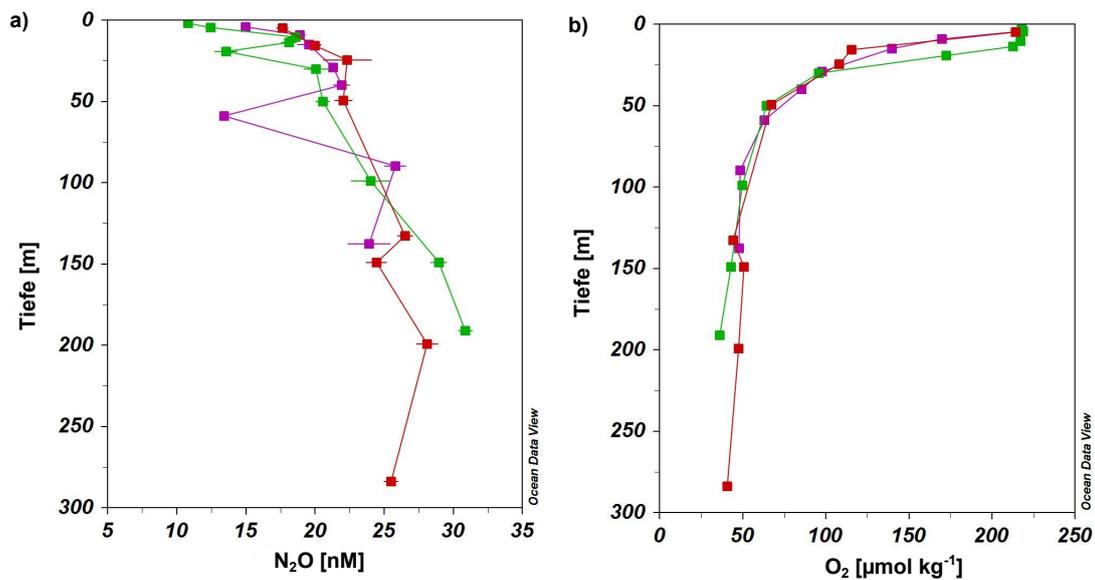


Abbildung 12: Tiefenprofile der Konzentration von a) N_2O und b) von O_2 der Stationen 1 (rot), 2 (grün) und 3 (violett) von M 98. Siehe zur Übersicht über alle Stationen dieser Fahrt Abb. 11.

Von den Stationen 1 - 3 der M 98-Fahrt zeigt Abb. 12 den Verlauf der N_2O -Konzentration und den der Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Wassertiefe. Die Sauerstoffprofile dieser Stationen verlaufen nahezu identisch. Zunächst nimmt die Sauerstoffkonzentration bis zu einer Tiefe von 50 m schnell ab. Ab 50 m fällt die Sauerstoffkonzentration weiter, jedoch deutlich langsamer, sodass die Konzentration als fast konstant angesehen werden kann. Die Profile des N_2O der selben Stationen sind nicht identisch, verlaufen jedoch sehr ähnlich. Die Konzentration von N_2O ist an der Oberfläche am niedrigsten und steigt mit der Tiefe weiter an. Die N_2O -Profile und die Sauerstoffprofile weisen also eine Antikorrelation auf. Beim Vergleich der N_2O -Profile fällt auf, dass die Profile der Stationen 2 (grün) und 3 (lila) jeweils ein ausgeprägtes Minimum der N_2O -Konzentration (bei 20 m und 59 m) zeigen, das im Profil der Station 1 (rot) nicht auftritt. Da in gleicher Tiefe die Sauerstoffkonzentration der beiden Stationen kein Maximum aufweist, obwohl dies aufgrund des antikorrelierenden Verlaufs zu erwarten wäre, handelt es sich möglicherweise bei diesen zwei Minima um Ausreißer. Die Standardabweichung bei der Station 2 (grün) beträgt 6,00 % und liegt damit deutlich über der durchschnittlichen Standardabweichung von 2,78 %. Daher könnte sich in diesem Fall der abweichende Verlauf des Profils in Fehler bei der Konservierung oder bei der Messung begründen. Bei der Station 3 (lila) beträgt die Standardabweichung für diesen Messwert jedoch nur 2,00 %. Eine fehlerhafte Messung kann hier wegen der geringen Standardabweichung ausgeschlossen werden. Vielmehr könnten dieser abweichende Messwert auf eine falsche Tiefenzuordnung zurückgeführt werden, denn bei dieser Probe war die Zuordnung zur Station nicht eindeutig. Daher werden diese Messwerte, die bei der weiteren

Auswertung der Daten und der Diskussion nicht berücksichtigt.

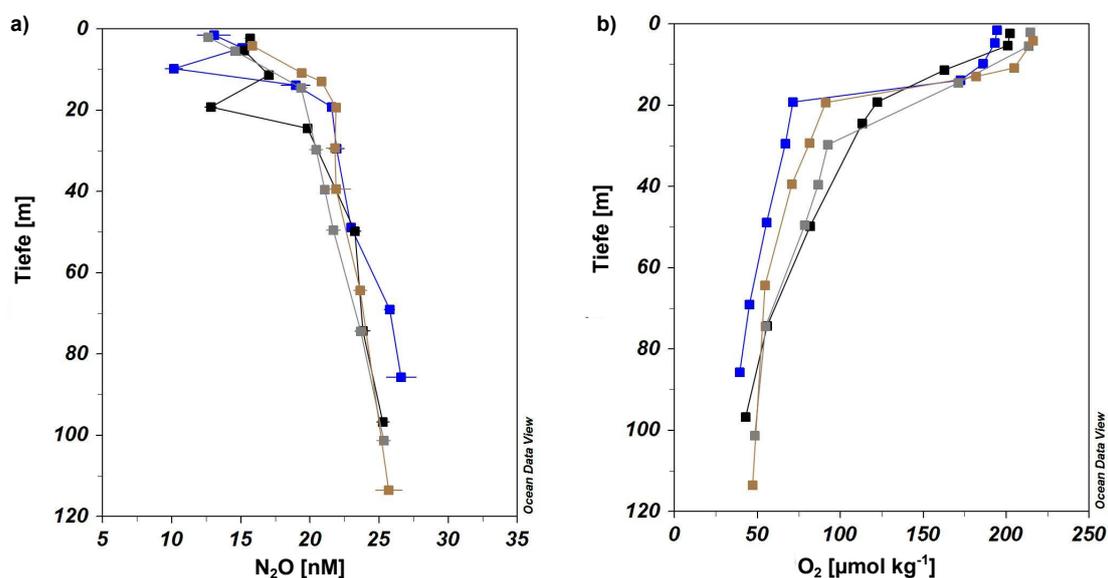


Abbildung 13: Tiefenprofile der Konzentration von a) N_2O und b) von O_2 der Stationen 4 (braun), 5 (grau), 6 (schwarz) und 7 (blau) von M 98. Siehe zur Übersicht über alle Stationen dieser Fahrt Abb. 11.

Abb. 13 zeigt für die auf dem Schelf liegenden Stationen 4 - 7 die antikorrelierende Beziehung zwischen der Sauerstoffkonzentration und der N_2O -Konzentration. Die Profile der Sauerstoffkonzentration verlaufen hier nicht identisch, sind aber sehr ähnlich und stimmen vom Verlauf her mit den Sauerstoffprofilen aus der Abb. 12 überein. Auch hier nimmt die Sauerstoffkonzentration zunächst schnell ab. Bis zu einer Tiefe von 20 m hat sich die Sauerstoffkonzentration mehr als halbiert, wie beispielsweise beim Profil 7 (blau) von 194 $\mu\text{mol/kg}$ auf 71 $\mu\text{mol/kg}$. Danach nimmt, ähnlich wie bei Abb. 12b), die Konzentration mit steigender Tiefe sehr viel langsamer weiter ab. Auch die Profile der N_2O -Konzentration unterscheiden sich nicht sehr voneinander. Wie bei der Abb. 12 nimmt die Konzentration an N_2O mit der Tiefe zu. Auch in Abb. 13a) gibt es zwei Profile, die jeweils nahe der Oberfläche ein Minimum in der N_2O -Konzentration aufweisen. Es handelt sich dabei um die Stationen 6 und 7 (schwarz und blau). Da genauso wie bei der Abb. 12 diese Minima sich nicht in dem O_2 -Profil als Maxima widerspiegeln, handelt es sich wahrscheinlich auch hier um Ausreißer, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden.

4.2.2 Tiefenprofile der M 99-Fahrt

Abb. 14 zeigt eine Übersicht über die Stationen der Fahrt M 99 und deren Positionen.

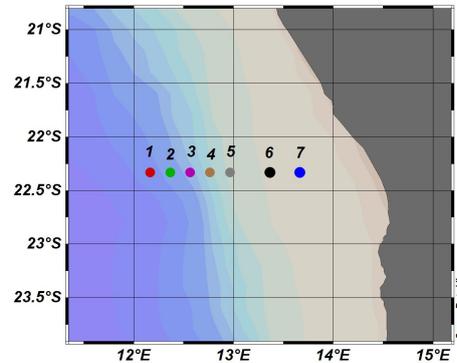


Abbildung 14: Übersicht über die Stationen der M 99-Fahrt

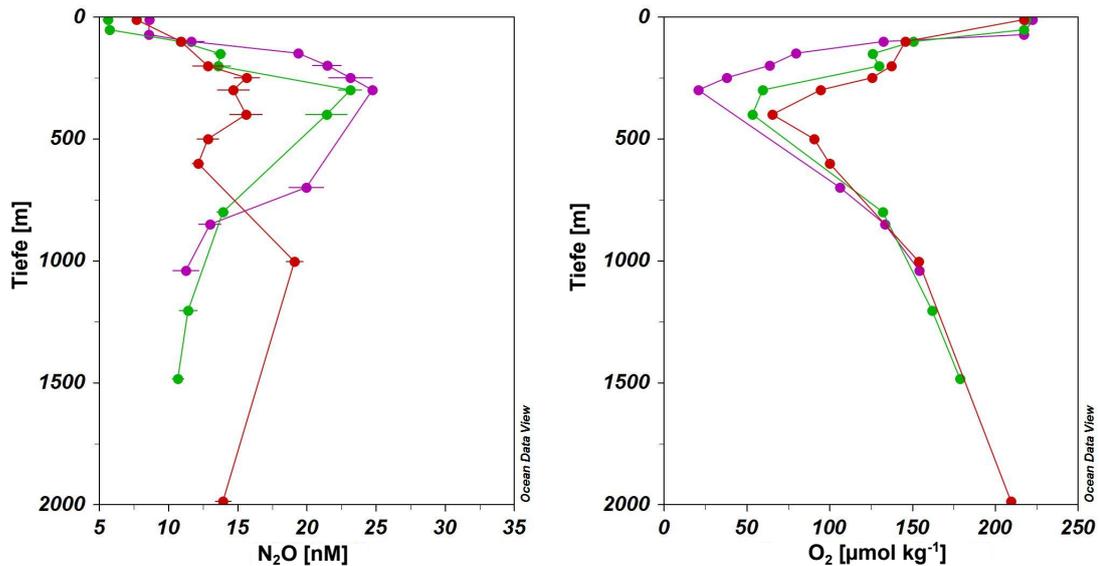


Abbildung 15: Tiefenprofile der Konzentration von a) N_2O und b) von O_2 der Stationen 1 (rot), 2 (grün) und 3 (violett) von M 99. Siehe zur Übersicht über alle Stationen dieser Fahrt Abb. 14.

Die Stationen 1 - 3 der M 99-Fahrt sind von allen sieben Stationen am weitesten von der Küste entfernt, so dass Proben bis zu einer Tiefe von 2000 m genommen werden konnten. In Abb. 15 sind die Profile der N_2O - und der O_2 -Konzentration dieser Stationen dargestellt. Die Sauerstoffprofile aller drei Stationen unterscheiden sich nicht sehr voneinander. Die Sauerstoffkonzentration ist mit ca. 200 $\mu\text{mol/kg}$ an der Oberfläche am höchsten und erreicht zwi-

schen 300 m und 400 m ein Minimum. Danach nimmt die Sauerstoffkonzentration mit steigender Tiefe wieder zu. Wie bei M 98 spiegelt sich in dem Verlauf der N_2O -Konzentration der Verlauf der O_2 -Konzentration. So ist die N_2O -Konzentration an der Oberfläche am niedrigsten und steigt zunächst mit steigender Tiefe an. Die Konzentration erreicht bei 300 m ein Maximum von 24 nM und nimmt dann bis 7 nM ab. Dies gilt allerdings nur für die Stationen 2 und 3 (grün und lila).

Das N_2O -Profil der Station 1 (rot) weicht von den anderen Profilen insofern ab, als dass das Sauerstoffprofil nicht in gleicher Weise gespiegelt wird wie bei denen von 2 und 3. Zum einen steigt die Konzentration bei Station 1 von N_2O bis 300 m an, jedoch nicht in dem gleichen Ausmaß, wie bei den Stationen 2 und 3. Die Konzentration des Maximums ist viel geringer. Zum anderen ist der Konzentrationsanstieg von N_2O von 600 m bis 1000 m auch nicht im Sauerstoffprofil ersichtlich und der Konzentrationsabfall ab 1000 m ist deutlich größer als bei den Stationen 2 und 3. Dies überrascht insofern, als dass die Sauerstoffprofile aller 3 Stationen ab 750 m praktisch identisch sind und die N_2O -Konzentration in größeren Tiefen in den meisten Ozeanregionen nur eine geringe Variabilität aufweist. Die Standardabweichung beträgt bei dieser Station im Durchschnitt 5 % und liegt damit im Rahmen der durchschnittlichen Standardabweichung der gesamten Fahrt M 99. Eine fehlerhafte Messung oder Konservierung der Probe wird daher ausgeschlossen. Es wird folglich vermutet, dass bei der Etikettierung der Proben und damit bei der Tiefenzuordnung Fehler aufgetreten sind. Aufgrund des untypischen Verlaufs des Profil der Station 1, wird es bei der weiteren Diskussion nicht berücksichtigt.

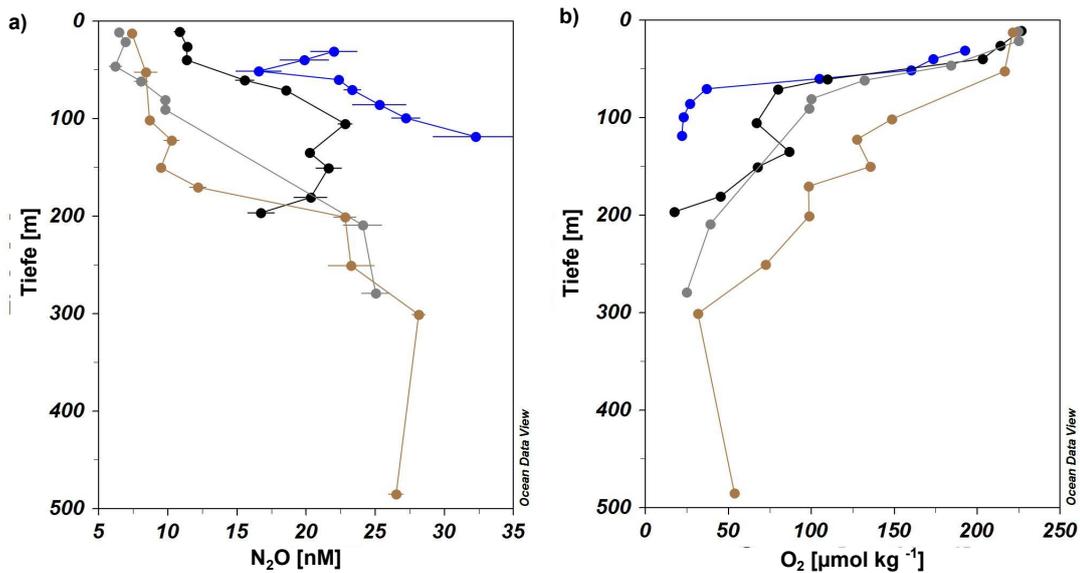


Abbildung 16: Tiefenprofile der Konzentration von a) N_2O und b) von O_2 der Stationen 4 (braun), 5 (grau), 6 (schwarz) und 7 (blau) von M 99. Siehe zur Übersicht über alle Stationen dieser Fahrt Abb. 14.

In Abb. 16 sind die Tiefenprofile der Stationen 4 bis 7 der Fahrt M 99 dargestellt. Die Profile der Stationen 4 und 5 (grau und braun) ähneln sich in ihrem Verlauf der N_2O - und der O_2 -Konzentration und man erkennt die antikorrelierende Beziehung zwischen O_2 und N_2O . Bei den Stationen 6 und 7 (schwarz und blau), die am weitesten auf dem Schelf liegen, sind Abweichungen von diesem (antikorrelierendem) Verhalten zu erkennen. Bei der Station 6 (schwarz) korrelieren beide Parameter bis 135 m. Danach nimmt sowohl die Sauerstoffkonzentration und als auch die N_2O -Konzentration ab. Dies könnte ein Indiz für einen N_2O -verbrauchenden Prozess sein. Möglicherweise wird hier die N_2O -Konzentration durch Denitrifizierung im Sediment beeinflusst, denn es konnte auch schon in Flussmündungen beobachtet werden, dass die N_2O -Produktion durch Nitrifizierung im Wasser und durch Denitrifizierung im Sediment beeinflusst wird [de Bie et al., 2002, de Wilde and de Bie, 2000]. Auch Hirota et al. [2009] haben im Nordpazifik Belege für die Abgabe von N_2O aus dem Sediment an die Wassersäule gefunden.

Das Profil 7 (blau) stammt von der Station, die den geringsten Abstand zur Küste hat. Dieses Profil teilt sich in zwei Bereiche mit nahezu linearem Verlauf. Im Bereich von 31 m bis 51 m nimmt die N_2O -Konzentration untypisch von 22 nM bis zu einem Minimum von 17 nM ab. Parallel dazu sinkt die Sauerstoffkonzentration von 193 $\mu\text{mol/kg}$ auf 160 $\mu\text{mol/kg}$. Ab 51 m Tiefe nimmt die N_2O -Konzentration dann kontinuierlich zu, bis schließlich 32 nM erreicht sind. Gleichzeitig nimmt die Sauerstoffkonzentration weiter ab. Hier zeigt sich wieder der antikorrelierende Zusammenhang. Das Tiefenprofil des Sauerstoffs spiegelt also nur zum Teil den Verlauf der N_2O -Konzentration. Da die Daten dieser Station große Fehlerbal-

ken aufweisen, muss der Verlauf der N_2O -Konzentration allerdings mit Vorsicht betrachtet werden. Eine schlüssige Erklärung für den untypischen Verlauf im oberen Bereich ist nicht leicht zu finden. Gibt es einen biologischen Prozess, der den Konzentrationsabfall erklärt? Hier bleibt nur die N_2O -verbrauchende Denitrifizierung, die aber unter den gegebenen Bedingungen ausgeschlossen werden kann, da die Abnahme in ca. 50 m Tiefe stattfindet und die Sauerstoffkonzentration in diesem Bereich zu hoch ist. Erst eine Sauerstoffkonzentration, die kleiner als 0,2 mg/L ist, begünstigt die Denitrifizierung. Die Sauerstoffkonzentration beträgt bei der Station 7 bei 51 m aber 5,27 mg/L [Knowles, 1982]. Es kann also vermutet werden, dass Transportprozesse für den ungewöhnlichen Verlauf verantwortlich sind.

Zusammenfassend lässt sich bei den Tiefenprofilen der M 98 - und der M 99 - Fahrt überwiegend eine antikorrelierende Beziehung zwischen der O_2 und der N_2O -Konzentration feststellen. Die Annahme, dass N_2O hauptsächlich durch Nitrifizierung entsteht, wird durch die Daten gestützt. Außerdem bleibt festzuhalten, dass die Profile der Stationen in Küstennähe eine größere Variabilität aufweisen und dass sich hier die antikorrelierende Beziehung zwischen N_2O und gelöstem Sauerstoff nicht immer nachweisen lässt. Man kann nur vermuten, dass durch mikrobielle Prozesse im Sediment (N_2O -Produktion oder N_2O -Abbau durch Denitrifizierung) im Sediment die Konzentration in der Wassersäule beeinflusst wird.

4.3 Vertikalschnitte

4.3.1 Vertikalschnitte der M 98-Fahrt

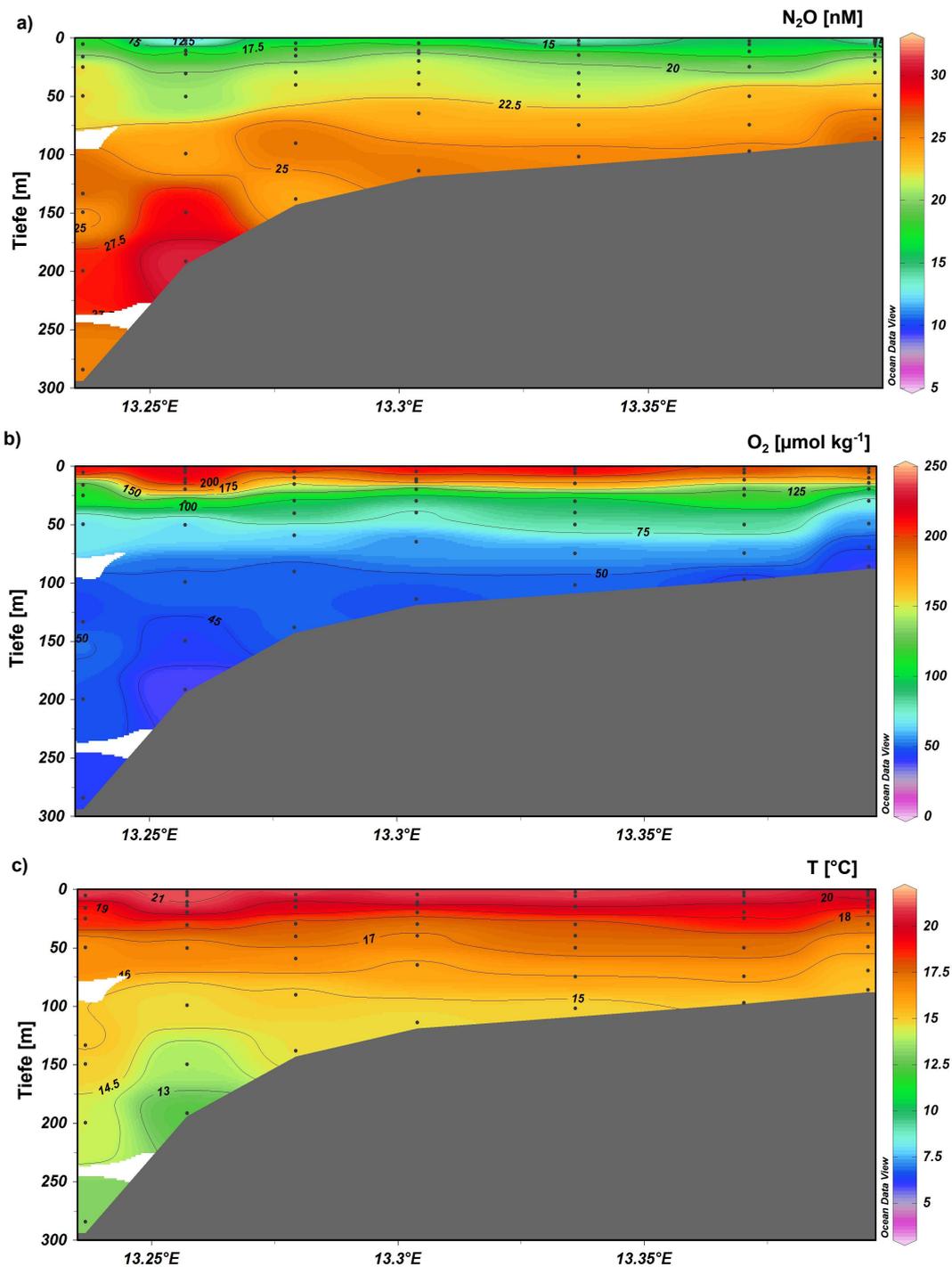


Abbildung 17: Vertikalschnitte der Fahrt M 98. Als dritte Variable wurde a) $c(N_2O)$, b) $c(O_2)$ und c) T aufgetragen.

Abb. 17 zeigt Vertikalschnitte der Fahrt M98, wobei die Konzentrationen von N_2O , die O_2 -Konzentrationen und die Temperatur farbig dargestellt sind. In den Abbildungen lassen sich gut die Schichtungen der Wassermassen erkennen. N_2O nimmt mit der Tiefe zu, wobei die Sauerstoffkonzentration abnimmt. Die Temperatur nimmt mit der Tiefe ebenfalls ab. In der Abb. 17a) bei der Station 2 ist deutlich ein Maximum von N_2O bei ca. 200 m - 250 m zu erkennen. Dieses N_2O -Maximum spiegelt sich in den anderen Vertikalschnitten als Minimum der Sauerstoffkonzentration und der Temperatur. Diese Proben wurden in dem Angola-Subsystem genommen. Der Angola-Strom fließt dort entlang der Küste und bringt sauerstoffarmes, nährstoffreiches Wasser mit sich. Da die Minima bzw. Maxima in einer Tiefe von 200-250 m liegen und der Angola-Strom eine Tiefe bis zu 250 m erreichen kann, ist es wahrscheinlich, dass diese Minima bzw. Maxima durch den Meeresstrom zustande gekommen sind.

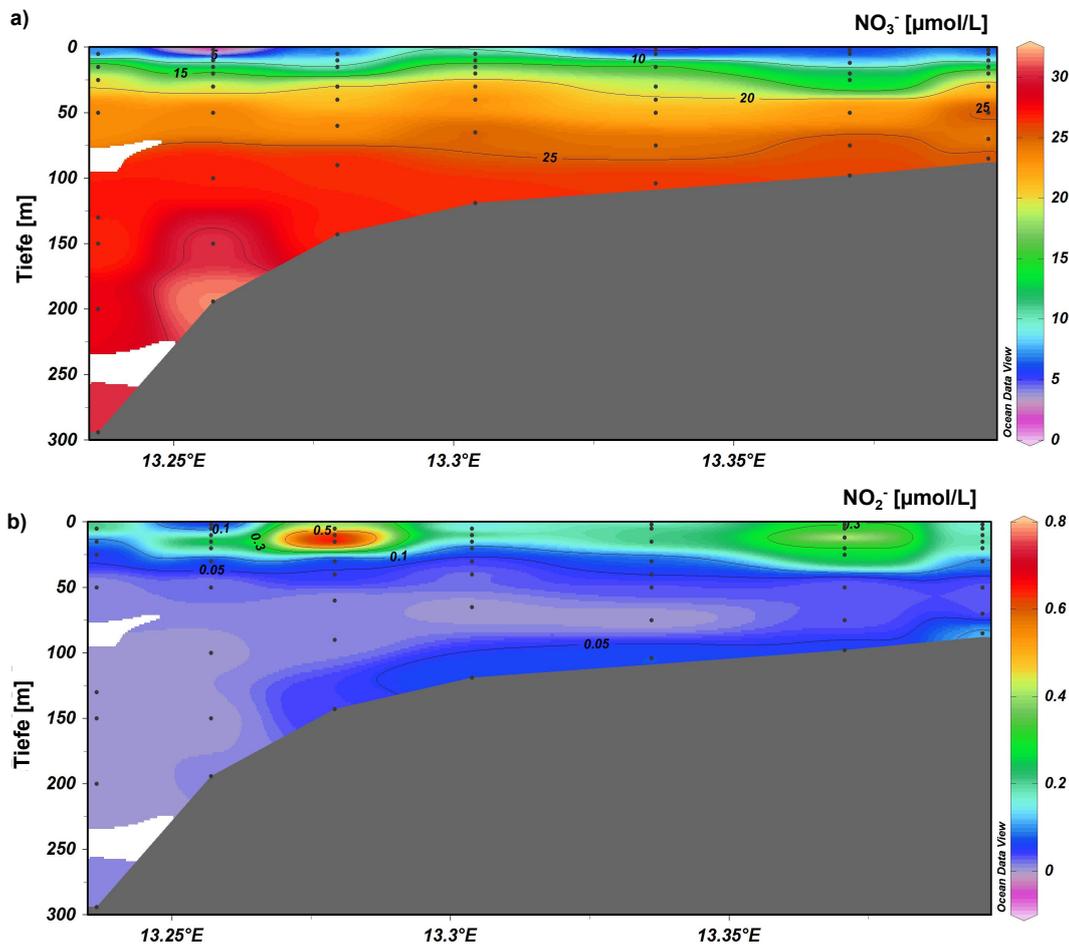


Abbildung 18: Vertikalschnitte von M 98 der Nährstoffe a) Nitrat, b) Nitrit.

Abb. 18 zeigt die Vertikalschnitte der M 98 Fahrt, wobei die Nährstoffe Nitrit und Nitrat als dritte Variable aufgetragen sind. Die Nitratkonzentration nimmt mit der Tiefe zu und es ist, wie bei dem Vertikalschnitt mit der N_2O -Konzentration, ein ausgeprägtes Maximum bei 200 m Tiefe zu erkennen. Diese Übereinstimmung der Nitrat- und N_2O -Verteilung unterstützt die zuvor getroffene Vermutung, dass N_2O hauptsächlich durch Nitrifizierung entsteht, da Nitrat das Endprodukt der Nitrifizierung ist. Der Vertikalschnitt der Nitritkonzentration zeigt, dass die Nitritkonzentration mit der Tiefe sinkt. In der Deckschicht sind zwei Maxima zu erkennen. Eine hohe Nitritkonzentration kann ein Hinweis auf eine erhöhte mikrobielle Produktion sein, da die Nitriten vergleichsweise kurzlebig sind und deshalb nicht über längere Zeiträume aufkonzentriert werden können. So wurden von Arístegui et al. [2004] Nitritmaxima in Küstenregionen in Tiefen zwischen 20 m bis 40 m gefunden, die entweder durch Nitrifizierung oder durch Reduktion von Nitrat durch Phytoplankton entstanden sind. Da die erhöhte Nitritkonzentration örtlich begrenzt auftritt, sind Transportprozesse wie Wirbelungen und Filamente eine mögliche Erklärung.

4.3.2 Vertikalschnitte der M 99 -Fahrt

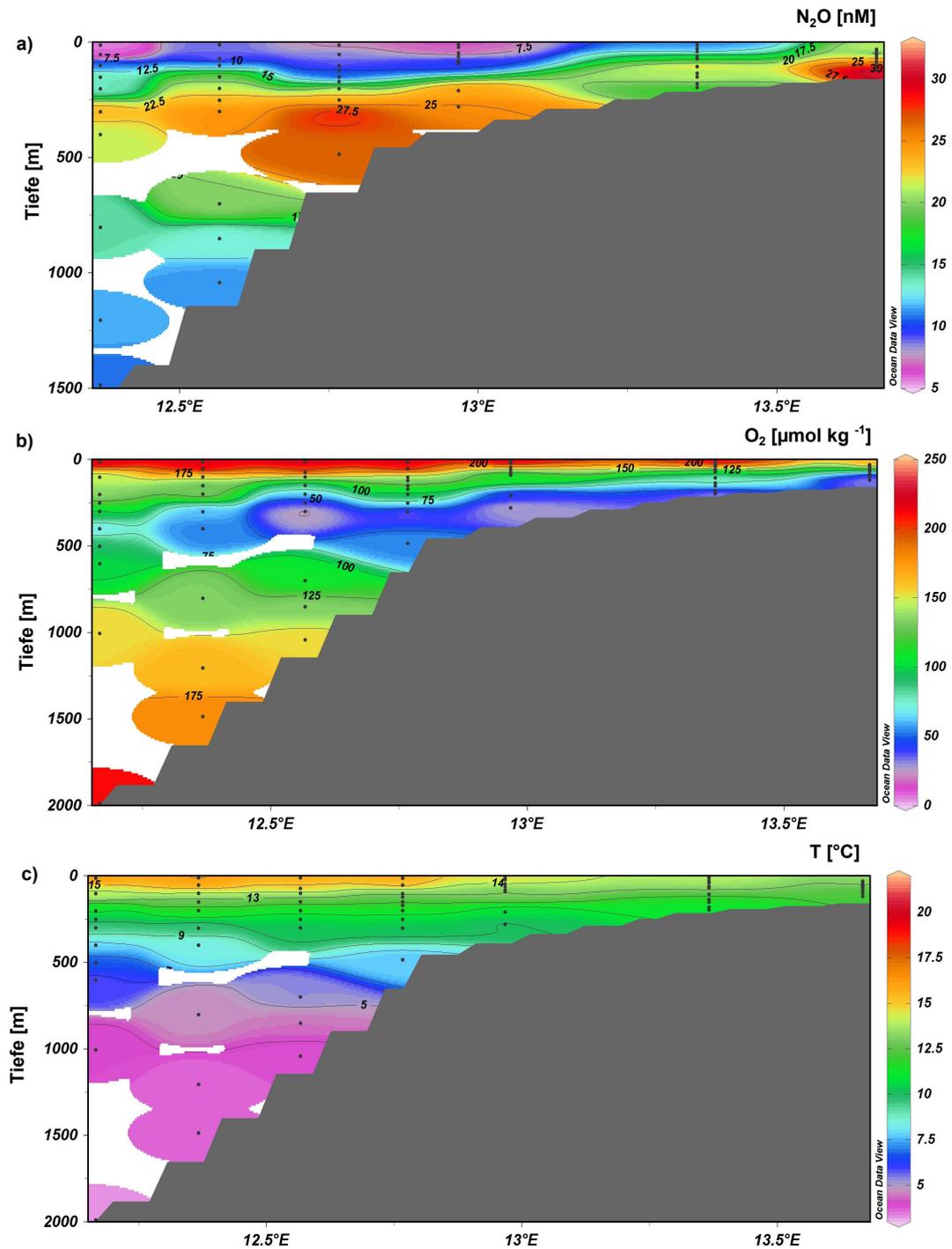


Abbildung 19: Vertikalschnitte der Fahrt M 99. Als dritte Variable wurde a) $c(N_2O)$, b) $c(O_2)$ und c) T aufgetragen. Bei a) sind die Stationen 2-7 gezeigt. Bei b) und c) die Stationen 1-7.

Abb. 19 zeigt die Vertikalschnitte der M 99-Fahrt mit den Stationen 1 bis 7. Auch hier wurde die N_2O - und die Sauerstoffkonzentration sowie die Temperatur farbig dargestellt. Hier ist zu beachten, dass der Vertikalschnitt 19a) mit der Station 2 beginnt. Die Daten für Nitrat und Nitrit liegen nicht vor. Es sind zwei N_2O -Maxima von ca. 30 nM (Station 4 in ca. 310 m Tiefe und Station 7 in ca. 130 m Tiefe) zu erkennen. Unterhalb des N_2O -Maximums der Station 4 nimmt die N_2O -Konzentration wieder ab, bleibt dann aber bis zu einer Tiefe von 600 m nahezu konstant bei ca. 25 nM. Bei der Station 7 ändert sich die N_2O -Konzentration mit zunehmender Tiefe kaum. Allerdings liegt der Meeresboden hier bereits in einer Tiefe von 150 m. Das flache Maximum der Station 7 liegt also direkt über dem Meeresboden und deutet auf eine lokale Quelle von N_2O hin. Eine Erklärung wäre, dass im Sediment denitrifizierende Bakterien N_2O bilden, welches an die darüberliegende Wassersäule abgegeben wird. Im Sauerstoffprofil lässt sich erkennen, dass die N_2O -Maxima mit einer geringeren Sauerstoffkonzentration korrespondieren, jedoch sind die Sauerstoffminima nicht immer deckungsgleich mit den N_2O -Maxima. Im Gegensatz zu M 98 ist die Antikorrelation zwischen Sauerstoff und N_2O weniger ausgeprägt. Der Vertikalschnitt der Temperatur zeigt, dass in diesem Gebiet die Temperatur des Wassers niedriger ist, als im Gebiet der M 98-Fahrt. Dies gilt auch für eine Wassertiefe, die sich mit der M 98-Fahrt vergleichen lässt. Es ist möglich, dass der Temperaturunterschied zu M 98 auf den kalten Benguelastrom zurückzuführen ist. Außerdem ist in Abb. 19c) zu erkennen, dass zur Küste hin die Thermokline einen größeren Tiefenbereich einnimmt.

4.3.3 N_2O -Verteilung in der Oberfläche

Bei der Betrachtung der Oberflächenkonzentration der M 99-Fahrt lässt sich erkennen, dass bei der Station 2 die Konzentration an N_2O mit 5,64 nM am geringsten ist. Die Konzentration steigt dann auf 8,65 nM bei der Station 3 an und bleibt relativ konstant. Ab der Station 6 steigt die Konzentration auf 10,89 nM an. Bei der Station 7, welche am nächsten zur Küste liegt, erreicht die Konzentration ein Maximum von 22,4 nM, was einer Übersättigung von 233 % entspricht. Allerdings wurde bei dieser Station aus 31 m die Proben entnommen, wogegen die Tiefe bei den anderen Stationen 11 m betrug. Daher eignet sich dieser Sättigungswert von 233 % nur bedingt zum Vergleich. Die Sättigungen der anderen Proben beträgt durchschnittlich 87 %. Trotzdem ist hier ein deutlicher Trend zu erkennen. Die Konzentration nimmt zur Küste hin zu, was ein Hinweis auf Auftrieb ist. Es wird also N_2O an die Atmosphäre abgegeben.

Bei der M 98-Fahrt ist der Sachverhalt etwas anders. Es liegt ein Maximum von 17,67 nM bei der Station 1 vor, welche am weitesten von der Küste entfernt ist. Danach sinkt die

Konzentration auf ein Minimum von 10,87 nM bei der Station 2 und schwankt dann bei den restlichen Stationen zwischen 12,69 nM und 15,85 nM. Daher ist hier das Auftriebssignal hier nicht unmittelbar zu erkennen. Da jedoch bei dieser Fahrt mehr Stationen auf dem Schelf lagen als bei der M99 Fahrt, kann der gesamte Schnitt als Auftriebssignal betrachtet werden. Dies zeigt sich auch in den Sättigungswerten, die zwischen 172, 68 % und 240, 35 % liegen. Auch hier wird N_2O an die Atmosphäre abgegeben.

In Tab. 5 sind einige Sättigungswerte aus der Literatur aufgeführt

Tabelle 5: Sättigungswerte des Oberflächenwassers aus der Literatur.

| Ort | Sättigungswert | Literatur |
|-----------------|-----------------------|--------------------------|
| Chile | bis zu 1372 % | Cornejo et al. [2007] |
| Arabisches Meer | 186 % | Naqvi and Noronha [1991] |
| Mauretanien | 250 % | Kock [2011] |

Es zeigt sich, dass die M 99-Werte geringer ausfallen als die Literaturwerte. Die Werte von M 98 stimmen aber gut mit den Werten des Auftriebsgebiet Mauretaniens überein, welches als geringe Quelle für atmosphärisches N_2O gilt [Wittke et al., 2010].

4.4 T-S-Diagramme

Um verschiedene Wassermassen identifizieren zu können werden häufig Temperatur-Salinitätsdiagramme erstellt. In Abb. 20 ist sowohl das T-S-Diagramm der Fahrt M 98 als auch der Fahrt M 99 dargestellt.

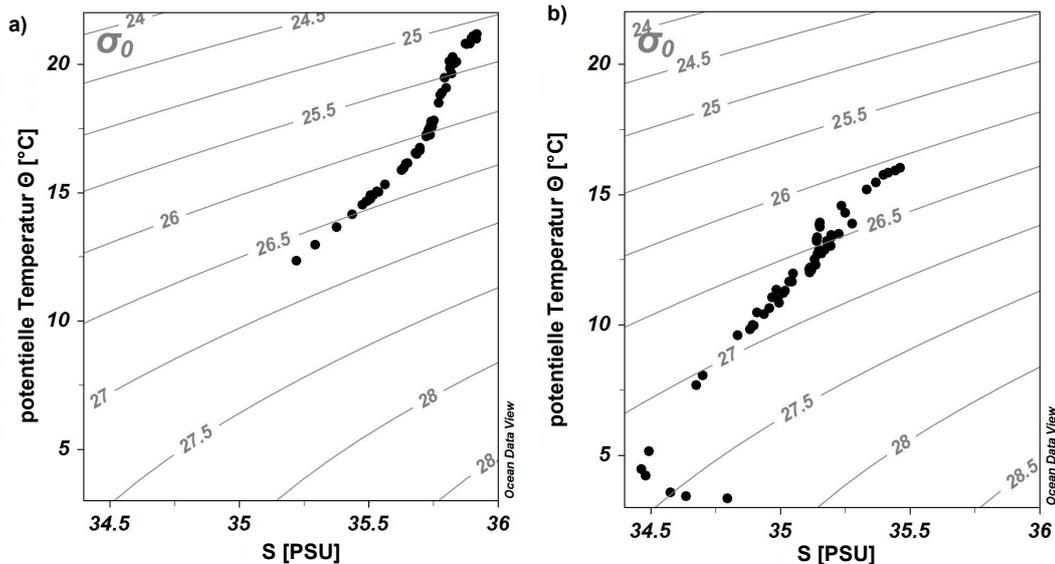


Abbildung 20: Auftragung der potentiellen Temperatur gegen die Salinität S für a) M 98 und b) M 99. Im Hintergrund ist die potentielle Dichte aufgetragen..

In Abb. 20 ist zu erkennen, dass sowohl bei der Fahrt M 99 als auch bei M 98, die Wassermassen homogen sind. Nach der Literatur wird die SACW als gerade Linie im T-S-Diagramm zwischen den Punkten [5 °C, 34,3 PSU] und [20 °C, 36 PSU]. Die ESACW wird durch den Bereich [34,4 PSU, 6 °C] bis [35,2 PSU, ca. 14 °C] definiert [Stramma and England, 1999]. In der Abb. 20a) nimmt die eingezeichnete Wassermasse einen Bereich von [12,39 °C, 35,22 PSU] bis [21,14 °C, 35,91 PSU] ein und stimmt somit mit der SACW überein. Bei M 99 (Abb. 20b) kann sowohl die SACW als auch die ESACW vorliegen. Der entsprechende Bereich geht von [8,13 °C, 34,69 PSU] bis [16,04 °C, 35,69 PSU]. Der untere Bereich erstreckt sich aber von [3,47 °C, 34,70 PSU] bis [4,54 °C, 34,36 PSU] und stimmt weder mit der ESACW noch mit der SACW überein. Er kann aber der AAIW (Antarctic Intermediate Water) zugeordnet werden. Diese ist nach der Literatur definiert durch den Bereich [2 °C, 33,80 PSU] bis [6 °C, 34,80 PSU] [Emery, 1986]

4.5 ΔN_2O -AOU-Diagramm

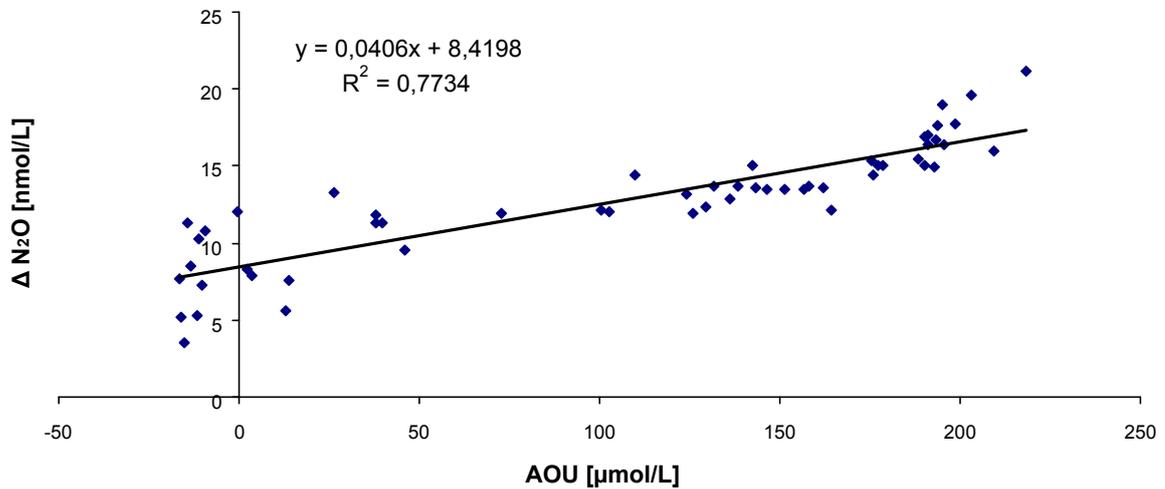


Abbildung 21: Auftragung von ΔN_2O gegen AOU von M 98.

Abb. 21 zeigt die Auftragung von ΔN_2O gegen AOU der M-98-Fahrt. Es ist eine positive Korrelation von ΔN_2O und AOU zu erkennen, was einen Hinweis auf Nitrifizierung liefert. Auffällig ist hier, dass die ΔN_2O -Werte bei niedrigen bis negativen AOU-Werten relativ hoch sind. Man würde eigentlich erwarten, dass diese Punkte um den Ursprung liegen, wenn sich die Sauerstoff- und N_2O -Konzentrationen nahezu im Gleichgewicht mit der Atmosphäre befinden. Möglicherweise kommen die niedrigen AOU-Werte dadurch zustande, dass dieser Schnitt auf dem Schelf und damit in einer geringen Wassertiefe liegt. Der AOU-Wert könnte durch Sauerstoffproduktion von Primärproduzenten beeinflusst sein. Dies würde zu niedrigeren AOU-Werten führen, während die ΔN_2O -Werte unbeeinflusst wären. In der Literatur wurde eine Steigung von ca. 0,1 nmol/µmol bei ähnlichen AOU-Bereichen einer ΔN_2O -AOU-Auftragung in verschiedenen Gebieten bestimmt (siehe Tab. 6). Die Steigung der linearen Regression der Abb. 21 beträgt 0,0406 nmol/µmol und ist daher verglichen mit den Literaturwerten etwas niedrig. Möglicherweise ist die geringe Steigung darauf zurückzuführen, dass bei dieser Fahrt viele Proben direkt über dem Schelf genommen wurden, sodass die Wassertiefe gering war.

Tabelle 6: Verschiedene Steigungen der $\Delta N_2O/AOU$ -Auftragung aus der Literatur.

| Gebiet | AOU-Bereich | Steigung [nmol/ μ mol] | Quelle |
|--------------|---------------------------|----------------------------|----------------------|
| Nordchile | $0 < AOU < 210 \mu M$ | $0,180 \pm 0,04$ | Farías et al. [2007] |
| Nordatlantik | $0 < AOU < ca. 250 \mu M$ | 0,089 | Walter et al. [2006] |
| ETNA | $0 < AOU < ca. 200 \mu M$ | $0,10 \pm 0,0016$ | Kock [2011] |
| ETSP | $0 < AOU < ca. 200 \mu M$ | $0,10 \pm 0,009$ | Kock [2011] |

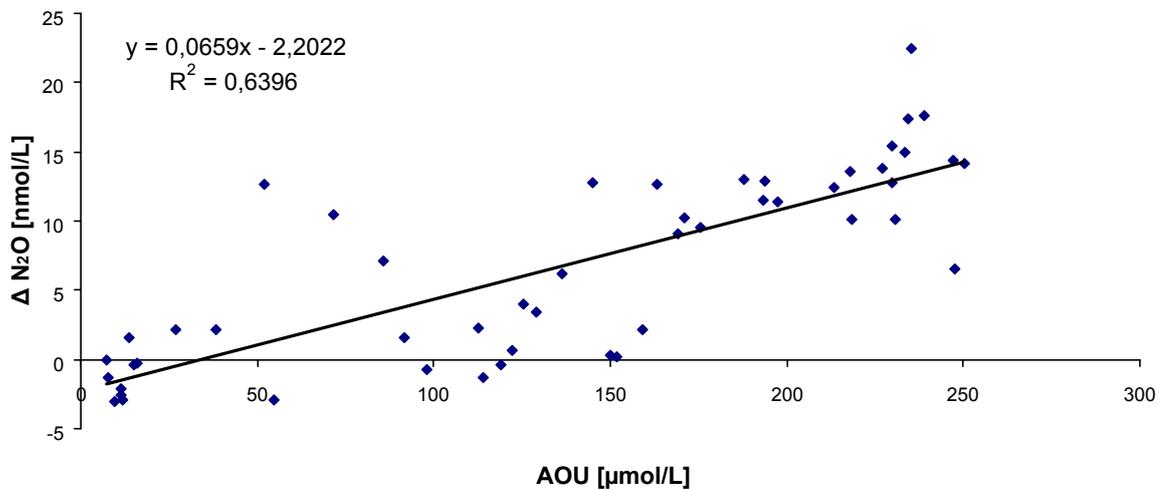


Abbildung 22: Auftragung von ΔN_2O gegen AOU von M 99.

Abb. 22 zeigt die Beziehung zwischen ΔN_2O und AOU der M-99-Fahrt. Es wurden bei dieser Auftragung von ΔN_2O gegen AOU die Werte weggelassen, die unterhalb des Sauerstoffminimums liegen, denn sie ergeben eine anderen Steigung als die Werte oberhalb des Sauerstoffminimums. Diese Werte würden Einfluss auf die lineare Regression nehmen und das Bild verfälschen, sodass diese Werte hier vernachlässigt werden.

Obwohl diese Werte bei dieser Auftragung nicht berücksichtigt wurden, streuen die verbleibenden Werte deutlich mehr als die von M 98, so dass nur ein tendenziell ähnlicher Verlauf wie in Abb. 21 zu erkennen ist. Es zeigt sich, dass einige der Streuwerte von den Stationen 6 und 7 stammen, die einen untypischen Verlauf in ihrem Tiefenprofil aufwiesen. Dies kann jedoch nicht die einzige Ursache für die Streuung der Werte sein. Es hat sich gezeigt, dass auch die Stationen 4 und 5, bei denen der Verlauf des Tiefenprofils keine abweichenden Merkmale des erwarteten Verlaufs aufweisen, für abweichende Werte bei der $\Delta N_2O/AOU$ -Auftragung verantwortlich sind. Mit Sicherheit kann gesagt werden, dass bei den Stationen 2 und 3, bei denen in größeren Tiefen gemessen wurde, weniger abweichende Messwerte auftreten, als bei Stationen, die auf dem Schelf liegen.

Des Weiteren fällt auf, dass die Werte in der Nähe des Ursprungs zu gering erscheinen. Sie entsprechen einer Sättigung von nur 87 %, was in der Wassersäule nicht zu erwarten ist und sollten daher mit Vorsicht betrachtet werden. Da die Sättigung im Oberflächenwasser von der Temperatur abhängig ist, könnte eine mögliche Ursache eine schnelle Abkühlung des Wassers sein. Dies ist allerdings unwahrscheinlich, da eine solche Abkühlung für Namibia untypisch ist. Ein Verbrauch von N_2O durch Denitrifizierung kann auch ausgeschlossen werden, da die Sauerstoffkonzentration zu hoch ist. Im Pazifik wurden von Farias et al. [2013] Untersättigungen in der Oberfläche gemessen, die durch eine bisher unbekannte N_2O -Fixierung erklärt wurden. Dieser Prozess bietet auch hier eine mögliche Erklärung.

Die lineare Regression ergibt eine Steigung von 0,0659 nmol/ μ mol und ist somit größer als die von M 98. Dennoch ist auch hier die Steigung verglichen mit den Literaturwerten relativ niedrig. Auch im Fall von M 99 kann vermutet werden, dass sich die vergleichsweise geringe Steigung wegen der geringen Wassertiefen der meisten Stationen ergibt.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerung

- Aus der Antikorrelation der N_2O - und der Sauerstoffkonzentration der Tiefenprofile und der positiven Korrelation von Nitrat mit N_2O und der gleichfalls positiven Korrelation von ΔN_2O mit AOU kann geschlussfolgert werden, dass sowohl in dem Forschungsgebiet der M 98 sowie der M 99-Fahrt die Nitrifizierung vorherrschend für die N_2O -Produktion ist.
- Die Tiefenprofile der Stationen auf dem Schelf sind variabler als die Profile der Stationen, die sich weiter von der Küste entfernt befinden. Diese Variabilität hängt womöglich mit dem Abbau oder der Produktion von N_2O durch Denitrifizierung im Sediment zusammen. Ein Austausch zwischen dem Sediment und der Wassersäule kann nicht ausgeschlossen werden. Es gibt wenige Daten über den Einfluss von Sedimentprozessen auf die N_2O -Konzentration in der Wassersäule. Daher würde es sich im Fall des Benguela-Auftriebssystem anbieten, dies durch eine Analyse von Sedimentproben zu untersuchen.
- Die Steigung der $\Delta N_2O/AOU$ -Auftragung beträgt bei M 98 0,0406 nmol/ μmol und bei M 99 0,0659 nmol/ μmol . In der Literatur beträgt die Steigung einer solchen Auftragung 0,1 nmol/ μmol . Die in dieser Arbeit bestimmten Werte sind daher vergleichsweise gering. Möglicherweise lässt sich diese Diskrepanz dadurch erklären, dass die meisten Stationen auf dem Schelf lagen.
- Bei M 99 beträgt die Sättigung des Oberflächenwassers durchschnittlich 87 %. Da die Oberflächenkonzentrationen zur Küste hin ansteigen, kann dieses Gebiet trotzdem als Auftriebsgebiet identifiziert werden. Es ist sinnvoll, diese Werte durch Messung zusätzlicher Proben zu überprüfen und mögliche Erklärungen, wie die N_2O -Fixierung zu untersuchen.
- Bei M 98 beträgt die Sättigung bis zu 240 % und liegt damit deutlich unter den Werten des Auftriebssystems von Chile (bis zu 1372 %). Sie stimmen aber gut mit den Werten von Mauretanien (250 %) überein. Da dieses Gebiet als geringe Quelle für atmosphärisches N_2O gilt, könnte vermutet werden, dass das Auftriebsgebiet vor Namibia ebenfalls maßgeblich zum globalen N_2O -Budget beiträgt. Dies lässt sich aber nicht mit Gewissheit sagen, da die Fläche des Auftriebsgebietes in eine solche Abschätzung einfließen müsste. Auch die Windverhältnisse beeinflussen, wieviel N_2O in die Atmosphäre gelangt. Daher ist es sinnvoll, weiterführend die genauen N_2O -Emissionen zu berechnen.

- Die in dieser Arbeit bestimmte Verteilung von N_2O basiert auf insgesamt 14 Messstationen. Dies ist nicht ansatzweise flächendeckend, wenn man die Größe des Auftriebsgebietes vor Namibia betrachtet. Zusätzlich hängt die Verteilung von vielen Faktoren ab, wie beispielsweise den Windverhältnissen, welche wiederum jahreszeitlich bedingt sind. Die in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnisse können lediglich eine Momentaufnahme zeigen. Für eine genauere Bestimmung der Verteilung sind daher mehr Messungen nötig, die auch über das ganze Jahr verteilt werden sollten.

Literatur

- D. L. Arévalo-Martínez, M. Beyer, M. Krumbholz, I. Piller, a. Kock, T. Steinhoff, a. Körtzinger, and H. W. Bange. A new method for continuous measurements of oceanic and atmospheric N_2O , CO and CO_2 : performance of off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) coupled to non-dispersive infrared detection (NDIR). *Ocean Science*, 9(6):1071–1087, December 2013. ISSN 1812-0792. doi: 10.5194/os-9-1071-2013. URL <http://www.ocean-sci.net/9/1071/2013/>.
- Javier Arístegui, Eric D. Barton, Paul Tett, María F. Montero, Mercedes García-Muñoz, Gotzon Basterretxea, Anne-Sophie Cussatlegras, Alicia Ojeda, and Demetrio de Armas. Variability in plankton community structure, metabolism, and vertical carbon fluxes along an upwelling filament (Cape Juby, NW Africa). *Progress in Oceanography*, 62(2-4):95–113, August 2004. ISSN 00796611. doi: 10.1016/j.pocean.2004.07.004.
- H. w. Bange. Gaseous Nitrogen Compounds (NO , N_2O , N_2 , NH_3) in the Ocean. In D.A. Bronk, M. R. Mullholland, and E. J. Carpenter, editors, *Nitrogen in the Marine Environment*, pages 55–71. Elsevier, 2 edition, 2008.
- H. W. Bange, A. Freing, A. Kock, and K. Loescher. Marine Pathways of N_2O . In K. Smith, editor, *Nitrous oxide and Climate Change*, pages 36–60. Earthscan, 2010. ISBN 978-1-84407-757-1.
- Donald E Canfield, Alexander N Glazer, and Paul G Falkowski. The evolution and future of Earth’s nitrogen cycle. *Science (New York, N.Y.)*, 330(6001):192–6, October 2010. ISSN 1095-9203. doi: 10.1126/science.1186120.
- Francisco P. Chavez and Monique Messié. A comparison of Eastern Boundary Upwelling Ecosystems. *Progress in Oceanography*, 83(1-4):80–96, December 2009. ISSN 00796611. doi: 10.1016/j.pocean.2009.07.032.
- P. Ciais, C. Sabine, G. Bala, L. Bopp, V. Brovkin, J. Canadell, A. Chhabra, R. DeFries, J. Galloway, M. Heimann, C. Jones, C. Le Quéré, R.B. Myneni, S. Piao, and P. Thornton. Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In T.F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, and P.M. Midgley, editors, *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, USA, 2013.

- Yuval Cohen and Louis I. Gordon. Nitrous oxide production in the Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 84(C1):347, 1979. ISSN 0148-0227. doi: 10.1029/JC084iC01p00347.
- M. Cornejo, L. Farias, and M. Gallegos. Seasonal cycle of N₂O vertical distribution and air-sea fluxes over the continental shelf waters off central Chile. In *Progress in Oceanography*, 75, pages 383–395. Elsevier, 2007. URL <http://books.google.com/books?hl=de&lr=&id=BfnKE98pTXMC&pgis=1>.
- Mjm de Bie, Jj Middelburg, M Starink, and Hj Laanbroek. Factors controlling nitrous oxide at the microbial community and estuarine scale. *Marine Ecology Progress Series*, 240: 1–9, 2002. ISSN 0171-8630. doi: 10.3354/meps240001.
- Hein P.J de Wilde and Monique J.M de Bie. Nitrous oxide in the Schelde estuary: production by nitrification and emission to the atmosphere. *Marine Chemistry*, 69(3-4):203–216, April 2000. ISSN 03044203. doi: 10.1016/S0304-4203(99)00106-1.
- Meincke J. Emery, W.J. Global water masses: summary and review. In *Oceanologica Acta*, 9, pages 384–391. Gautiers-Villars, 1986.
- L. Farias, J. Faundez, C. Fernandez, M. Cornejo, S. Sanhueza, and C. Carrasco. Biological N₂O Fixation in the Eastern South Pacific Ocean and the Marine Cyanobacterial Cultures. In *Plos one*, 8, pages 2–12. 2013.
- Laura Farías, Aurélien Paulmier, and Mauricio Gallegos. Nitrous oxide and N-nutrient cycling in the oxygen minimum zone off northern Chile. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 54(2):164–180, February 2007. ISSN 09670637. doi: 10.1016/j.dsr.2006.11.003.
- S. J. Ferguson. Denitrification and its control. In *Antonie van Leeuwenhoek*, pages 89–110. Kluwer Academic Publishers, 1994.
- Piers Forster, Venkatachalam Ramaswamy, Paulo Artaxo, Terje Berntsen, Richard Betts, David W. Fahey, James Haywood, Judith Lean, David C. Lowe, Gunnar Myhre, John Nganga, Ronald Prinn, Graciela Raga, Michael Schulz, Rob van Dorland, Greg Bodeker, Oliver Boucher, W.D. Collins, T.J. Conway, E. Dlugokencky, J.W. Elkins, D. Etheridge, P. Foukal, P. Fraser, Marvyn Geller, F. Joos, C.D. Keeling, Stefan Kinne, K. Lassey, Ulrike Lohmann, A.C. Manning, S. Montzka, D. Oram, K. O’Shaughnessy, S. Piper, G.-K. Plattner, Michael Ponater, N. Ramankutty, G. Reid, David Rind, Karen Rosenlof, Robert Sausen, D. Schwarzkopf, S.K. Solanki, Garry Stenchikov, Nicola Stuber, T. Takemura, Christiane Textor, R. Wang, R. Weiss, and T. Whorf. Changes in Atmospheric Constituents and in

- Radiative Forcing. In S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyty, M. Tignor, and H. L. Miller, editors, *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the 4th Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, USA, October 2007. URL <http://elib.dlr.de/51416/>.
- C.A. Francis, J. M. Beman, and M. MM Kuypers. New processes and players in the nitrogen cycle: the microbial ecology of anaerobic an archaeal ammonia oxidation. In *The ISME Journal*, 1, pages 19–27. Elsevier, 2007.
- Christopher a Francis, Kathryn J Roberts, J Michael Beman, Alyson E Santoro, and Brian B Oakley. Ubiquity and diversity of ammonia-oxidizing archaea in water columns and sediments of the ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(41):14683–8, October 2005. ISSN 0027-8424. doi: 10.1073/pnas.0506625102.
- A. Freing. *Production and Emissions of oceanic Nitrous oxide*. PhD thesis, 2009.
- E. Gutknecht, I. Dadou, B. Le Vu, G. Cambon, J. Sudre, V. Garçon, E. Machu, T. Rixen, A. Kock, A. Flohr, A. Paulmier, and G. Lavik. Coupled physical/biogeochemical modeling including O₂-dependent processes in the Eastern Boundary Upwelling Systems: application in the Benguela. *Biogeosciences*, 10(6):3559–3591, June 2013a. ISSN 1726-4189. doi: 10.5194/bg-10-3559-2013.
- E. Gutknecht, I. Dadou, P. Marchesiello, G. Cambon, B. Le Vu, J. Sudre, V. Garçon, E. Machu, T. Rixen, A. Kock, A. Flohr, A. Paulmier, and G. Lavik. Nitrogen transfers off Walvis Bay: a 3-D coupled physical/biogeochemical modeling approach in the Namibian upwelling system. *Biogeosciences*, 10(6):4117–4135, June 2013b. ISSN 1726-4189. doi: 10.5194/bg-10-4117-2013.
- H. Hachenberg and K. Beringer. Die Headspace-Gaschromatographie als Analyse- und Messmethode. pages 1–9. Vieweg Verlag, Braunschweig, 1996.
- N.J. Hardman-Mountford, A.J. Richardson, J.J. Agenbag, E. Hagen, L. Nykjaer, F.a. Shillington, and C. Villacastin. Ocean climate of the South East Atlantic observed from satellite data and wind models. *Progress in Oceanography*, 59(2-3):181–221, October 2003. ISSN 00796611. doi: 10.1016/j.pocean.2003.10.001.
- A. Hirota, A. Ijiri, D. D. Komatsu, F. Nakagawa, and U. Tsunogai. Enrichment of nitrous oxide in the water columns in the area of the Bering and Chukchi Seas. In *Marine Chemistry*, 116, pages 47–53. Elsevier, 2009.

- A.F. Hollemann and E. Wiberg. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. page 645 and 690. Walter de Gruyter, Berlin, 1995.
- L. Hutchings, C.D. van der Lingen, L.J. Shannon, R.J.M. Crawford, H.M.S. Verheye, C.H. Bartholomae, A.K. van der Plas, D. Louw, A. Kreiner, M. Ostrowski, Q. Fidel, R.G. Barlow, T. Lamont, J. Coetzee, F. Shillington, J. Veitch, J.C. Currie, and P.M.S. Monteiro. The Benguela Current: An ecosystem of four components. *Progress in Oceanography*, 83 (1-4):15–32, December 2009. ISSN 00796611. doi: 10.1016/j.pocean.2009.07.046.
- Tim Kalvelage, Marlene M Jensen, Sergio Contreras, Niels Peter Revsbech, Phyllis Lam, Marcel Günter, Julie LaRoche, Gaute Lavik, and Marcel M M Kuypers. Oxygen sensitivity of anammox and coupled N-cycle processes in oxygen minimum zones. *PloS one*, 6(12): e29299, January 2011. ISSN 1932-6203. doi: 10.1371/journal.pone.0029299.
- R. Knowles. Denitrification. In *Microbiological Reviews*, 46, pages 43–70. 1982.
- A. Kock. *Nitrous oxide and hydroxylamine in the eastern Nord Atlantic and Pacific Ocean*. PhD thesis, 2011.
- B. Kolb. Gaschromatographie in Bildern. pages 1–11 and 195–197. Wiley VCH, Berlin, 2003.
- Raphael Kudela, Grant Pitcher, Trevor Probyn, Francisco Figueiras, Teresa Moita, and Vera Trainer. Harmful Algal Blooms in Coastal Upwelling Systems. *Oceanography*, 18(2): 184–197, June 2005. ISSN 10428275. doi: 10.5670/oceanog.2005.53.
- J.Gijs Kuenen and Lesley a. Robertson. Combined nitrification-denitrification processes. *FEMS Microbiology Reviews*, 15(2-3):109–117, October 1994. ISSN 01686445. doi: 10.1111/j.1574-6976.1994.tb00129.x.
- Marcel M M Kuypers, Gaute Lavik, Dagmar Woebken, Markus Schmid, Bernhard M Fuchs, Rudolf Amann, Bo Barker Jø rgensen, and Mike S M Jetten. Massive nitrogen loss from the Benguela upwelling system through anaerobic ammonium oxidation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(18):6478–83, May 2005. ISSN 0027-8424. doi: 10.1073/pnas.0502088102.
- Z. Lachkar and N. Gruber. A comparative study of biological production in eastern boundary upwelling systems using an artificial neural network. *Biogeosciences*, 9:293–308, 2012. ISSN 17264170. doi: 10.5194/bg-9-293-2012.
- C. R. Löscher, A. Kock, M. Könneke, J. LaRoche, H. W. Bange, and R. a. Schmitz. Production of oceanic nitrous oxide by ammonia-oxidizing archaea. *Biogeosciences*, 9(7): 2419–2429, July 2012. ISSN 1726-4189. doi: 10.5194/bg-9-2419-2012.

- Barker P. M. McDougall, T.J. Getting started with TEOS-10 and the Gibbs Seawater (GSW) Oceanographic Toolbox. page 28. 2011. URL <http://www.teos-10.org/software.htm>.
- V. Mohrholz, C.H. Bartholomae, A.K. van der Plas, and H.U. Lass. The seasonal variability of the northern Benguela undercurrent and its relation to the oxygen budget on the shelf. *Continental Shelf Research*, 28(3):424–441, February 2008. ISSN 02784343. doi: 10.1016/j.csr.2007.10.001.
- S a Montzka, E J Dlugokencky, and J H Butler. Non-CO2 greenhouse gases and climate change. *Nature*, 476(7358):43–50, August 2011. ISSN 1476-4687. doi: 10.1038/nature10322.
- S. W. A. Naqvi and R. J. Noronha. Nitrous oxide in the Arabian Sea. In *Deep-Sea Research*, 38, pages 871–890. Pergamon Press, 1991.
- S. W. a. Naqvi, H. W. Bange, L. Farías, P. M. S. Monteiro, M. I. Scranton, and J. Zhang. Marine hypoxia/anoxia as a source of CH₄ and N₂O. *Biogeosciences*, 7(7):2159–2190, July 2010. ISSN 1726-4189. doi: 10.5194/bg-7-2159-2010.
- C. D. Nevison, R. F. Weiss, and D.J. Erickson III. Global oceanic emissions of nitrous oxide. In *Journal of Geophysical Research* 100, pages 15,809–15,820. 1995.
- Cynthia D. Nevison, Timothy J. Lueker, and Ray F. Weiss. Quantifying the nitrous oxide source from coastal upwelling. *Global Biogeochemical Cycles*, 18(1):n/a–n/a, March 2004. ISSN 08866236. doi: 10.1029/2003GB002110.
- A. Paulmier, D. Ruiz-Pino, V. Garçon, and L. Farías. Maintaining of the Eastern South Pacific Oxygen Minimum Zone (OMZ) off Chile. *Geophysical Research Letters*, 33, 2006. ISSN 00948276. doi: 10.1029/2006GL026801.
- M. Pihlatie, P. Ambus, J. Rinne, K. Pilegaard, and T. Vesale. Plant-mediated nitrous oxide emissions from beech (*Fagus sylvatica*) leaves. In *Photomorphogenesis in plants*, pages 93–98. New Phytologist, 168, 2005.
- O. Plefka. *1,3-Dipolare Cycloaddition von N₂O an hochreaktive Mehrfachbindungen*. PhD thesis, 2011.
- a R Ravishankara, John S Daniel, and Robert W Portmann. Nitrous oxide (N₂O): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. *Science (New York, N.Y.)*, 326 (5949):123–5, October 2009. ISSN 1095-9203. doi: 10.1126/science.1176985.

- T. S. Rhee, a. J. Kettle, and M. O. Andreae. Methane and nitrous oxide emissions from the ocean: A reassessment using basin-wide observations in the Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, 114(D12):D12304, June 2009. ISSN 0148-0227. doi: 10.1029/2008JD011662.
- J. Schmidt-Sinns. *Rezente benthische Foraminiferen im Bereich des Benguelastroms, Suedwestafrika-Verbreitungsmuster und ihre steuernden Faktoren*. PhD thesis, 2008.
- S. Seitzinger, C. Kroeze, and R. V. Styles. Global distribution of N₂O emissions from aquatic systems: natural emissions and anthropogenic effects. In *Chemosphere-Global Change Science*, pages 267–279. Pergamon, 2000.
- D R Smart and a J Bloom. Wheat leaves emit nitrous oxide during nitrate assimilation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 98(14): 7875–8, July 2001. ISSN 0027-8424. doi: 10.1073/pnas.131572798.
- L. Stramma and M. England. On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean. In *Journal of geophysical Research*, 104, pages 20,863–29,883. American Geophysical Union, 1999.
- Alfi Syakila and Carolien Kroeze. The global nitrous oxide budget revisited. *Greenhouse Gas Measurement and Management*, 1(1):17–26, February 2011. ISSN 20430779. doi: 10.3763/ghgmm.2010.0007.
- S. Walter, U. Breitenbach, H. W. Bange, G. Nausch, and D. W. R. Wallace. Distribution of N₂O in the Baltic Sea during transition from anoxic to oxic conditions. *Biogeosciences*, 3 (4):557–570, November 2006. ISSN 1726-4189. doi: 10.5194/bg-3-557-2006.
- Franziska Wittke, Annette Kock, and Hermann W. Bange. Nitrous oxide emissions from the upwelling area off Mauritania (NW Africa). *Geophysical Research Letters*, 37(12): n/a–n/a, June 2010. ISSN 00948276. doi: 10.1029/2010GL042442.
- N. Wrage, G. L. Velthof, M. L. van Beusichem, and O. Oennema. Role of Nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. In *Soil Biology and Biochemistry* 33, pages 1723–1732. Elsevier, 2001.
- Jia Yan, Suzanne C M Haaijer, Huub J M Op den Camp, Laura van Niftrik, David a Stahl, Martin Könneke, Darci Rush, Jaap S Sinninghe Damsté, Yong Y Hu, and Mike S M Jetten. Mimicking the oxygen minimum zones: stimulating interaction of aerobic archaeal and anaerobic bacterial ammonia oxidizers in a laboratory-scale model system. *Environmental microbiology*, 14(12):3146–58, December 2012. ISSN 1462-2920. doi: 10.1111/j.1462-2920.2012.02894.x.

Tadashi Yoshinari. Nitrous oxide in the sea. *Marine Chemistry*, 4(2):189–202, June 1976.
ISSN 03044203. doi: 10.1016/0304-4203(76)90007-4.

6 Anhang

| Fahrt | CTD Profil | Niskin | Tiefe [m] | Längengrad[°N] | Breitengrad [°O] | Jahr | Monat | Tag | N ₂ O[mM] | Standardabweichung | Δ N ₂ O [mM] |
|-------|------------|--------|-----------|----------------|------------------|------|-------|-----|----------------------|--------------------|-------------------------|
| M98 | 39 | 1 | 85,8 | -10,56972 | 13,39542 | 2013 | 7 | 22 | 26,63568659 | 1,065775374 | 17,73757794 |
| M98 | 39 | 2 | 69,2 | -10,56972 | 13,39542 | 2013 | 7 | 22 | 25,80059535 | 0,365880126 | 16,98236797 |
| M98 | 39 | 3 | 49 | -10,56972 | 13,39542 | 2013 | 7 | 22 | 23,03066399 | 0,34451077 | 14,44613176 |
| M98 | 39 | 4 | 29,6 | -10,56972 | 13,39542 | 2013 | 7 | 22 | 21,96276981 | 0,537527364 | 13,68752282 |
| M98 | 39 | 5 | 19,4 | -10,56972 | 13,39542 | 2013 | 7 | 22 | 21,60766114 | x | 13,43905141 |
| M98 | 39 | 6 | 14 | -10,56972 | 13,39542 | 2013 | 7 | 22 | 18,9900433 | 1,013918092 | 11,3189294 |
| M98 | 39 | 7 | 9,9 | -10,56972 | 13,39542 | 2013 | 7 | 22 | 10,20526012 | 0,620347836 | 2,649699591 |
| M98 | 39 | 8 | 4,8 | -10,56972 | 13,39542 | 2013 | 7 | 22 | 15,13549838 | 0,298858658 | 7,612329938 |
| M98 | 39 | 9 | 1,6 | -10,56972 | 13,39542 | 2013 | 7 | 22 | 13,08938523 | 1,173820316 | 5,56954903 |
| M98 | 40 | 1 | 191,4 | -10,66198 | 13,25714 | 2013 | 7 | 22 | 30,90796743 | 0,487939515 | 21,15174017 |
| M98 | 40 | 2 | 149,4 | -10,66198 | 13,25714 | 2013 | 7 | 22 | 28,98307469 | 0,557784275 | 19,65646155 |
| M98 | 40 | 3 | 99,1 | -10,66198 | 13,25714 | 2013 | 7 | 22 | 24,06074378 | 1,383429631 | 15,04962493 |
| M98 | 40 | 4 | 50,2 | -10,66198 | 13,25714 | 2013 | 7 | 22 | 20,58717719 | 0,495330298 | 12,14699832 |
| M98 | 40 | 5 | 30,4 | -10,66198 | 13,25714 | 2013 | 7 | 22 | 20,10446749 | 0,87342119 | 11,97853644 |
| M98 | 40 | 6 | 19,6 | -10,66198 | 13,25714 | 2013 | 7 | 22 | 13,59613101 | 0,803271872 | 6,021006159 |
| M98 | 40 | 7 | 13,9 | -10,66198 | 13,25714 | 2013 | 7 | 22 | 18,14897841 | 0,52512334 | 10,80275352 |
| M98 | 40 | 8 | 10,6 | -10,66198 | 13,25714 | 2013 | 7 | 22 | 18,61472425 | 0,549086606 | 11,2951327 |
| M98 | 40 | 9 | 4,9 | -10,66198 | 13,25714 | 2013 | 7 | 22 | 12,4616315 | 0,173681761 | 5,143949832 |
| M98 | 40 | 10 | 2,2 | -10,66198 | 13,25714 | 2013 | 7 | 22 | 10,86500254 | 0,218773142 | 3,546168438 |
| M98 | 41 | 1 | 96,9 | -10,58654 | 13,37024 | 2013 | 7 | 22 | 25,3211089 | 0,440612234 | 16,38128566 |
| M98 | 41 | 2 | 74,4 | -10,58654 | 13,37024 | 2013 | 7 | 22 | 23,88259671 | 0,501913378 | 15,30441587 |
| M98 | 41 | 3 | 49,9 | -10,58654 | 13,37024 | 2013 | 7 | 22 | 23,29704605 | 0,412437494 | 15,03964651 |
| M98 | 41 | 4 | 24,6 | -10,58654 | 13,37024 | 2013 | 7 | 22 | 19,85749843 | 0,238559857 | 12,00173862 |
| M98 | 41 | 5 | 19,3 | -10,58654 | 13,37024 | 2013 | 7 | 22 | 12,85494367 | 0,409705453 | 5,048544227 |
| M98 | 41 | 6 | 11,5 | -10,58654 | 13,37024 | 2013 | 7 | 22 | 17,08464344 | 0,147387366 | 9,50761939 |
| M98 | 41 | 7 | 5,5 | -10,58654 | 13,37024 | 2013 | 7 | 22 | 15,27642682 | 0,295382241 | 7,874679807 |
| M98 | 41 | 8 | 2,4 | -10,58654 | 13,37024 | 2013 | 7 | 22 | 15,69244135 | 0,341898054 | 8,293756725 |
| M98 | 42 | 1 | 101,5 | -10,60934 | 13,33602 | 2013 | 7 | 22 | 25,36359662 | 0,476181549 | 16,37892492 |
| M98 | 42 | 2 | 74,5 | -10,60934 | 13,33602 | 2013 | 7 | 22 | 23,71059665 | 0,411726437 | 15,08112489 |
| M98 | 42 | 3 | 49,7 | -10,60934 | 13,33602 | 2013 | 7 | 22 | 21,73498841 | 0,497482044 | 13,44476096 |

| Fahrt | CTD Profil | Niskin | Tiefe [m] | Längengrad[°N] | Breitengrad [°O] | Jahr | Monat | Tag | N ₂ O[mM] | Standardabweichung | Δ N ₂ O |
|-------|------------|--------|-----------|----------------|------------------|------|-------|-----|----------------------|--------------------|--------------------|
| M98 | 42 | 4 | 39,7 | -10,60934 | 13,33602 | 2013 | 7 | 22 | 21,09160484 | 0,241595392 | 12,89898634 |
| M98 | 42 | 5 | 29,8 | -10,60934 | 13,33602 | 2013 | 7 | 22 | 20,48998991 | 0,454378271 | 12,34895028 |
| M98 | 42 | 6 | 14,6 | -10,60934 | 13,33602 | 2013 | 7 | 22 | 19,39921944 | 0,41177341 | 11,81168708 |
| M98 | 42 | 7 | 5,6 | -10,60934 | 13,33602 | 2013 | 7 | 22 | 14,61401755 | 0,207395632 | 7,265583247 |
| M98 | 42 | 8 | 2,2 | -10,60934 | 13,33602 | 2013 | 7 | 22 | 12,68876107 | 0,367320557 | 5,340878035 |
| M98 | 43 | 1 | 113,6 | -10,6309 | 13,30392 | 2013 | 7 | 22 | 25,7497365 | 0,958399807 | 16,73235868 |
| M98 | 43 | 2 | 64,5 | -10,6309 | 13,30392 | 2013 | 7 | 22 | 23,67664678 | 0,451883253 | 15,0181949 |
| M98 | 43 | 3 | 39,6 | -10,6309 | 13,30392 | 2013 | 7 | 22 | 21,90575836 | 1,074109141 | 13,49652712 |
| M98 | 43 | 4 | 29,5 | -10,6309 | 13,30392 | 2013 | 7 | 22 | 21,85347145 | 0,628219831 | 13,57879584 |
| M98 | 43 | 5 | 19,5 | -10,6309 | 13,30392 | 2013 | 7 | 22 | 21,93246349 | 0,146087699 | 13,74244798 |
| M98 | 43 | 6 | 13,1 | -10,6309 | 13,30392 | 2013 | 7 | 22 | 20,87403428 | 0,313896517 | 13,31071416 |
| M98 | 43 | 7 | 10,9 | -10,6309 | 13,30392 | 2013 | 7 | 22 | 19,42462009 | 0,328831656 | 12,02770577 |
| M98 | 43 | 8 | 4,3 | -10,6309 | 13,30392 | 2013 | 7 | 22 | 15,84761474 | 0,223102389 | 8,51829889 |
| M98 | 44 | 1 | 137,8 | -10,64734 | 13,27926 | 2013 | 7 | 22 | 23,95117554 | 1,517411613 | 14,8953767 |
| M98 | 44 | 2 | 90 | -10,64734 | 13,27926 | 2013 | 7 | 22 | 25,82935195 | 0,743517175 | 16,88424044 |
| M98 | 44 | 3 | 59,1 | -10,64734 | 13,27926 | 2013 | 7 | 22 | 13,45137679 | 0,268620581 | 4,972494617 |
| M98 | 44 | 4 | 40,1 | -10,64734 | 13,27926 | 2013 | 7 | 22 | 21,964481682 | 0,570606343 | 13,73751657 |
| M98 | 44 | 5 | 29,2 | -10,64734 | 13,27926 | 2013 | 7 | 22 | 21,33057606 | 0,090623138 | 13,18526168 |
| M98 | 44 | 6 | 15,2 | -10,64734 | 13,27926 | 2013 | 7 | 22 | 19,60847409 | 0,847155543 | 11,89905953 |
| M98 | 44 | 7 | 9,5 | -10,64734 | 13,27926 | 2013 | 7 | 22 | 18,93317843 | 0,400666058 | 11,31304194 |
| M98 | 44 | 8 | 4,3 | -10,64734 | 13,27926 | 2013 | 7 | 22 | 15,02427162 | 0,246614281 | 7,713948275 |
| M98 | 45 | 1 | 284 | -10,67616 | 13,23654 | 2013 | 7 | 23 | 25,54465298 | 0,501819199 | 15,99699471 |
| M98 | 45 | 2 | 199,4 | -10,67616 | 13,23654 | 2013 | 7 | 23 | 28,13832091 | 0,76951099 | 18,9736357 |
| M98 | 45 | 3 | 149,3 | -10,67616 | 13,23654 | 2013 | 7 | 23 | 24,47482743 | 0,717135362 | 15,49121143 |
| M98 | 45 | 4 | 133,1 | -10,67616 | 13,23654 | 2013 | 7 | 23 | 26,54561936 | 0,53269435 | 17,6408418 |
| M98 | 45 | 5 | 49,6 | -10,67616 | 13,23654 | 2013 | 7 | 23 | 22,06855628 | 0,618730728 | 13,59844675 |
| M98 | 45 | 6 | 24,9 | -10,67616 | 13,23654 | 2013 | 7 | 23 | 22,36830718 | 1,743391735 | 14,41607784 |
| M98 | 45 | 7 | 15,8 | -10,67616 | 13,23654 | 2013 | 7 | 23 | 20,02316418 | 0,373799275 | 12,14972969 |
| M98 | 45 | 8 | 5,1 | -10,67616 | 13,23654 | 2013 | 7 | 23 | 17,6701176 | 0,415836782 | 10,31833599 |

| Fahrt | Stact-Nr | BTL-Nr | Tiefe [m] | Breitengrad[N] | Längengrad [°O] | Jahr | Monat | Tag | N ₂ O [nM] | Standardabweichung | Δ N ₂ O [nM] |
|-------|----------|--------|-----------|----------------|-----------------|------|-------|-----|-----------------------|--------------------|-------------------------|
| M 99 | 819 | 1 | 1987,8 | -22,33298 | 12,1662 | 2013 | 8 | 18 | 13,95979888 | 0,564475981 | 0,237862087 |
| M 99 | 819 | 2 | 1004,7 | -22,33298 | 12,1662 | 2013 | 8 | 18 | 19,14090711 | 0,611490174 | 5,75293706 |
| M 99 | 819 | 3 | 601,9 | -22,33298 | 12,1662 | 2013 | 8 | 18 | 12,15822161 | 0,406811208 | -0,263262247 |
| M 99 | 819 | 4 | 502 | -22,33298 | 12,1662 | 2013 | 8 | 18 | 12,88001522 | 0,776663008 | 0,832044836 |
| M 99 | 819 | 5 | 401,4 | -22,33298 | 12,1662 | 2013 | 8 | 18 | 15,63690475 | 1,161468014 | 4,149647265 |
| M 99 | 819 | 6 | 300,6 | -22,33298 | 12,1662 | 2013 | 8 | 18 | 14,70400053 | 1,147953534 | 3,792063126 |
| M 99 | 819 | 7 | 251,2 | -22,33298 | 12,1662 | 2013 | 8 | 18 | 15,67938834 | 0,908206102 | 5,111289175 |
| M 99 | 819 | 8 | 203 | -22,33298 | 12,1662 | 2013 | 8 | 18 | 12,87782764 | 1,112432082 | 2,720990302 |
| M 99 | 819 | 9 | 102,3 | -22,33298 | 12,1662 | 2013 | 8 | 18 | 10,94172874 | 0,282477137 | 1,68879142 |
| M 99 | 819 | 10 | 12,5 | -22,33298 | 12,1662 | 2013 | 8 | 18 | 7,720313843 | 0,119152141 | -0,924231385 |
| M 99 | 821 | 1 | 1486 | -22,33408 | 12,36722 | 2013 | 8 | 18 | 10,71262204 | 0,409385102 | -2,824075908 |
| M 99 | 821 | 2 | 1204,9 | -22,33408 | 12,36722 | 2013 | 8 | 18 | 11,43818285 | 0,648116574 | -2,075403264 |
| M 99 | 821 | 3 | 802 | -22,33408 | 12,36722 | 2013 | 8 | 18 | 13,94444528 | 0,424337244 | 0,931412351 |
| M 99 | 821 | 4 | 400,8 | -22,33408 | 12,36722 | 2013 | 8 | 18 | 21,43949504 | 1,501175303 | 10,06830742 |
| M 99 | 821 | 5 | 301,6 | -22,33408 | 12,36722 | 2013 | 8 | 18 | 23,1595362 | 0,842518479 | 12,39989299 |
| M 99 | 821 | 6 | 201,3 | -22,33408 | 12,36722 | 2013 | 8 | 18 | 13,59116151 | 0,906850229 | 3,474780762 |
| M 99 | 821 | 7 | 151,4 | -22,33408 | 12,36722 | 2013 | 8 | 18 | 13,74886171 | 0,418022519 | 4,041541316 |
| M 99 | 821 | 8 | 101 | -22,33408 | 12,36722 | 2013 | 8 | 18 | 10,86641702 | 0,036218213 | 1,60189437 |
| M 99 | 821 | 9 | 53,1 | -22,33408 | 12,36722 | 2013 | 8 | 18 | 5,749660386 | 0,169769882 | -2,903175536 |
| M 99 | 821 | 10 | 12,2 | -22,33408 | 12,36722 | 2013 | 8 | 18 | 5,635543932 | 0,329149342 | -2,987704637 |
| M 99 | 823 | 1 | 1042,1 | -22,3333 | 12,56658 | 2013 | 8 | 18 | 11,2791029 | 0,939312036 | -2,168755923 |
| M 99 | 823 | 2 | 850,8 | -22,3333 | 12,56658 | 2013 | 8 | 18 | 13,00568843 | 0,797211729 | -0,125861218 |
| M 99 | 823 | 3 | 699,8 | -22,3333 | 12,56658 | 2013 | 8 | 18 | 19,97797983 | 1,247771081 | 7,297409313 |
| M 99 | 823 | 4 | 299,9 | -22,3333 | 12,56658 | 2013 | 8 | 18 | 24,76389447 | 0,136481676 | 14,14899967 |
| M 99 | 823 | 5 | 251,1 | -22,3333 | 12,56658 | 2013 | 8 | 18 | 23,17202206 | 1,572951341 | 12,72487479 |
| M 99 | 823 | 6 | 199,9 | -22,3333 | 12,56658 | 2013 | 8 | 18 | 21,48425505 | 1,017001878 | 11,32916886 |
| M 99 | 823 | 7 | 150,6 | -22,3333 | 12,56658 | 2013 | 8 | 18 | 19,40755437 | 0,301458373 | 9,573767701 |
| M 99 | 823 | 8 | 100,6 | -22,3333 | 12,56658 | 2013 | 8 | 18 | 11,6475742 | 0,949308155 | 2,260430745 |
| M 99 | 823 | 9 | 72,3 | -22,3333 | 12,56658 | 2013 | 8 | 18 | 8,613442482 | 0,295495117 | -0,253366833 |
| M 99 | 823 | 10 | 11,2 | -22,3333 | 12,56658 | 2013 | 8 | 18 | 8,650944538 | 0,176819755 | -0,054678432 |

| Fahrt | Stach-Nr | BTL-Nr | Tiefe [m] | Breitengrad [°N] | Längengrad [°O] | Jahr | Monat | Tag | N ₂ O [nM] | Standardabweichung | Δ N ₂ O [nM] |
|-------|----------|--------|-----------|------------------|-----------------|------|-------|-----|-----------------------|--------------------|-------------------------|
| M 99 | 825 | 1 | 485,5 | -22,33338 | 12,76672 | 2013 | 8 | 18 | 26,52951336 | 0,53546989 | 14,99724633 |
| M 99 | 825 | 2 | 301,6 | -22,33338 | 12,76672 | 2013 | 8 | 18 | 28,16574082 | 0,468189487 | 17,56046179 |
| M 99 | 825 | 3 | 251 | -22,33338 | 12,76672 | 2013 | 8 | 18 | 23,30160827 | 1,642329181 | 12,87502376 |
| M 99 | 825 | 4 | 201,4 | -22,33338 | 12,76672 | 2013 | 8 | 18 | 22,83567278 | 0,792483389 | 12,62125925 |
| M 99 | 825 | 5 | 170,9 | -22,33338 | 12,76672 | 2013 | 8 | 18 | 12,2100282 | 0,574917229 | 2,206476911 |
| M 99 | 825 | 6 | 150,5 | -22,33338 | 12,76672 | 2013 | 8 | 18 | 9,543365781 | 0,148413901 | -0,352296236 |
| M 99 | 825 | 7 | 122,6 | -22,33338 | 12,76672 | 2013 | 8 | 18 | 10,30507192 | 0,550507161 | 0,659242776 |
| M 99 | 825 | 8 | 101,7 | -22,33338 | 12,76672 | 2013 | 8 | 18 | 8,724347467 | 0,304089936 | -0,756602572 |
| M 99 | 825 | 9 | 53 | -22,33338 | 12,76672 | 2013 | 8 | 18 | 8,436181612 | 0,834556104 | -0,352280002 |
| M 99 | 825 | 10 | 12,8 | -22,33338 | 12,76672 | 2013 | 8 | 18 | 7,424458872 | 0,200946892 | -1,25380947 |
| M 99 | 827 | 1 | 279,3 | -22,33276 | 12,96709 | 2013 | 8 | 18 | 25,06512592 | 1,009886136 | 14,39755316 |
| M 99 | 827 | 2 | 209,8 | -22,33276 | 12,96709 | 2013 | 8 | 18 | 24,12116657 | 1,362472182 | 13,75105121 |
| M 99 | 827 | 3 | 90,9 | -22,33276 | 12,96709 | 2013 | 8 | 18 | 9,818949403 | 0,203974764 | 0,185983067 |
| M 99 | 827 | 4 | 81,4 | -22,33276 | 12,96709 | 2013 | 8 | 18 | 9,841754691 | 0,36541029 | 0,255265966 |
| M 99 | 827 | 5 | 62 | -22,33276 | 12,96709 | 2013 | 8 | 18 | 8,085383353 | 0,448483633 | -1,349758806 |
| M 99 | 827 | 6 | 46,5 | -22,33276 | 12,96709 | 2013 | 8 | 18 | 6,240520476 | 0,43380196 | -2,897824579 |
| M 99 | 827 | 7 | 21,8 | -22,33276 | 12,96709 | 2013 | 8 | 18 | 6,972131256 | 0,260622747 | -2,090223913 |
| M 99 | 827 | 8 | 11,7 | -22,33276 | 12,96709 | 2013 | 8 | 18 | 6,501963492 | 0,248184012 | -2,556478092 |
| M 99 | 831 | 1 | 197,1 | -22,3333 | 13,36652 | 2013 | 8 | 19 | 16,77110128 | 0,966378735 | 6,482197321 |
| M 99 | 831 | 2 | 181,2 | -22,3333 | 13,36652 | 2013 | 8 | 19 | 20,34931954 | 1,178830616 | 10,10518469 |
| M 99 | 831 | 3 | 151 | -22,3333 | 13,36652 | 2013 | 8 | 19 | 21,65741093 | 0,921066781 | 11,53006301 |
| M 99 | 831 | 4 | 135,1 | -22,3333 | 13,36652 | 2013 | 8 | 19 | 20,28576426 | 0,280020825 | 10,28489232 |
| M 99 | 831 | 5 | 105,6 | -22,3333 | 13,36652 | 2013 | 8 | 19 | 22,86668453 | 0,503480198 | 13,05175089 |
| M 99 | 831 | 6 | 71,5 | -22,3333 | 13,36652 | 2013 | 8 | 19 | 18,60377445 | 0,228759864 | 9,064382862 |
| M 99 | 831 | 7 | 60,9 | -22,3333 | 13,36652 | 2013 | 8 | 19 | 15,58373616 | 0,655582319 | 6,175082328 |
| M 99 | 831 | 8 | 40,1 | -22,3333 | 13,36652 | 2013 | 8 | 19 | 11,40931799 | 0,325436219 | 2,098165657 |
| M 99 | 831 | 9 | 26,3 | -22,3333 | 13,36652 | 2013 | 8 | 19 | 11,42130228 | 0,084888323 | 2,132829592 |
| M 99 | 831 | 10 | 11,1 | -22,3333 | 13,36652 | 2013 | 8 | 19 | 10,89001597 | 0,398566187 | 1,631933768 |
| M 99 | 834 | 1 | 118,7 | -22,3331 | 13,66699 | 2013 | 8 | 19 | 32,29927647 | 3,076143521 | 22,41856688 |
| M 99 | 834 | 2 | 99,6 | -22,3331 | 13,66699 | 2013 | 8 | 19 | 27,24981667 | 1,016599656 | 17,37280901 |

| Fahrt | Stati-Nr | BTL-Nr | Tiefe [m] | Breitengrad [°N] | Längengrad [°O] | Jahr | Monat | Tag | N ₂ O [nM] | Standardabweichung | Δ N ₂ O [nM] |
|-------|----------|--------|-----------|------------------|-----------------|------|-------|-----|-----------------------|--------------------|-------------------------|
| M 99 | 834 | 3 | 86,2 | -22,3331 | 13,66699 | 2013 | 8 | 19 | 25,32657041 | 1,922899566 | 15,47236509 |
| M 99 | 834 | 4 | 71 | -22,3331 | 13,66699 | 2013 | 8 | 19 | 23,37407502 | 0,608943517 | 13,59283944 |
| M 99 | 834 | 5 | 60,5 | -22,3331 | 13,66699 | 2013 | 8 | 19 | 22,39812067 | 0,152845726 | 12,80117719 |
| M 99 | 834 | 6 | 51,5 | -22,3331 | 13,66699 | 2013 | 8 | 19 | 16,61275822 | 1,633261355 | 7,132553229 |
| M 99 | 834 | 7 | 40,4 | -22,3331 | 13,66699 | 2013 | 8 | 19 | 19,90087332 | 1,751433724 | 10,44081903 |
| M 99 | 834 | 8 | 31,2 | -22,3331 | 13,66699 | 2013 | 8 | 19 | 22,04315178 | 1,661175277 | 12,60715645 |

Eidesstattliche Erklärung

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

Kiel, 23. Oktober 2014

Katharina Hartmann