

# **Untersuchungen zu Transport, Beschaffenheit und Transformation von DOM in Sibirischen Ästuaren**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich  
Geowissenschaften  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Hayo Köhler

aus  
Marne

Hamburg

2003

Als Dissertation angenommen vom Fachbereich Geowissenschaften der Universität Hamburg  
auf Grund der Gutachten von Prof. Dr. Kay-Christian Emeis  
und Dr. Alejandro Spitzzy

Hamburg, den 09.07.2003

Prof. Dr. H. Schleicher  
Dekan des Fachbereichs Geowissenschaften

# Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	III
Abkürzungsverzeichnis.....	IV
<b>1 Einleitung</b>	
1.1 Einführung und Problemstellung.....	1
1.2 Untersuchungsansatz.....	3
1.3 Fragestellung und Zielsetzung.....	4
<b>2 Theoretische Grundlagen – Stand der Wissenschaft</b>	
<b>2.1 DOM</b>	
2.1.1 Definition, Vorkommen und Kreislauf von DOM.....	5
2.1.2 Parameter zur Charakterisierung von DOM.....	8
2.1.3 Molekulargewichtsverteilung von DOM.....	11
2.1.4 Huminstoffe.....	13
<b>2.2 DOC-Austräge</b>	
2.2.1 Einfluss des Einzugsgebietes auf den DOC-Export.....	15
2.2.2 Abflussabhängigkeit der DOC-Konzentration.....	16
2.2.3 Bedeutung der Transformationsprozesse in Ästuaren für den DOC-Export.....	17
<b>3 Untersuchungsgebiet</b>	
3.1 Hydrographie der Kara See.....	19
3.2 Das kontinentale Einzugsgebiet der Kara See.....	22
3.3 Hydrologie von Ob und Yenisei.....	24
<b>4 Methodik</b>	
<b>4.1 Probenahme und Probenaufbereitung.....</b>	<b>27</b>
<b>4.2 Membranfiltration</b>	
<b>4.2.1 Grundlagen der Membranfiltration</b>	
4.2.1.1 Prinzip der Membranfiltration.....	29
4.2.1.2 Aufbau der Membranen.....	30
4.2.1.3 Trenngrenze („cut-off-size“) von Membranen.....	31
<b>4.2.2 Aufbau und Funktionsweise der Membranfiltrationsanlage</b>	
4.2.2.1 Aufbau der Membranfiltrationsanlage.....	32
4.2.2.2 Faktoren des Trennprozesses .....	34
4.2.2.3 Reinigung und Konservierung der Membranen.....	35
<b>4.2.3 Experimentelle Arbeiten zur Membranfiltration</b>	
4.2.3.1 Kontaminationspotential der Membranfiltrationsanlage.....	36
4.2.3.2 Permutationsverhalten während der Membranfiltration.....	36
4.2.3.3 Rückhalteeigenschaften der eingesetzten Membranen.....	38
<b>4.2.4 Praktische Anwendung der Membranfiltration</b>	
4.2.4.1 Durchführung der Membranfiltration im Routinebetrieb.....	43
4.2.4.2 Massenbilanzen und Evaluation der Membranfiltration.....	44
<b>4.3 Anreicherung von DOM mit XAD-Harzen.....</b>	<b>46</b>

<b>4.4 Analyseverfahren</b>	
<b>4.4.1 Bestimmung von gelösten organischen Kohlenstoff (DOC)</b>	
4.4.1.1 Grundprinzip der DOC-Analytik.....	46
4.4.1.2 Probenvorbehandlung.....	47
4.4.1.3 DOC-Bestimmung nach der HTCO-Methode im continuous-flow Betrieb.....	47
4.4.1.4 Nullwasser.....	48
4.4.1.5 Durchführung der DOC-Messung.....	48
4.4.1.6 Plausibilitätskontrollen.....	49
<b>4.4.2 Weitere Analysen</b>	
4.4.2.1 Bestimmung von gelöstem organischen Stickstoff (DON) .....	50
4.4.2.2 Elementaranalyse an der DOM Trockensubstanz.....	51
4.4.2.3 Aminosäuren.....	51
4.4.2.4 Weitere Analysen und Messungen .....	52
<b>4.5 Experimente</b> .....	52
<b>5 Ergebnisse und Diskussion</b>	
<b>5.1 Quantitative Verteilung von DOM</b>	
<b>5.1.1 DOC-Verteilung</b>	
5.1.1.1 Horizontale Verteilung von DOC im Oberflächenwasser.....	54
5.1.1.2 Vertikale DOC-Verteilung.....	57
<b>5.1.2 Oberflächenverteilung von DON</b> .....	59
<b>5.1.3 Charakterisierung des DOM: DOM-Quellen</b> .....	61
<b>5.1.4 Mischungsverhalten von DOM im Ästuar</b> .....	63
<b>5.1.5 Saisonale Variabilität der DOC-Konzentrationen</b> .....	70
<b>5.1.6 Abschätzung des TOC-Eintrags in die Kara See</b> .....	74
<b>5.1.7 Implikationen für den C<sub>org</sub>-Haushalt der Arktis</b> .....	76
<b>5.2 Charakterisierung von DOM-Untereinheiten</b>	
<b>5.2.1 Molekulargewichtsverteilung von DOM</b> .....	79
<b>5.2.2 Charakterisierung der Molekulargrößenfraktionen</b>	
5.2.2.1 Elementaranalysen.....	86
5.2.2.2 Aminosäuren.....	88
5.2.2.3 Stabile Kohlenstoffisotope.....	94
<b>5.2.3 Huminstoffe</b>	
5.2.3.1 Huminstoffgehalt entlang des Salzgradienten.....	97
5.2.3.2 Huminstoffgehalt in Abhängigkeit des Molekulargewichts.....	98
5.2.3.3 C/N-Verhältnisse und δ <sup>13</sup> C der Huminstoffe .....	102
<b>6 Zusammenfassung</b> .....	104
<b>7 Literaturverzeichnis</b> .....	107

## **Danksagung**

Mein Dank gilt allen Personen, die mich in den vergangenen Jahren bei meiner Arbeit unterstützt haben. Besonders danken möchte ich Prof. Rainer Amon und Dr. Benedikt Meon für die vielfältigen fachlichen Anregungen und die freundschaftliche Unterstützung während der vergangenen Jahre. Dr. Alejandro Spitzky, auf dessen Initiative diese Arbeit zustande kam, danke ich für verschiedene fachliche Anregungen, die abschließende Durchsicht und seine engagierte Unterstützung bei der „Schlussredaktion“ dieser Arbeit“. Bei Prof. Dr. K.-C. Emeis möchte ich mich für seine spontane Bereitschaft, die vorliegende Arbeit zu begutachten bedanken.

Für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung bei der Laborarbeit danke ich allen Kollegen, ganz besonders Dr. Siegmund Ertl, Lutz Ehrhardt und Niko Lahajnar. Der Firma Pall-Rochem, insbesondere Herrn Christoph Maurer danke ich für die großzügige Überlassung von Membranen. Für die Bereitstellung von Daten danke ich Dr. „Sasha“ Shiklomanov (Abflussdaten), Dr. Daniela Unger (Flockungsexperimente), Antje Eulenburg (Salze) und Dr. Birgit Gaye-Haake (POC), wertvolle fachliche Anregungen lieferten u.a. Prof. „Slava“ Gordeev und Dr. Ingo Harms. Herrn D. Glaser, sowie allen übrigen Kollegen von der Hydrobiologie danke ich für die gute Zusammenarbeit und das „Asyl“ in den Laborräumen des Zeisewegs.

Der Besatzung sowie allen Wissenschaftlern an Bord der „RV Boris Petrov“ danke ich für die gute Kooperation und die logistische Unterstützung während der Expeditionen 1999, 2000 und 2001. Darüber hinaus gilt mein Dank allen Teilnehmern der „Great-Northern-Expedition“ für die schöne Zeit in Salekhard, insbesondere Prof. Bruce Peterson und Dr. Max Holmes, die mir die Teilnahme an dieser von der US National Science Foundation finanzierten Expedition ermöglichten (NSF Nr. OPP-9818199).

Die vorliegende Arbeit wurde finanziert vom Bundesministerium für Erziehung und Wissenschaft (BMBF; Siberian River Runoff, FKZ 03G0547A). Mein besonderer Dank gilt Dr. Birgit Gaye-Haake, die mir durch die Weiterbeschäftigung in diesem Projekt neben der Aminosäureanalytik auch die Beendigung der vorliegenden Arbeit ermöglichte.

Zudem möchte ich mich ganz besonders bei Meike und Mascha für ihre Unterstützung und ihr Verständnis für die verschiedenen mehrwöchigen Expeditionsteilnahmen bedanken.

## Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

BP	Boris Petrov (Name eines Russischen Forschungsschiffes)
CDOC	gefärbter gelöster organischer Kohlenstoff (chromophoric organic carbon)
cf	Konzentrationsfaktor
Chl- $\alpha$	Chlorophyll- $\alpha$
C <sub>org</sub>	Organischer Kohlenstoff
C/N <sub>(a)</sub>	Kohlenstoff-Stickstoff Verhältnis auf atomarer Basis
COC	kolloidal gelöster organischer Kohlenstoff (colloidal organic carbon)
Da	Dalton (Molekulargewichtseinheit; 1Da= 1 g/mol)
DHM	gelöste Huminstoffe (Dissolved Humic Matter)
DIN	gelöster anorganischer Stickstoff (Dissolved inorganic nitrogen)
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (Dissolved Organic Carbon)
DOM	gelöste organische Substanzen (Dissolved organic matter)
DON	gelöster organischer Stickstoff (Dissolved organic nitrogen)
EM	Endmember (vgl. Kap. 2.2.3)
HMW	hochmolekular (>1 kDa; high molecular weight)
HTCO	Katalytische Hochtemperaturoxidation (high temperature catalytic oxidation)
kDa	Kilo Dalton (1kDa= 1000 g/mol)
LMW	niedermolekular (<1 kDa; low molecular weight)
NPP	Netto Primärproduktion
PDB	Pee Dee Belemnite (Referenzstandard für stabile C-Isotope)
POC	Partikulärer organischer Kohlenstoff (Particulate Organic Carbon)
POM	Partikuläres organisches Material (Particulate Organic Matter)
PP	Primärproduktion
psu	practical salinity unit (Einheit zur Salinitätsmessung)
SIRRO	Siberian River Runoff (Name eines Russisch-Deutschen Verbundprojektes)
THAA-N	in Aminosäuren gebundenen Stickstoff
TDN	gesamter gelöster Stickstoff (total dissolved nitrogen)
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon)
UV	ultraviolette Strahlung / Licht
VHMW	hochmolekular (>10 kDa; very high molecular weight)
XAD	Adsorberharz zur chromatographischen Isolation von DHM

## Abkürzungen der Aminosäuren

ALA	Alanin
ARG	Arginin
ASP	Asparaginsäure
b-ALA	$\beta$ -Alanin
g-ABA	$\gamma$ -Aminobuttersäure
GLU	Glutaminsäure
GLY	Glycin
HIS	Histidin
ILE	Isoleucin
LEU	Leucin
LYS	Lysin
MET	Methionin
ORN	Ornithin
PHE	Phenylalanin
SER	Serin
TAU	Taurin
THR	Threonin
TYR	Tyrosin
VAL	Valin

## 1 Einleitung

### 1.1 Einführung und Problemstellung

Ursachen und Symptome einer globalen Klimaveränderung sind noch nicht in allen Einzelheiten bekannt und werden daher bis heute kontrovers diskutiert (Corti et al. 1999; Prentice et al., 2001). Als sicher gilt lediglich, dass klimatische Veränderungen deutliche Spuren in allen Ökosystemen hinterlassen werden. Inwieweit sich diese auf biogeochemische Stoffkreisläufe auswirken und zu welchen Rückkopplungseffekten dies wiederum führt ist dagegen noch weitgehend ungeklärt. Nach bisherigen Modellrechnungen gelten arktische Regionen als besonders sensitiv gegenüber einer möglichen globalen Temperaturänderung, so dass die Arktis zu den Schlüsselgebieten für das Verständnis des globalen Klimas zählt (z.B. Houghton et al. 1996; Serreze et al., 2000). Verschiedene Studien liefern bereits heute eindeutige Indizien dafür, dass sich klimatisch bedingte Veränderungen massiv auf Wasserhaushalt und Stoffkreisläufe in arktischen Ökosystemen auswirken (Oechel et al., 2000; Peterson et al., 2002; Melillo et al., 2002).

Der heutige Zustand des Arktischen Ozeans und somit auch seine besondere Funktion im globalen Klimasystem hängen stark mit dem hohen Süßwassereintrag ( $4280 \text{ km}^3 \text{ a}^{-1}$ ) zusammen. Über 40 % des gesamten Flusswassereintrags ( $1300 \text{ km}^3 \text{ a}^{-1}$ ) gelangen dabei allein über die Flüsse Ob und Yenisei in den Arktischen Ozean, bzw. in dessen Randmeer Kara See (Telang et al., 1991; Gordeev et al., 1996; Gordeev und Tsirkunov, 1998). Neben der Steuerung des Süßwassergleichgewichts erfüllen die großen Sibirischen Flüsse mit dem Transport von gelösten und partikulären Stoffen eine weitere wichtige Funktion im Arktischen Ökosystem. Ob und Yenisei entwässern dabei weite Gebiete ( $5.5 \times 10^6 \text{ km}^2$ ) der hohen Breiten, insbesondere ausgedehnte Flächen der Sibirischen Tundra und Taiga (Pavlov und Pfirman, 1995). Aktuelle Schätzungen zufolge befinden sich etwa 30 % der organischen Kohlenstoffvorkommen, die weltweit in den Böden gespeichert sind, im Einzugsgebiet beider Flüsse (Gorham, 1991; Dixon et al., 1994). Den Flusssystemen von Ob und Yenisei kommt daher eine wichtige Funktion als Bindeglied zwischen terrestrischen und ozeanischen Kohlenstoffreservoirs zu.

Aufgrund der geringen Temperaturen und der hohen Bodenfeuchte, läuft der Kohlenstoffabbau in der Permafrostzone arktischer Böden nur sehr langsam ab, so dass der organische Kohlenstoff den aktiven Kreisläufen weitgehend entzogen wird. Arktische Ökosysteme nehmen daher i.d.R. mehr Kohlenstoff auf als sie abgeben, fungieren also netto als Kohlenstoffsinken (Miller et al., 1983). Inwieweit sich eine globale Klimaveränderung auf den Kohlenstoffhaushalt arktischer Ökosysteme tatsächlich auswirkt ist derzeit noch weitgehend ungeklärt und wird daher kontrovers diskutiert (Tranvik und Jansson, 2002; Evans et al., 2002). Einige Studien gehen davon aus, dass sich im Zuge einer globalen Temperaturerhöhung das Temperatur- und Feuchteregime der Böden derart ändert, dass die Kohlenstoffvorräte vermehrt abgebaut werden (Oechel et al., 1993; Freeman et al., 2001). Ein solches Szenario könnte sich in einem erhöhten DOM-Export über die Flüsse widerspiegeln. Langfristig ist somit zu befürchten, dass der organische Kohlenstoff der arktischen Böden als  $\text{CO}_2$ -Quelle wirksam wird. Demgegenüber deuten jedoch auch einige rezente Studien darauf hin, dass



infolge einer Temperaturerhöhung die Biomasseproduktion arktischer Ökosysteme steigt (Oechel et al., 2000; Robinson und Moore, 2000; Turetsky et al., 2000). In diesem Fall könnte die durch die Oxidation von Torflagerstätten zu erwartende CO<sub>2</sub>-Freisetzung durch eine gesteigerte Biomasseproduktion überkompensiert werden (Griffis and Rouse, 2001; Camill et al., 2001).

Da Flüsse sämtliche ökosysteminternen Prozesse ihrer Einzugsgebiete integrieren, spiegeln sich mögliche Auswirkungen eines klimatischen Wandels auch in ihrem DOM-Haushalt wieder, das partikuläre organische Material kann demgegenüber aufgrund seines geringen Anteils am organischen Kohlenstoffexport (<10%; Köhler et al., 2003) unter den hier diskutierten Gesichtspunkten vernachlässigt werden. Oszillationen der DOC-Konzentrationen, sowie eine veränderte qualitative Zusammensetzung des DOM gelten daher als nützliche Indikatoren für klimarelevante Veränderungen. Da weite Teile der klimasensitiven Tundrenzzone Sibiriens über Ob und Yenisei drainiert werden, eignen sich beide Flüsse besonders gut, um großräumig integrierte Veränderungen der terrestrischen Kohlenstoffreservoirs zu überwachen. Um jedoch in Zukunft potentielle Veränderungen im Stoffhaushalt des Arktischen Ökosystems erkennen und beurteilen zu können, ist es zunächst einmal erforderlich die gegenwärtigen Stoffflüsse genau zu erfassen (Holmes et al., 2000).

Neben der Frage, inwieweit die bisher im Einzugsgebiet gespeicherten Vorräte an organischen Kohlenstoff freigesetzt werden, ist auch der weitere Verbleib des terrestrischen DOM für das Verständnis des arktischen Kohlenstoffkreislaufes von großer Bedeutung. Bevor nämlich das terrestrische DOM über den Wasserkreislauf den Arktischen Ozean erreicht, ist es verschiedenen Um- und Abbauprozessen unterworfen (Spitzky und Leenheer, 1991; Lisitsyn, 1995; Cauwet, 2002). Diese Prozesse entfalten oft erst in den Ästuaren, wo Wassermassen unterschiedlicher Charakteristik aufeinandertreffen, ihre volle Wirkung. Da nicht alle der gelösten und partikulären Substanzen des Flusswassers gleichermaßen umgesetzt werden, können Ästuarbereiche aufgrund ihrer selektiven Wirkung in Bezug auf bestimmte Stoffe dabei eine Art Filterfunktion ausüben (Lisitsyn, 1995).

Das Verhalten von terrestrischen DOM in Ästuaren lässt noch immer viele Fragen offen. Verschiedene Feldstudien (Moore et al., 1979; Mantoura und Woodward, 1983; Cadee et al., 1993; Cauwet und Sidorov, 1996; Kattner et al., 1999) deuten auf ein konservatives Einmischen des DOM in das Meerwasser hin. Andere Untersuchungen (Sholkovitz, 1976; Ertel et al., 1986; Artemyev und Romankevich, 1988) konnten dagegen zeigen, dass Untereinheiten des Flusswasser-DOM in den Ästuaren durch Flokkulation oder Sorption verloren gehen, und somit den Eintrag von terrestrischem DOM in den Ozean reduzieren. Der Verbleib von terrigenem organischen Material in der Arktis und den Weltmeeren ist bis heute noch weitgehend ungeklärt (Hedges et al., 1992; Hedges, 1997; Opsahl und Benner, 1997). Der terrestrische DOM-Eintrag allein würde ausreichen, um den gesamten ozeanischen DOM-Pool innerhalb von weniger als 3000 Jahren komplett zu ersetzen. Paradoxerweise können jedoch nur Spuren von terrestrischem DOM in den Ozeanen nachgewiesen werden (Opsahl und Benner, 1997). Auch das hohe Alter des DOM aus der Tiefsee von über >6000 Jahren (Williams and Druffel, 1987) deutet darauf hin, dass der flusswasserbürtige Anteil des ozeanischen DOM-Pools

vergleichsweise gering ist. Da während dieser Zeitspanne von weitgehend stationären Verhältnissen ausgegangen werden kann, müssen bisher unbekannte Prozesse existieren, die einen Teil des terrestrischen DOM auf den Weg in den Ozean eliminieren (Hedges et al., 1997).

## 1.2 Untersuchungsansatz

Grundsätzlich lassen sich verschiedene Ansätze zur Charakterisierung von DOM unterscheiden. Die direkte Analytik von DOM-Bestandteilen in der wässrigen Lösung hat dabei den Vorteil, dass die analysierten Parameter (z.B. DOC, DON, Kohlenstoffisotope) repräsentativ für den gesamten DOM-Pool sind, demgegenüber steht der Nachteil, dass die Summenparameter allein oft nur begrenzte Rückschlüsse auf die DOM-Dynamik zulassen. Um die Prozesse, die den DOM-Haushalt steuern besser verstehen zu können, sind daher weitere spezifische Analysen, die sich nur an isolierten Untereinheiten des DOM durchführen lassen, notwendig. Anhand von Untersuchungen auf molekularer Ebene lassen sich durch Extrapolation wiederum Rückschlüsse auf wichtige Eigenschaften des gesamten DOM-Pools machen (z.B. Hedges, 2002).

Zur Quantifizierung des Kohlenstoffeintrags in die Kara See wurde der Basisparameter DOC in hoher räumlicher Auflösung über den gesamten Salzgradienten direkt in der wässrigen Lösung bestimmt. Anhand dieser Daten lässt sich bereits ein genereller Überblick über die Quellen-Senken-Funktion der Ästuare gewinnen. Laborversuche, in denen das Einmischen von terrestrischem DOM in ein marines Medium unter kontrollierten Randbedingungen simuliert wurde, sollten weiter zum Verständnis der biogeochemischen Prozesse im Ästuarbereich von Ob und Yenisei beitragen. Die verschiedenartigen potentiellen DOM Quellen können anhand des Parameters DOC allein nicht differenziert werden. Daher wurden an ausgewählten Stationen weitere Analysen von Summenparametern wie  $\text{DO}^{13}\text{C}$ , DON- und Nährsalzkonzentrationen direkt an den wässrigen Proben durchgeführt.

Darüber hinaus wurde das DOM an ausgewählten Stationen mittels Membranfiltration aus der Salzwassermatrix isoliert und dabei gleichzeitig in verschiedene Molekulargewichtsklassen fraktioniert. Das daraus resultierende Molekulargewichtsspektrum sowie die an den einzelnen Isolaten durchgeführten Analysen erlauben weitere Rückschlüsse im Hinblick auf die DOM-Dynamik in den Ästuaren. Zusätzlich wurde mit der XAD-Extraktion ein weiteres Verfahren zur Anreicherung von salzfreiem DOM eingesetzt. Diese chromatographische Methode ermöglicht neben der selektiven Isolierung der Huminstoffe auch eine erste chemische Unterteilung des DOM in hydrophile und hydrophobe Untereinheiten.

### 1.3 Fragestellung und Zielsetzung

#### *Methodische Ziele*

Ein wichtiges methodisches Problem der aquatischen Biogeochemie besteht darin, DOM vollständig aus einer wässrigen Lösung zu isolieren, um die Gesamtheit des DOM detailliert chemisch und physikalisch charakterisieren zu können. Angesichts einer im Vergleich zum DOM um den Faktor 35.000 höheren Konzentration an Salz, stellt insbesondere die Isolierung von DOM aus Meerwasser noch immer eine besondere Herausforderung dar.

Mittels Membranfiltration konnten bisher mit 1kDa Membranen lediglich etwa 30-40% des gesamten DOM im Meerwasser als trockene Reinsubstanz gewonnen werden (z.B. Benner et al., 1992; Benner, 1998). Mit der XAD-Extraktion, einem weiteren Verfahren, das zur Isolierung von DOM aus salzhaltiger Lösung eingesetzt wird, können ebenfalls nur begrenzte Untereinheiten (zwischen 30 und 45% im Meerwasser) des DOM isoliert werden (Benner, 1998). Bei beiden Verfahren entzieht sich somit der überwiegende Anteil des DOM im Meerwasser einer detaillierten Analyse. Das methodische Ziel dieser Arbeit bestand folglich darin, den nicht isolierbaren Anteil des DOM zu minimieren. Dabei sollte vor allem festgestellt werden, inwieweit sich die Membranfiltration im Bereich der Nanofiltration auch in einem salzhaltigen Medium wie Meerwasser praktisch durchführen lässt.

Bisher wurden Ultrafiltration und Säulenchromatographie in Meerwasser zumeist getrennt voneinander angewandt (Benner, 1998). Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es daher zu prüfen, inwieweit die komplementäre Anwendung beider oben erwähnten Verfahren die Ausbeute am DOM steigern kann.

#### *Wissenschaftliche Ziele*

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sollten Aufschluss über die Menge, Herkunft, Zusammensetzung und Verbleib des DOM der Kara See geben. Darüber hinaus sollte geklärt werden, wie Transformationsprozesse in der Übergangszone Fluss-Meer die Konzentration und chemische Zusammensetzung des DOM verändern.

Konkret standen dabei folgende Fragestellungen im Vordergrund:

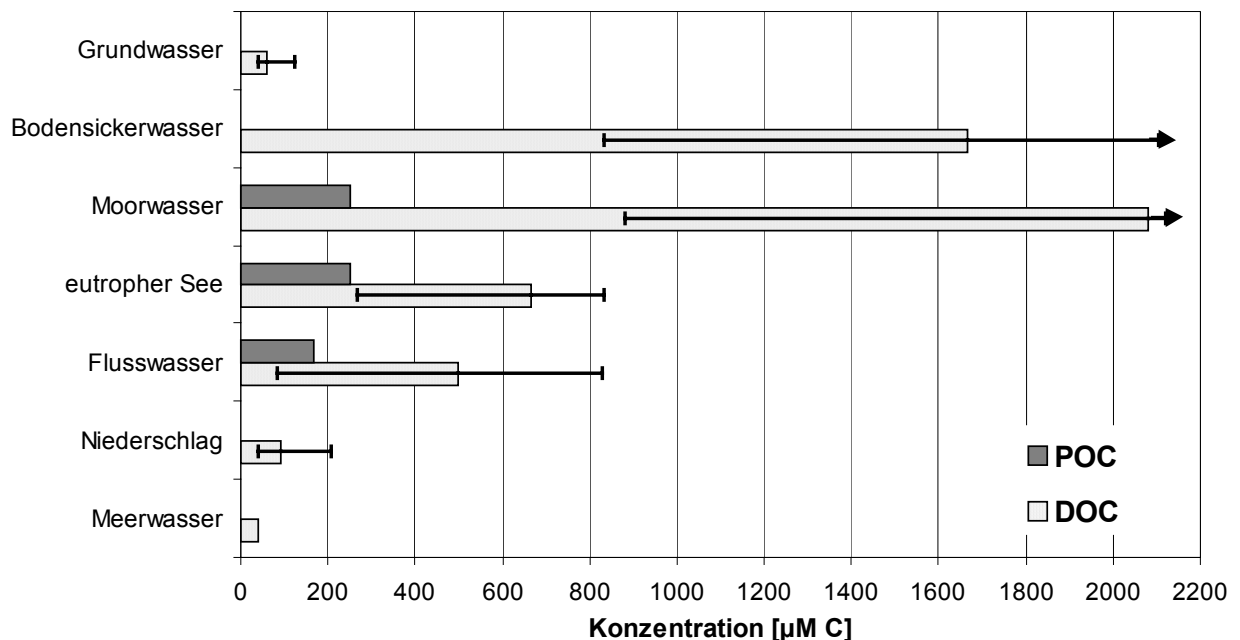
- Wie hoch ist der jährliche Eintrag von DOM in die Ästuare von Ob und Yenisei, wie groß sind die saisonalen Schwankungen?
- Welcher Anteil des terrigenen DOM geht durch Transformationsprozesse im Ästuar verloren?
- Wie unterscheidet sich die chemische Zusammensetzung von DOM in den Flüssen und in der Kara See - woher stammt das Material?
- Welche wesentlichen Unterschiede bestehen zwischen niedrig- und hochmolekularem DOM, welche Rückschlüsse lassen sich hieraus im Hinblick auf die DOM-Dynamik ableiten?

## 2 Theoretische Grundlagen – Stand der Wissenschaft

### 2.1.1 Definition, Vorkommen und Kreislauf von DOM

Organisches Material liegt in aquatischen Systemen sowohl in gelöster (**DOM**, dissolved organic matter) als auch in suspendierter Form vor. Der gesamte organische Kohlenstoff (**TOC**, total organic carbon) umfasst demnach den gelösten organischen Kohlenstoff (**DOC**, dissolved organic carbon) und den partikulären organischen Kohlenstoff (**POC**, particulate organic carbon). Die Unterteilung in „gelöst“ und „partikulär“ erfolgt dabei operationell durch Filtration mit einer Porenweite von  $0.45\ \mu\text{m}$  (z.B. Spitzy und Ittekkot, 1991). In vielen Studien weichen die zur Klassifikation von POC und DOC angewandten Filter mit Porendurchmesser von  $0.2\text{--}0.7\ \mu\text{m}$  jedoch von dieser Definition ab. So wird insbesondere im Zusammenhang mit mikrobiologischen Fragestellungen zumeist die Trenngrenze bei  $0.2\ \mu\text{m}$  angewandt.

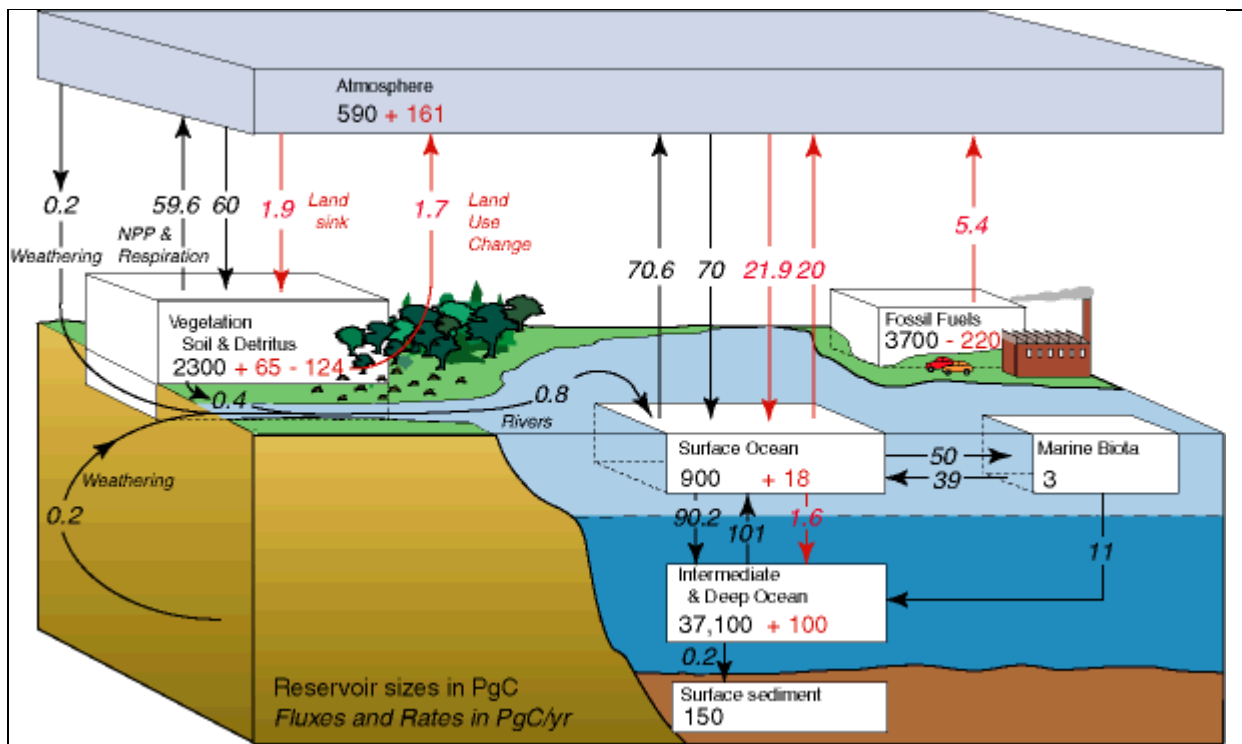
Der Übergang von Monomeren, Makromolekülen über kolloidal gelöste bis zu suspendierten organischen Verbindungen ist fließend. Gemäß der o.g. operationellen Definition umfasst der DOC neben dem echt gelösten auch kolloidal gelösten Kohlenstoff (**COC**, colloidal organic carbon). Der kolloidal gelöste Kohlenstoff wird in der Praxis ebenfalls meist operationell (Molekülgröße von  $0.001\text{--}1\ \mu\text{m}$ ) definiert (z.B. Guo und Santschi, 1997; Benner, 2002). Die Definition der Kolloide allein nach der Molekülgröße wird von einigen Autoren jedoch kritisiert, da das Molekulargewicht allein die Funktionen der Kolloide für das Gewässer nur unzureichend wiedergibt (z.B. Gustafsson und Gschwend, 1997).



**Abbildung 2.1:** Typische Konzentrationen an gelösten und partikulären Kohlenstoffverbindungen in natürlichen Gewässern (stark verändert, nach Thurman, 1985)

Da gelöste organische Substanzen als solche nicht messbar sind, basieren quantitative Angaben zum DOM meist auf Kohlenstoffgehalten in Form von DOC, partikuläre organische Substanzen werden analog als POC quantifiziert. Die Relation von DOC zu POC variiert dabei in den einzelnen aquatischen Systemen stark. So beträgt das DOC/POC Verhältnis im Flusswasser typischerweise etwa 1,5 (Meybeck, 1982), im Meerwasser dominiert das DOC dagegen häufig um Faktor 50 und mehr in Relation zum POC (Libes, 1992). Die Konzentrationen an organischen Kohlenstoffverbindungen liegen in den meisten natürlichen Oberflächengewässern zwischen etwa 50  $\mu\text{MC}$  und 2000  $\mu\text{MC}$  (Abb. 2.1). Die höchsten Werte treten dabei in Sümpfen sowie in Bodenlösungen von Standorten mit hohem  $C_{\text{org}}$ -Gehalt auf (Cronan, 1990; Kortelainen, 1999; Feger et al., 1999).

Die wichtigste Quelle des DOM in Flüssen ist die Auswaschung von humusreichen Böden in deren Einzugsgebiet. Dabei wird der organische C-Pool des Einzugsgebietes durch Photosynthese ständig neu aufgebaut. Neben der terrestrischen Quelle haben alle Gewässer aber auch eine *in-situ* Quelle in Form von Primärproduktion. In Flüssen dominiert jedoch in der Regel das bodenbürtige DOM bei weitem die *in-situ* Bildung. Dagegen ist der terrestrische Anteil des DOM in den Ozeanen mit nur etwa 1-2% vergleichsweise gering (Opsahl & Benner, 1997; Hedges et al., 1997). Wesentliche DOM-Quelle ist hier die *in-situ* Produktion durch marines Phytoplankton.



**Abbildung 2.2:** Globaler Kohlenstoffkreislauf nach Sarmiento und Gruber (2002). Die Pfeile repräsentieren die Kohlenstoffflüsse zwischen den einzelnen Komponenten in Petagramm ( $10^{15}\text{g}$ ) pro Jahr, die Zahlen in den Boxen geben die Größe der jeweiligen Reservoirs (in  $10^{15}\text{g}$ ) an. Schwarze Ziffern stellen den vorindustriellen Zustand (Reservoirs) sowie die natürlichen Flüsse dar, rote Zahlen geben die anthropogen bedingten Veränderungen wieder.

Abbildung 2.2 verdeutlicht, dass sich wesentliche Reservoirs und Flussraten des Kohlenstoffkreislaufes seit Beginn der Industrialisierung durch anthropogene Eingriffe verändert haben. Während die natürlichen Kohlenstoffflüsse sich gegenseitig ausgleichen (schwarze Ziffern in Abb. 2.2), kommt es seit Beginn der Industrialisierung durch verschiedene Prozesse zu Störungen des Gleichgewichts (Abb. 2.2). Neben der Verbrennung von fossilen Energieträgern wirken sich auch Veränderungen in der Landnutzung massiv auf den Kohlenstoffkreislauf aus. Letztere haben über die Photosynthese nicht nur Auswirkungen auf den Aufbau von organischem Material, auch der Abbau von organischem Material und damit letztlich auch der DOM-Export wird in zunehmendem Maße von anthropogen bedingten Eingriffen in die Landschaft gesteuert.

Gelöste organische Substanzen stellen ein bedeutendes aktives Kohlenstoffreservoir dar und spielen demzufolge auch eine wichtige Rolle im globalen Kohlenstoffkreislauf. Der ozeanische DOM-Pool liegt mit  $700 \times 10^{15}$  g C etwa in der Größenordnung des  $\text{CO}_2$  der Atmosphäre ( $750 \times 10^{15}$  g C) und ist damit deutlich größer als etwa C-Gehalt der terrestrischen Vegetation ( $570 \times 10^{15}$  g) (Tab.2.1; Siegenthaler und Sarmiento, 1993; Hedges et al., 1997). Aufgrund der absoluten Größe des marinen DOM-Pools können bereits relativ kleine Veränderungen innerhalb dieses Kohlenstoffreservoirs die globale  $\text{CO}_2$ -Bilanz signifikant beeinflussen. So würde bereits die Oxidation von 1% des DOM im Meerwasser eine höhere  $\text{CO}_2$ -Menge freisetzen, als jährlich durch fossile Brennstoffe anthropogen produziert wird. Mit  $1300\text{-}1600 \times 10^{15}$  g C stellen die Böden ein weiteres wichtiges Speichermedium für organisches Material dar (Schlesinger, 1991; Eswaran et al., 1993). Angesichts der immensen Größe dieses Reservoirs wird deutlich, dass Flüssen und Ästuaren als Bindeglied zwischen terrestrischem und marinem C-Pool eine besonders wichtige Rolle im globalen C-Kreislauf zukommt.

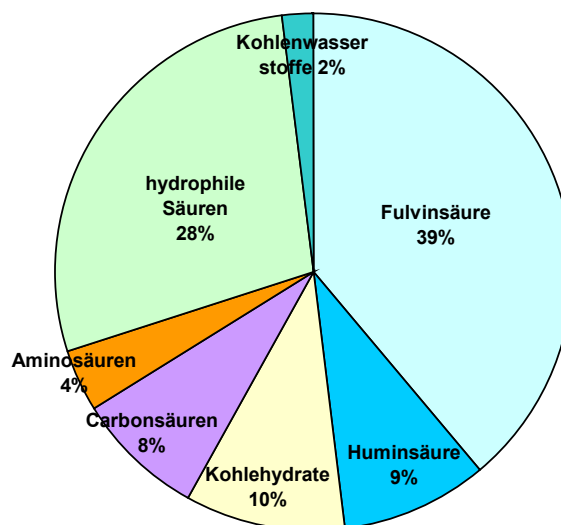
**Tabelle 2.1:** Größenordnung wichtiger globaler  $\text{C}_{\text{org}}$ -Reservoirs

Kompartiment	$\text{C}_{\text{org}}$ - Menge	Referenz
Lebende Biomasse an Land	$570 \times 10^{15}$ g	Hedges et al. 1997
Pflanzenstreu	$70 \times 10^{15}$ g	Post, 1993
organischer Bodenkohlenstoff	$1600 \times 10^{15}$ g	Eswaran et al., 1993
$\text{C}_{\text{org}}$ in nördl. Permafrostböden	$450 \times 10^{15}$ g	Gorham, 1991
Westsibirische Torfvorkommen	$51 \times 10^{15}$ g	Bleuten et al., 2000
Meerwasser-DOC	$700 \times 10^{15}$ g	Siegenthaler und Sarmiento, 1993
Marine Sedimente	$700 \times 10^{15}$ g	Hedges et al. 1997
Flusseintrag in die Weltozeane (jährlich)	$0,4 \times 10^{15}$ g	Spitzky und Ittekkot, 1991
Marine Primärproduktion (jährlich)	$50 \times 10^{15}$ g	Siegenthaler und Sarmiento, 1993
Als Vergleich:	$\text{C}_{\text{tot}}$	
$\text{CO}_2$ -C in der Atmosphäre	$750 \times 10^{15}$ g	Siegenthaler und Sarmiento, 1993
anthropogene $\text{CO}_2$ -Freisetzung (jährlich)	$6,3 \times 10^{15}$ g	Prentice et al., 2001

Der jährliche DOC-Eintrag über die Flüsse in die Weltozeane beläuft sich auf etwa  $0.25 \times 10^{15} \text{ g C}$  (Spitzzy und Leenheer, 1991; Spitzzy und Ittekkot, 1991). Dieser Input von terrestrischem DOC allein würde genügen, um den ozeanischen DOC-Pool innerhalb von weniger als 3000 Jahren komplett zu ersetzen (Deuser, 1988). Ligninphenole (Opsahl und Benner, 1997) weisen jedoch nur Spuren von terrestrischem DOM im Tiefenwasser der Ozeane nach, was entweder auf einen starken Abbau von terrestrischem DOM im Ozean oder auf eine Denaturierung der Ligninkomponente des terrestrischen DOM im Ozean hindeutet. Hedges et al. (1997) schließen aus den Lignindaten auf bisher nicht identifizierte Senkenprozesse für terrigenes DOM im Ozean.

### 2.1.2 Parameter zur Charakterisierung von DOM

Die chemische Zusammensetzung und Struktur von DOM in aquatischen Systemen ist nur teilweise bekannt. Zur Klassifizierung von Untereinheiten dieses heterogenen Gemisches von Biomolekülen bedient man sich zumeist operationeller Methoden, wie etwa der Unterteilung des DOM in hydrophob und hydrophil. Nur etwa 20 % des DOM können einer chemisch wohldefinierten Stoffklasse zugeordnet werden (Thurman, 1985). Das DOM enthält Verbindungen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Carboxylgruppen treten in 90% aller im Wasser gelösten organischen Verbindungen auf und sind damit besonders häufig. Hydroxylgruppen sind als Kohlehydrate und Alkohole als Phenole und als Hydrocarbonsäuren vorhanden. Die basischen Aminogruppen treten in Aminosäuren und als Amide in Polypeptiden auf (Steinberg, 2001). In Abbildung 2.3 ist die typische Aufteilung des DOC eines Flusswassers in verschiedene Stoffklassen exemplarisch dargestellt. Demnach wird das DOC von hydrophilen Säuren und Fulvinsäuren dominiert (Thurman, 1985).



**Abbildung 2.3:** Mittlere Zusammensetzung des DOC in Flusswasser (nach Thurman, 1985)

### *C/N-Verhältnis*

Ein wichtiger Summenparameter, der sich zudem ebenso wie der DOC direkt an der wässrigen Probe messen lässt, ist der gelöste organische Stickstoff (DON, dissolved organic nitrogen). Die relative Zusammensetzung von Kohlenstoff und Stickstoff, das C/N-Verhältnis, gilt als wichtiger Parameter zur Charakterisierung des DOM, mit dem sich mögliche Quellen des DOM identifizieren lassen. Frisches Phytoplankton hat typischerweise ein C/N-Verhältnis von 6, marines DOM weist mit C/N-Verhältnissen von etwa 10 bis 20 bereits deutlich höherer Werte auf (Benner, 2002). Der relativ hohe N-Gehalt der Algen beruht auf einem vergleichsweise hohen Protein- und niedrigem Zelluloseanteil. Im Gegensatz dazu dominieren beim terrestrischen DOM, das überwiegend aus Gefäßpflanzen nach einem längerem Diageneseprozess entsteht, N-arme Bestandteile wie etwa Zellulose (Hedges et al., 1997). Dementsprechend ist terrigenes organisches Material auch durch deutlich höhere C/N-Verhältnissen im Bereich von 30-60 charakterisiert (z.B. Lara et al, 1998; Lobbes et al., 2000). Da N-reiche Verbindungen wie etwa Proteine meist bevorzugt abgebaut werden, führt eine fortschreitende Diagenese des organischen Materials normalerweise zu einer selektiven Anreicherung von C und somit zu einer Erhöhung des C/N-Verhältnisses. Somit lässt das C/N-Verhältnis auch Rückschlüsse auf den diagenetischen Status des organischen Materials zu. So hat beispielsweise eine zunehmende Humifizierung zumeist steigende C/N-Verhältnisse zur Folge (vgl. Benner, 2002).

### *Stabile Kohlenstoffisotope ( $DO^{13}C$ )*

Kohlenstoffisotope haben sich als geeignete Tracer zur Identifizierung von Quellen-, Senken- und Transformationsprozessen des DOM erwiesen (Tumbore und Druffel, 1995; Raymond und Bauer, 2001; Bauer, 2002). Beim Vergleich zwischen terrestrischen und marinen Proben werden signifikante Unterschiede im  $\delta^{13}C$  deutlich. Generell weisen marine Proben einen höheren  $^{13}C$  Gehalt auf. Die Ursache dafür ist vor allem in der Quelle des fixierten Kohlenstoffs zu sehen. So stammt der überwiegende Teil des marinen DOC aus Plankton, dessen Kohlenstoffquelle im Meerwasser gelöstes Hydrogencarbonat mit  $\delta^{13}C$ -Werten von etwa -19‰ ist (Ertel und Hedges, 1983). Im Gegensatz dazu stammt das terrestrische DOM überwiegend aus C3 Pflanzen, für die ein mittlerer  $\delta^{13}C$ -Wert von etwa -28‰ typisch ist (Tumbore und Druffel 1995; Raimond und Bauer, 2001b). Wenn, wie dies für die Arktis der Fall ist, das Vorkommen von C4 Pflanzen ausgeschlossen werden kann, eignen sich stabile Kohlenstoffisotope daher sehr gut als Ursprungsindikator.

Unterschiedliche  $\delta^{13}C$ -Werte können auch auf Fraktionierungsprozesse zurückzuführen sein. Ursache für eine Fraktionierung ist dabei eine unterschiedlich feste chemische Bindung zwischen schweren und leichten Isotopen, wobei sich das isotopisch schwerere Atom in der Phase mit der festeren chemischen Bindung selektiv anreichert (Trumbore & Druffel, 1995). Bei chemischen Prozessen und Diffusionsvorgängen kommt es aufgrund des Massenunterschiedes der verschiedenen Kohlenstoffisotope daher zu Fraktionierungseffekten. So wird etwa bei der Aufnahme von  $CO_2$  durch C3 Pflanzen das leichtere Kohlenstoffisotop bevorzugt eingebaut.



$\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -20‰ und -21‰ sind typisch für marines DOC (Trumbore & Druffel, 1995; Bauer, 2002), für Flusswasser-DOC sind Werten um -28‰ typisch (Raimond und Bauer, 2001b). Während des Transports von terrestrischem DOM durch das Flusssystem und das Ästuar wird das DOM aufgrund von autochthonen Quellen und verschiedener Senkenprozesse zumeist mit  $^{13}\text{C}$  angereichert (Raymond und Bauer, 2001a; Raymond und Bauer, 2001b).

### *$^{14}\text{C}$ -Datierung*

Das Kohlenstoffisotop  $^{14}\text{C}$  eignet sich aufgrund seines radioaktiven Zerfalles zur Altersbestimmung (Radiocarbon-Methode). Die  $^{14}\text{C}$ -Datierung beruht darauf, dass Primär-Teilchen der kosmischen Strahlung in der Atmosphäre Neutronen erzeugen, die aus dem Stickstoff der Luft den radioaktiven Kohlenstoff  $^{14}\text{C}$  bilden. Die frisch gebildeten  $^{14}\text{C}$ -Atome werden in der Atmosphäre zu Kohlendioxid oxidiert, welches sich gleichmäßig mit dem atmosphärischen  $\text{CO}_2$  vermischt. Daher nehmen Pflanzen bei der Assimilation von  $\text{CO}_2$  neben  $^{12}\text{C}$  und  $^{13}\text{C}$  in einem konstantem Verhältnis auch geringe Mengen des radioaktiven  $^{14}\text{C}$  auf.

Nach dem Absterben der Pflanzen zerfällt der zum Zeitpunkt des Absterbens vorhandene  $^{14}\text{C}$ -Anteil mit einer Halbwertszeit von 5570 Jahren, womit plausible Altersbestimmungen innerhalb der letzten 50.000 Jahre möglich sind. Weil die radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit durch äußere Bedingungen wie Druck und Temperatur nicht beeinflussbar ist und auch davon unabhängig ist, in welcher chemischen Verbindung ein radioaktives Nuklid vorliegt, kann der radioaktive Zerfall als geologische Uhr verwendet werden (u.a. Bauer, 2002). Da viele organische Substanzen wie etwa Huminstoffe sich über längere Zeiträume gebildet haben und dementsprechend aus einer Mischung unterschiedlich alter organischer Substanzen in unbekannter Proportion bestehen, ergibt der nach der  $^{14}\text{C}$ -Methode ermittelte Wert ein integriertes Alter, das über die Dynamik der Untereinheiten keine Aussage zulässt.

### *Molekulare Tracer*

Zusätzlich zu den oben erwähnten Summenparametern, die Eigenschaften des gesamten DOM widerspiegeln, lassen ausgewählte definierte Substanzen des DOM ebenfalls wichtige Rückschlüsse auf Quellen und Senken von DOM zu. Von besonderer Bedeutung ist dabei das Lignin, da es ausschließlich von Gefäßpflanzen, also an Land synthetisiert wird. Ligninphenole sind daher Tracer, die eindeutig terrigenem DOM zugeordnet werden können (Hedges et al., 1997; Amon, 2002).

### *Aminosäuren*

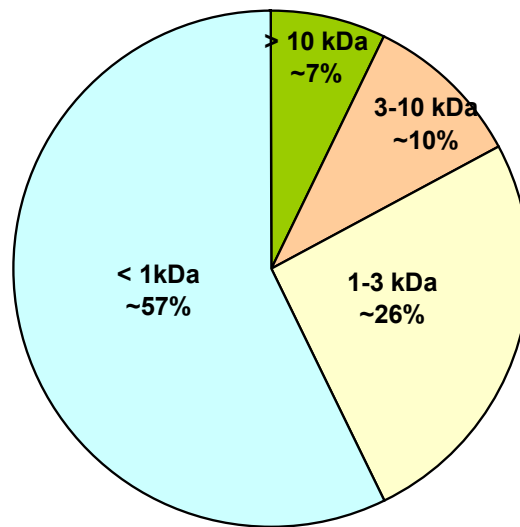
Aminosäuren (AA, amino acids) kommen in allen natürlichen Organismen vor und sind demzufolge auch ein wichtiger Bestandteil des DOM. Der überwiegende Teil liegt dabei jedoch nicht in Form von freien Monomeren, sondern in gebundener Form (z.B. an Huminstoffe) vor (Benner, 2002). Im oberflächennahen Meerwasser bestehen etwa 1-3% des DOC und 6-12% des DON aus Aminosäuren (Benner, 2002). Im Süßwasser liegt der Aminosäureanteil meist höher (Thurman, 1985).

Da mit fortschreitender Diagenese der organischen Substanz einzelne Aminosäuren bevorzugt abgebaut werden, lässt sich der diagenetische Zustand von organischem Material anhand des Aminosäurespektrums gut charakterisieren. So enthält frisch gebildetes DOM vergleichsweise hohe Anteile an aromatischen Aminosäuren, demgegenüber reichern sich die nicht-proteinogenen Aminosäuren  $\beta$ -Alanin und  $\gamma$ -Aminobuttersäure erst im Laufe der Diagenese im organischen Material an. Das Verhältnis von aromatischen zu nicht-proteinogenen AA gilt daher als guter Indikator, um die Reaktivität bzw. den diagenetischen Zustand von organischem Material zu charakterisieren (Ittekkot et al., 1984; Cowie und Hedges, 1992; Jennerjahn und Ittekkot, 1997). Aus dem Anteil des in Aminosäuren gebundenen Stickstoffs (AA-N) am gesamten Stickstoff lassen sich ebenfalls Rückschlüsse auf Herkunft und Genese des organischen Materials ziehen: Während der meisten Abbauprozesse sinkt der Anteil des AA-N deutlich, so dass sich die Diagenese von organischem Material auch anhand dieses Parameters gut nachvollziehen lässt (Cowie und Hedges, 1992).

### **2.1.3 Molekulargewichtsverteilung von DOM**

Die Molekulargewichtsverteilung ist ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung des gelösten organischen Materials. Verschiedene Eigenschaften des DOM, die als solche nicht messbar sind, lassen sich anhand des Molekulargewichts ableiten. So konnten verschiedene Studien (u.a. Amon und Benner, 1994; Amon und Benner, 1996a) einen deutlichen Zusammenhang zwischen Molekulargröße und Bioverfügbarkeit des DOM nachweisen. Demnach werden die hochmolekularen Bestandteile des marinen DOC bevorzugt mikrobiell abgebaut, sind also biologisch deutlich labiler als die niedrigmolekularen Anteile.

Bisher sind Daten, die ein detailliertes Molekulargewichtsspektrum von DOC wiedergeben selten (Guo et al., 1995). Die meisten der Studien (z.B. Carlson et al., 1985; Benner et al., 1992; Guo et al., 1995; van Heemst et al., 2000) beschränken sich lediglich auf die Differenzierung zwischen HMW DOC (high molecular weight DOC; > 1 kDa) und LMW DOC (low molecular weight; <1 kDa). Im Meerwasser beträgt der Anteil des hochmolekularen DOC (>1kDa) am gesamten DOC nur etwa 25-40%, der überwiegende Teil des DOC besteht demnach aus relativ kleinen Molekülen (Romankevich, 1984; Carlson et al., 1985; Guo et al., 1995; Guo et al., 1996; Benner et al., 1997; Benner 1998; Benner 2002). In den Ozeanen sinkt dabei der Anteil der hochmolekularen Fraktion mit zunehmender Tiefe bis auf etwa 20-25% (Mc Carthy et al., 1996; Guo et al., 1996; Benner et al., 1997; Benner 2002). Lediglich in Regionen mit hoher Primärproduktion kann sich der relative Anteil der hochmolekularen Fraktion im Meerwasser lokal deutlich erhöhen (Romankevich, 1984).



**Abbildung 2.4:** Mittlere Molekulargewichtsverteilung von Meerwasser DOC (nach Guo et al., 1995)

Da im Flusswasser häufig Huminstoffe mit relativ hohen Molmassen das DOM dominieren ist das mittlere Molekulargewicht hier im Vergleich zum marinen DOM deutlich höher. Guo et al. (1995) geben den Anteil des hochmolekularen DOM (>1kD) im Flusswasser des Trinity (Texas) mit 71% an, eine ähnliche Größenordnung (>70%) wurde für die Daugava (Lettland) publiziert (Romankevich und Ljutsarev, 1990).

Die Molekulargewichtsverteilung des DOM in Flüssen unterliegt häufig auch saisonalen, meist abflussabhängigen Schwankungen. Takács und Alberts (2001) berichten von signifikant höheren Molekulargewichten des DOM bei Hochwassereinfluss, bei dominierendem Basisabfluss ist der relative Anteil des hochmolekularen DOM dagegen i.d.R. deutlich niedriger. Darüber hinaus konnte in verschiedenen Studien (z.B. Egeberg und Christy, 1999; Gjessing et al., 1999) eine Abhängigkeit der mittleren Molekulargewichtsverteilung des Flusswassers von der Einzugsgebietsgröße nachgewiesen werden. Dieses Phänomen ist offenbar auf verschiedene, vor allem mikrobielle Abbauprozesse zurückzuführen. Je länger der Weg eines DOM-Moleküls von seiner terrestrischen Quelle bis zum Einzugsgebietsauslaß ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass dieses durch mikrobielle Vorgänge verkleinert oder umgebaut wird (Egeberg und Christy, 1999; Gjessing et al., 1999). Dabei werden bevorzugt die labilen DOM-Bestandteile umgesetzt, so dass sich der Anteil des refraktären DOM im Laufe der Diagenese sukzessive erhöht.

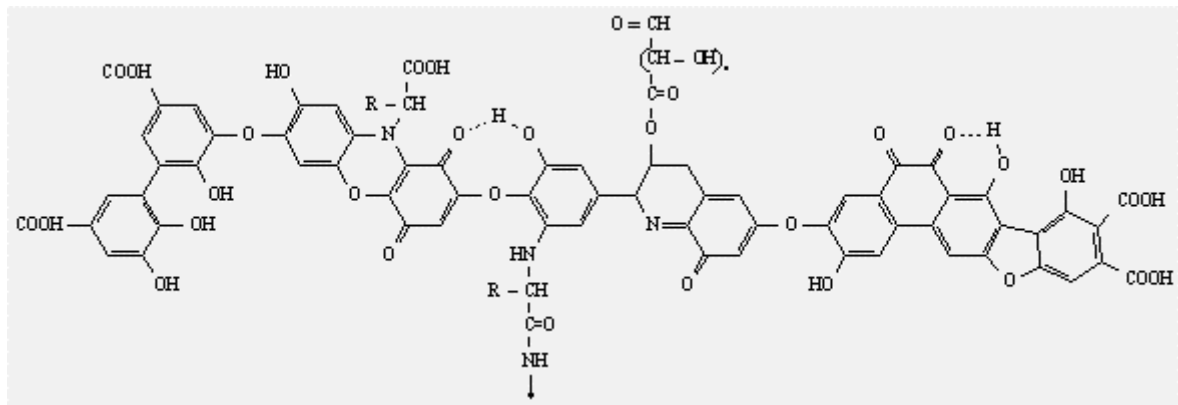
Im Ästuarbereich kann sich die mittlere Molekulargewichtsverteilung des DOM durch zusätzliche Transformationsprozesse wie Ausflockung, Adsorption etc. (vgl. 2.2.3) weiter verändern (van Heemst et al., 2000). Im Vergleich zum marinen DOC ist der hochmolekulare Anteil jedoch auch hier noch deutlich erhöht. So fanden Guo et al. (1995) einen Anteil des hochmolekularen DOC (>1kDa) im Brackwasser der Chesapeake Bay von 60%.

### 2.1.4 Huminstoffe

Huminstoffe (DHM, Dissolved Humic Matter) sind natürlich vorkommende, biogen gebildete Makromoleküle von hoher Komplexität mit gelber bis schwarzer Färbung (Aiken, 1985). Die Definition der Huminstoffe und ihre Abgrenzung gegenüber den übrigen gelösten organischen Bestandteilen beruht zumeist auf der Trennmethodik. Demnach werden Huminstoffe als die Stoffklasse definiert, die unter sauren Bedingungen von einem XAD-8 Harz sorbiert wird (Thurman und Malcolm, 1981).

Die wichtigste Quelle für Huminstoffe in Binnengewässern ist der degradative Stoffwechselweg, also der mikrobielle Abbau von organischer Substanz (Hatcher und Spiker, 1988). Dabei werden zunächst die leicht verfügbaren, labilen Makromoleküle über Zwischenstufen mineralisiert, so dass diese Komponenten zuerst dem organischen Pool verloren gehen. Die widerstandsfähigeren Komponenten, wie Lignin, Cutine, Suberine, N-haltige paraffinische Makromoleküle, Melanine und andere Biopolymere werden dagegen selektiv angereichert und bilden die Ausgangssubstrate, die operational als „Humin“ bezeichnet werden (Hatcher und Spiker, 1988). Mit zunehmendem Abbau können die Humine weiter oxidiert und zu neuen Makromolekülen synthetisiert werden. Dabei steigt der Anteil an funktionellen Gruppen (wie Carboxyl-, Carbonyl- und Hydroxyl-Gruppen) mit zunehmender Diagenese. Je nach diagenetischem Status werden die so entstandenen Huminstoffe in Humine, Huminsäuren und Fulvosäuren unterschieden (Hatcher und Spiker, 1988).

Der Prozess der Humifizierung läuft dabei überwiegend in den Böden des Einzugsgebietes ab, ist also allochthon (Hatcher und Spiker, 1988). Im offenen Ozean werden die Huminstoffe dagegen über den Um- und Abbau von ligninfreiem Algenmaterial gebildet. Je nach Ausgangssubstrat und Humifizierungsgrad, können Huminstoffe verschiedene Strukturen ausbilden. Allgemein bestehen terrigene DHM aus diversen zumeist aromatischen Teilstrukturen, die durch unterschiedliche Brücken (-O-, >NH, -N=, -CH<sub>2</sub>-, >C=O, -S-) miteinander verknüpft sind (Abb. 2.5). Da im Kernbereich der Huminstoffe zumeist ein hoher Anteil an aromatischen und heterocyclischen Strukturen vorliegt, überwiegen insgesamt die hydrophoben Eigenschaften. Die randlichen Strukturen setzen sich überwiegend aus Aminosäuren, Peptiden und Kohlehydraten zusammen, so dass hier häufig hydrophile Eigenschaften überwiegen. Aufgrund des ständigen Auf-, Um- und Abbaus in biologischen und abiologischen Prozessen ist ein bestimmter struktureller Aufbau eines Huminstoffmoleküls immer nur als vorübergehenden Zustand anzusehen (Steinberg, 2001).



**Abbildung 2.5:** Mögliches Strukturmodell eines Huminstoffs (nach Schulten und Schnitzer, 1997).

Huminstoffe greifen auf vielfältige Weise in biogeochemische Stoffkreisläufe ein. Über ihre funktionellen Gruppen sind DHM z.B. durch Komplexierung in der Lage die chemische Speziation von Nährstoffen, Metallen oder auch von organischen Molekülen maßgeblich zu beeinflussen (Thurman, 1985; Steinberg, 2001). Damit wandeln sich nicht nur die Bioverfügbarkeiten, sondern häufig auch die Toxizitäten dieser Substanzen. Darüber hinaus stellen DHM einen effektiven Schutz gegenüber UV-Strahlung dar, d.h. Huminstoffe steuern auch die Lichtverhältnisse und damit vielfältige biologische Prozesse in aquatischen Systemen. Durch die Lichtexposition werden die Huminstoffe ihrerseits photolytisch verändert. Diese Veränderung beinhaltet die Freisetzung von mikrobiell verwertbaren Substraten und kann letztendlich bis zur Mineralisierung führen.

Aufgrund einer relativ geringen Umwandlungs- und Abbaugeschwindigkeit werden DHM von vielen Autoren als refraktär eingestuft (z.B. Sontheimer et al., 1980). Nach Steinberg, (2001) ist die weit verbreitete Vorstellung, wonach Huminstoffe kaum an ökosystemaren Stoffwechselprozessen beteiligt sind oder biologisch nicht abgebaut werden können, heute jedoch nicht mehr haltbar.

## 2.2 DOC Austräge

### 2.2.1 Einfluss des Einzugsgebietes auf den DOC Export

Gelöstes organisches Material in Gewässern reflektiert in vielfältiger Weise die Vorgänge in den jeweiligen Einzugsgebieten. Der DOC-Gehalt eines natürlichen Gewässers ist das Ergebnis eines komplexen Wechselspiels zwischen gewässerinternen Prozessen und einzugsgebietspezifischen Faktoren wie Vegetation, Klima, Niederschlag, mikrobielle Aktivität, Relief, Landnutzung, Bodeneigenschaften etc. (Mullholland et al., 1990). Flüsse integrieren dabei sämtliche Prozesse ihres Einzugsgebietes. Ludwig et al. (1996) entwickelten empirische Beziehungen zwischen unterschiedlichen Einzugsgebietscharakteristika großer Flusssysteme und deren DOC-Export. Nach ihrem Modell führen vor allem ein flaches Gefälle und ein hoher Kohlenstoffgehalt in den Böden des Einzugsgebietes zu einem erhöhten DOC-Export. Der Kohlenstoffpool der Böden wurde auch in zahlreichen Feldstudien als wichtige Steuerungsgröße für den DOC-Austrag identifiziert. So konnten z.B. Eckhardt und Moore (1990) sowie Kortelainen (1993) in verschiedenen skandinavischen Einzugsgebieten eine eindeutig positive Beziehung zwischen der DOC-Konzentrationen in Flüssen und dem Flächen-Anteil der Moore in deren Einzugsgebiet nachweisen.

Neben dem  $C_{org}$ -Gehalt der Böden kann auch der Tonmineraliengehalt des Bodens den DOC-Export beeinflussen. Aiken und Cotsaris (1995) beobachteten in zwei vergleichbaren Einzugsgebieten, die sich lediglich im Tonmineraliengehalt des Bodens unterscheiden, dass ein erhöhter Tongehalt die Speicherkapazität für organischen Kohlenstoff erhöht. Dadurch steigt wiederum die Wahrscheinlichkeit, dass das DOM solange im Boden verbleibt, bis es von Mikroorganismen abgebaut wird. Je stärker also die Adsorption im Boden ist, desto weniger DOC gelangt letztlich in das Gewässer. Auch die klimatischen Verhältnisse im Einzugsgebiet wirken sich auf die DOC-Konzentrationen aus. Studien in Finnland ergaben, dass ein kälteres Klima verbunden mit einer längeren Frostperiode, einer niedrigeren Primärproduktion und geringeren Abbauraten dazu führte, dass im Vergleich zu gemäßigteren Breiten weniger organischer Kohlenstoff ausgetragen wurde (Kortelainen, 1993).

Änderungen in der Landnutzung können sich ebenfalls auf den DOC-Export auswirken. Vor allem anthropogene Eingriffe in den Bodenwasserhaushalt der Einzugsgebieten hinterlassen deutliche Spuren im gesamten Kohlenstoffhaushalt, da sich das oxidative und das hydraulische Regime der Böden stark ändern kann. So können beispielsweise Trockenlegungen von Mooren einen erhöhten DOC-Export nach sich ziehen (Freeman et al., 2001). In jüngster Zeit werden auch veränderte DOC-Konzentrationen im Zusammenhang mit möglichen Klimaänderungen verstärkt diskutiert. So werden in einigen Studien (z.B. Skjelkvåle, 2000; Liltvedt, 2001) die beobachteten Anstiege der DOC-Konzentrationen auf klimatische Veränderungen zurückgeführt. Inwieweit sich jedoch mögliche Klimaänderungen auf die Qualität und Quantität des DOM tatsächlich auswirken, lässt sich nach dem derzeitigen Stand der Forschung noch nicht abschließend beurteilen (vgl. Tranvik und Jansson, 2002; Evans et al., 2002).

### 2.2.2 Abflussabhängigkeit der DOC-Konzentrationen

Neben den humusreichen oberen Horizonten der terrestrischen Böden sind vor allem auch dauervernässte Mooregebiete wichtige DOC-Quellen eines natürlichen Einzugsgebietes (Hemond, 1992; Spitzky und Köhler, 1999; Feger et al., 1999). Die DOC-Konzentration eines Fließgewässers ist dementsprechend vor allem davon abhängig, in welchem Ausmaß das Wasser bei der Abflussgenese mit diesen Quellen in Kontakt kommt (Spitzky und Köhler, 1999). Somit treten zwischen Basisabfluss- und Hochwassersituationen hinsichtlich DOC-Quantität und -qualität deutliche Unterschiede auf (Aiken und Cotsaris, 1995). Solange der Boden nicht mit Wasser gesättigt ist, kann der eindringende Niederschlag durch die ungesättigte Zone sickern und so schließlich den Grundwasserspeicher auffüllen. Die DOC-Konzentrationen können zwar in den oberen Bodenhorizonten sehr hoch sein, während des Transportes durch den Boden bzw. durch die ungesättigte Zone unterliegt der DOC jedoch verschiedenen Senkenprozessen, wie Oxidation, Adsorption und Biodegradation. Solange die Abflussgenese überwiegend vom Grundwasser dominiert wird, ist die DOC Konzentration daher zumeist vergleichsweise niedrig.

Während Hochwasserphasen ist der Boden dagegen mit Wasser gesättigt, so dass der Wasserfluss in der Bodenmatrix stärker in die laterale Richtung verläuft. Oberflächennaher und oberflächlicher Abfluss dominieren in diesem Fall. Das gelöste organische Material, das dann oberflächennah im Boden transportiert wird, hat eine kürzere Aufenthaltszeit und ist nicht denselben Mechanismen unterworfen, wie das während Niedrigwasserzeiten perkolierende Wasser. Diese veränderten Fließwege resultieren zumeist in höheren DOC-Konzentrationen. Während der Anlaufphasen von Hochwässern, verursacht etwa durch Starkregen-Ereignisse oder einsetzende Schneeschmelze steigt die Konzentration des DOC sprunghaft, um dann, wenn die rasch auslaugbaren Vorräte des Bodens erschöpft sind, wieder zu fallen. Somit kommt es üblicherweise zu einem Hysteresis-Verhalten im Uhrzeigersinne. D.h. die DOC-Konzentrationen sind bei gleicher Abflusshöhe während der Anstiegsphase einer Hochwasserwelle höher, als während des abfallenden Astes (Spitzky und Leenheer, 1991; Aiken und Cotsaris, 1995; Spitzky und Köhler, 1999; Cauwet, 2002). Besonders hohe DOC-Konzentrationen werden oft bei einsetzendem Niederschlag nach einer länger andauernden Trockenperiode erreicht. In einer Trockenphase kommt es insbesondere bei gleichzeitig erhöhter Temperatur zu einer intensivierten Humifizierung im Boden, so dass sich die Produkte des Humifizierungsprozesses wie etwa Fulvo- und Huminsäuren im Boden verstärkt akkumulieren können. Bei Wiederbefeuchtung nach einer solchen Akkumulationsperiode werden diese Vorräte dann schlagartig ausgespült. Ein derartiger „flush effect“ wurde in zahlreichen Studien (z.B. Mantoura und Woodward, 1983; McLean et al., 1999; Schiff et al., 1999) beschrieben.

Während in kleinen Fließgewässern signifikante zeitliche Schwankungen der DOC-Konzentrationen in einer Zeitspanne von Stunden bis zu Tagen nach Starkregen-Ereignissen auftreten, reagieren große Flusssysteme wesentlich träger (Wochen bis zu Monaten). Dennoch ist auch hier die DOC-Konzentration im Regelfall positiv mit dem Abfluss korreliert. Häufig treten bei Strömen, in

denen ausgeprägte Jahrgänge des Abflusses charakteristisch sind, auch ausgeprägte saisonale Konzentrationsschwankungen auf (z.B. Cauwet und Sidorov, 1996).

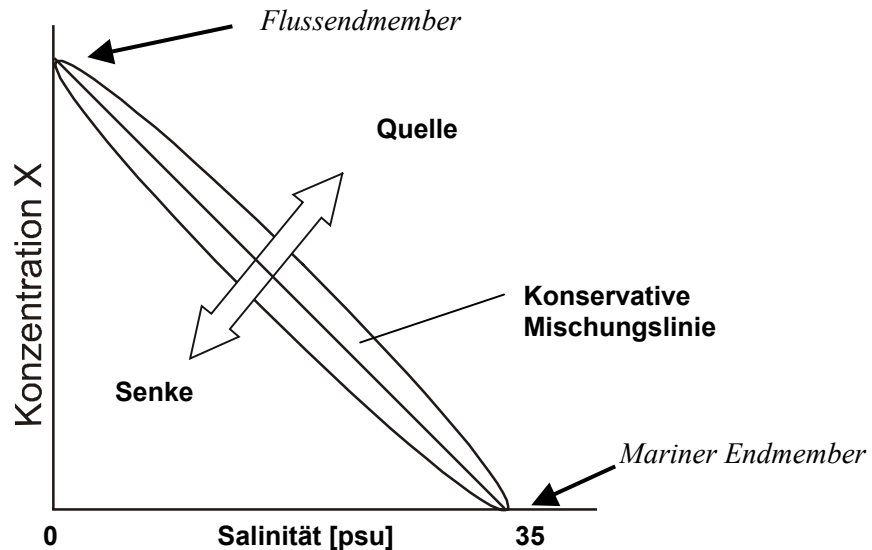
Neben der Korrelation zwischen Abfluss und DOC-Quantität konnte in verschiedenen Studien (z.B. Aiken und Cotsaris, 1995) auch eine abflussabhängige qualitative Veränderung in der Zusammensetzung des DOC beobachtet werden. Mit steigendem Abfluss nahmen dabei sowohl die Aromatizität als auch das mittlere Molekulargewicht des DOM zu (Aiken und Cotsaris, 1995).

### **2.2.3 Bedeutung der Transformationsprozesse in Ästuaren für den DOC-Export**

Ästuar sind als Schnittstelle zwischen Flüssen und Meeren wichtige Bindeglieder zwischen terrestrischen und marinen Ökosystem. Hier treffen Flusswasser mit einem vergleichsweise geringen Salzgehalt, dafür jedoch einem höheren Gehalt an organischen Substanzen und hochsalines Meerwasser, das in der Regel wesentlich geringere DOC-Werte aufweist, direkt aufeinander. Ästuarbereiche können somit als gigantische Mischgefäße, in denen sich Wassermassen unterschiedlicher Charakteristik mischen, angesehen werden. Demzufolge treten hier auch extrem stark ausgeprägte Konzentrationsgradienten auf (Hobbie, 2000).

Aus biogeochemischer Sicht ist insbesondere das Mischungsverhalten verschiedener Lösungsinhaltsstoffe im Ästuar von Interesse. Von einer konservativen Mischung spricht man, wenn sich die Wasserinhaltsstoffe ohne Quellen- oder Senkenprozesse in das Ästuar einmischen. In diesem Fall lässt sich die Konzentration eines gelösten Stoffes allein durch Mischung aus dem eingetragenen Flusswasser und dem vom Flusswasser unbeeinflussten Meerwasser erklären. Diese beiden Wassertypen werden auch als „Endmember“ bezeichnet. Aufgrund der starken Ausgangsdifferenz der Endmember (Seewasser  $\sim 35$  psu, Flußwasser  $< 0.5$  psu) und der einfachen Messung wird die Salinität (bzw. der Gesamtelektolytgehalt) bei Mischungsprozessen meist als Tracer herangezogen. Da die biogeochemisch reaktiven Ionen (wie z.B.  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) nur unwesentlich zum Gesamtelektolytgehalt des Wassers im Ästuarbereich beitragen, verhält sich dieser Parameter weitgehend konservativ, d.h. die Salinität kann über rein physikalische Prozesse (wie etwa Verdünnung, Verdunstung oder Gefrieren) erklärt werden. Um das Verhalten eines Parameters bezüglich möglicher Quell- und Senkenprozesse im Ästuar beurteilen zu können, wird daher die Konzentration dieses Stoffes relativ zur Salinität graphisch dargestellt (vgl. Abb. 2.6.). Unter der Voraussetzung dass die Konzentrationen der Endmember im Hinblick auf den zu betrachtenden Parameter im Beobachtungszeitraum weitgehend konstant bleiben, kann die graphische Darstellung Aufschluss darüber geben, ob ein Lösungsinhaltsstoff im Ästuarbereich biogeochemischen Reaktionen unterliegt. Darüber hinaus, lässt diese Darstellung auch Rückschlüsse zu, ob der Ästuarbereich als Quelle oder Senke wirkt und in welcher Region des Ästuars, bzw. in welchem Salinitätsbereich diese Veränderungen auftreten.





**Abbildung 2.6:** Mischungsverteilung eines Inhaltsstoffes, dessen Konzentration im Flußwasser höher ist als im Meerwasser (wie z.B. DOC).

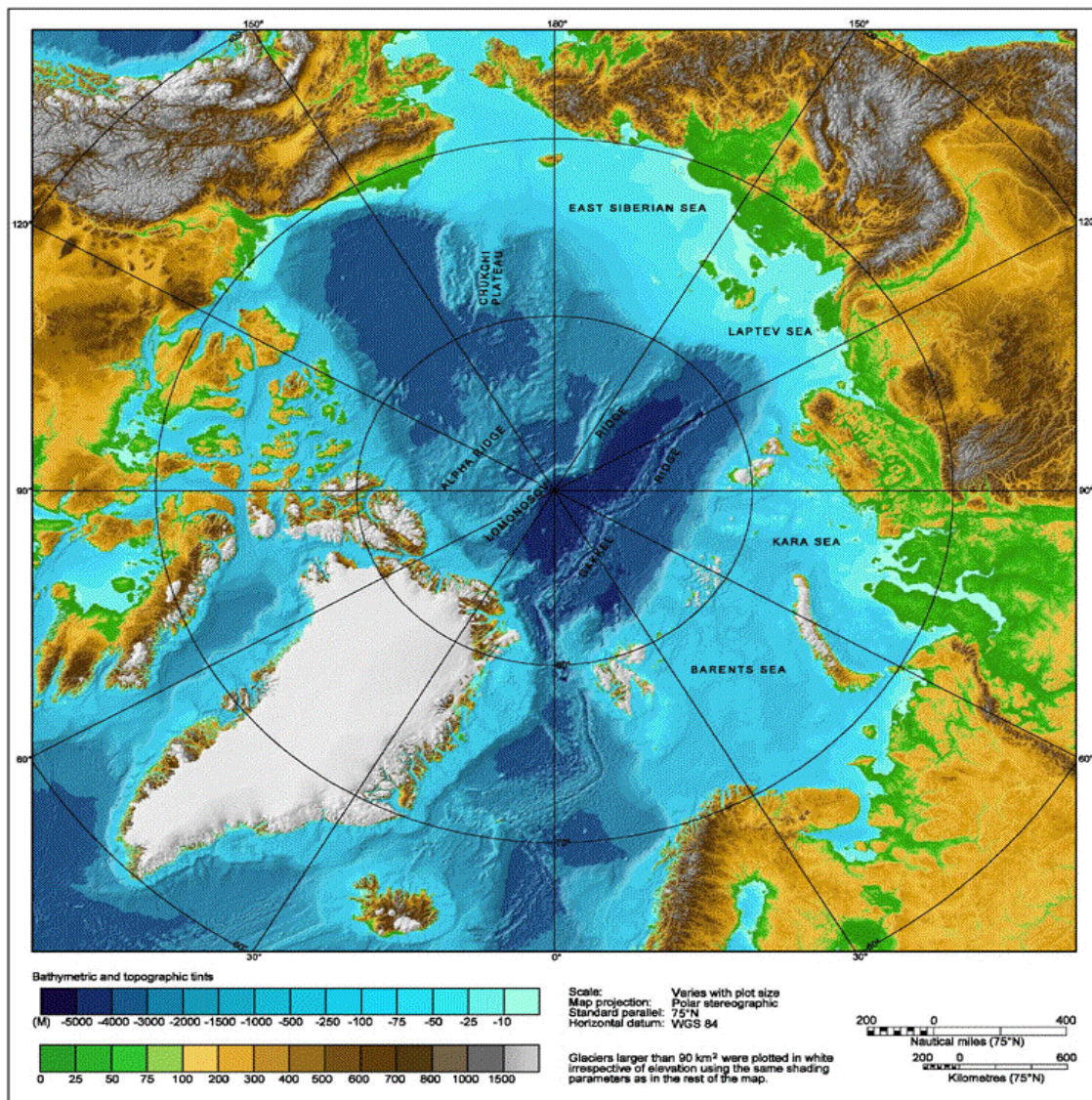
Bei der alleinigen Betrachtung der Konzentration eines Lösungsinhaltstoffes (wie z.B. DOC) hat die konservative Mischungslinie stets einen linearen Verlauf. Wird jedoch zusätzlich ein charakteristisches Merkmal dieses Stoffes (z.B.  $\text{DO}^{13}\text{C}$ , Huminstoffanteil) untersucht, so fließt neben der Konzentration des Inhaltsstoffes mit dem Parameter, der die Charakteristik dieses Stoffes beschreibt, eine zweite Variable in die Berechnung der theoretischen Mischungslinie ein. In diesem Fall verläuft die konservative Mischungslinie folglich nicht linear, sondern weist die Form einer Funktion zweiten Grades auf.

Ästuarie können aufgrund ihrer Eigenschaft Lösungsinhalte selektiv zu entfernen wie ein Filter wirken (Lisitsyn, 1995). Prozesse, die dabei wirksam werden sind Adsorption, Flokkulation und Ausfällung, Photooxidation, sowie biologische Prozesse, wie z.B. die selektive Aufnahme eines Lösungsinhaltstoffes durch Mikroorganismen (z.B. Sholkovitz, 1976; Thurman, 1985; Spitzzy und Leenheer, 1991; Mopper and Kieber 2000). Der Ästuarbereich kann jedoch auch als Quelle von Wasserinhalten (z.B. durch Primärproduktion, Desorption von Partikeln etc.) wirken. In beiden Fällen weicht das Mischungsverhalten von einer konservativen Mischung ab. In zahlreichen Feldstudien (Moore et al., 1979; Mantoura und Woodward, 1983; Cadée et al., 1993; Cauwet und Sidorov, 1996; Kattner et al., 1999) konnte ein weitgehend konservatives Mischungsverhalten für DOC im Ästuar nachgewiesen werden. Demgegenüber stehen Studien (z.B. Sholkovitz, 1976; Ertel et al., 1986; Artemyev und Romankevich, 1988) die Verluste des vom Flußwasser eingetragenen DOC im Ästuar durch Flokkulation und Sorptionsprozesse nachweisen konnten. Letztlich erscheint jedes Ästuar auf seine Art so komplex, dass sich kein generelles Schema für das Mischungsverhalten von DOC in Ästuaren ableiten lässt.

### 3 Untersuchungsgebiet

#### 3.1 Hydrographie der Kara See

Die Kara See befindet sich im zentralen Schelfbereich nördlich des Eurasischen Kontinents zwischen der Barent See im Westen und der Laptev See im Osten (Abb. 3.1). Mit einer Fläche von 883.000 km<sup>2</sup> gehört sie zu den größten Randmeeren des Arktischen Ozeans. Der überwiegende Teil der Kara See (über 80% der Fläche und 77% des Volumens) zählt mit Tiefen von etwa 30 - 200m zum flachen Sibirischen Schelfbereich. Ausnahmen bilden die Novozemel'sky Senke vor Novaya Zemlya mit Tiefen von über 400 m, sowie im Norden der Kara See der St. Anna Graben (bis 610 m tief) und der Voronin Graben (bis 450 m tief) (Hanzlick und Aargard, 1980). St. Anna - und Voronin Graben durchqueren auch den Rand des Schelfs und sind somit wichtigste Verbindung zwischen dem Kara See Schelf und dem Becken des Arktischen Ozeans (Mc Climans et al., 2000).

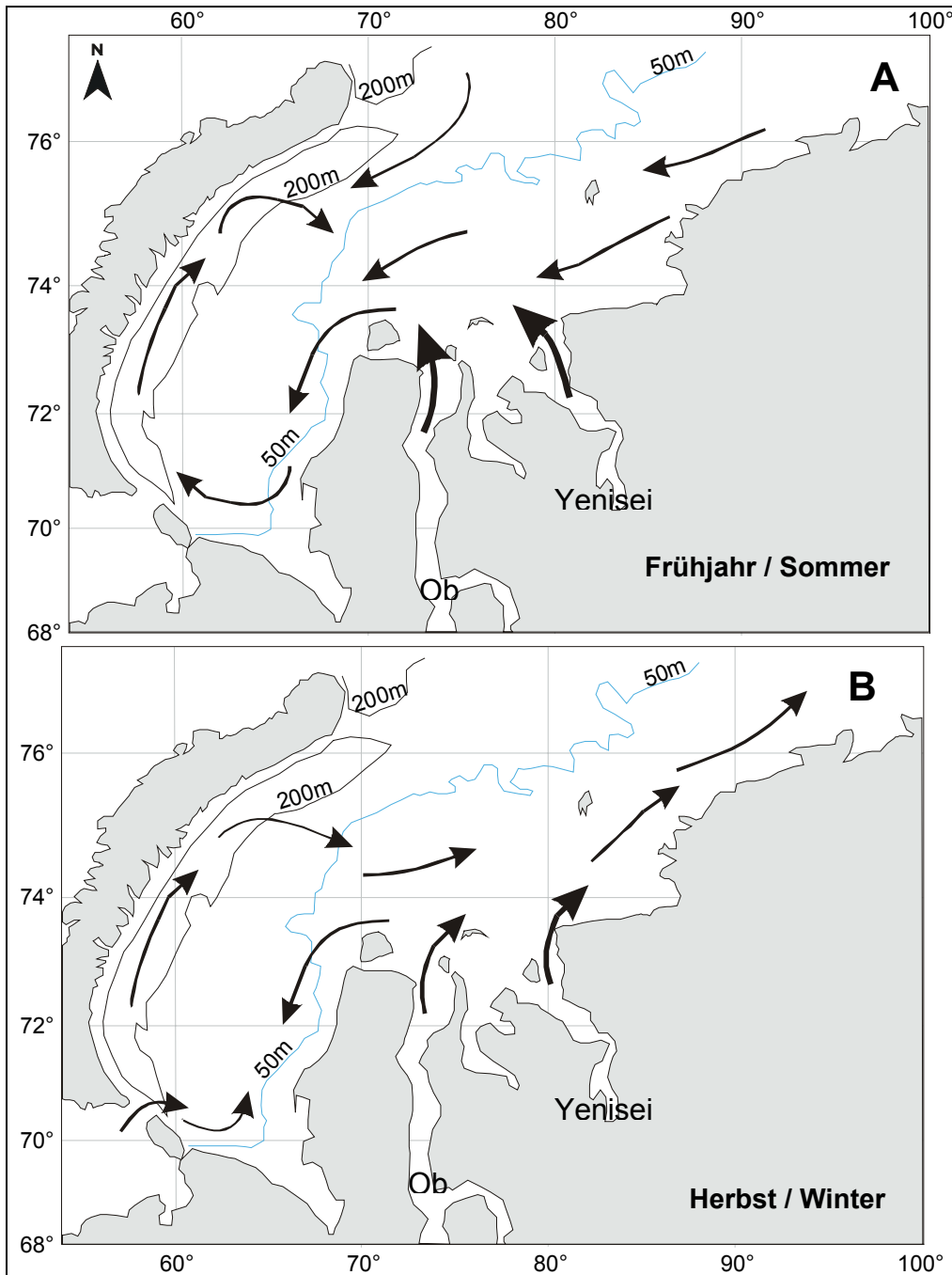


**Abbildung 3.1:** Übersichtskarte des Arktischen Ozeans mit seinen Randmeeren  
 (Quelle: <http://www.ngdc.noaa.gov>)

Neben dem komplexen Relief des Meeresbodens bestimmen auch die Einschnitte der Küstenlinie sowie zahlreiche Inseln das hydrologische Regime der Kara See. Der Einfluss der Gezeiten ist demgegenüber relativ schwach (Harms und Karcher, 1999). Die oberflächennahen Strömungen in der Kara See unterliegen einer ausgeprägten saisonalen Variabilität (Harms et. al., 2000). Im Frühjahr und Sommer führen schwache antizyklonische Windfelder sowie ein starker Flusswassereintrag zu einer nordwestlich gerichteten Oberflächenströmung im Ästuarbereich von Ob und Yenisei (Abb. 3.2). Im Herbst und Winter dominieren dagegen vor allem östlich gerichtete Strömungen im Untersuchungsgebiet (Harms und Karcher, 1999; Harms et. al., 2000).

Aufgrund der geographischen Lage nördlich des Polarkreises ist die Kara See zumeist eisbedeckt, lediglich in den Monaten August und September sind weite Teile eisfrei und somit auch schiffbar. Zwar gelangt auch Atlantikwasser über den St. Anna Graben bis in die nördliche Kara See, der wärmende Einfluss des Golfstromes ist jedoch vernachlässigbar.

Die Kara See wird stärker als alle anderen arktischen Schelfmeere von der kontinentalen Frischwasserzufuhr geprägt. Über ein Drittel des gesamten Flusswassereintrags in den arktischen Ozean erfolgt über den Schelf der Kara See (Pavlov and Pfirman, 1995). Der Süßwassereintrag beträgt etwa  $1300\text{km}^3$  pro Jahr, allein 80% davon entfallen auf die Flüsse Ob ( $400\text{ km}^3\text{ a}^{-1}$ ) und Yenisei ( $630\text{ km}^3\text{ a}^{-1}$ ) (Pavlov and Pfirman, 1995; Gordeev, 1998). Weitere bedeutende Zuflüsse sind Pyasina ( $50\text{ km}^3\text{ a}^{-1}$ ), sowie Pur ( $30\text{ km}^3\text{ a}^{-1}$ ) und Taz ( $34\text{ km}^3\text{ a}^{-1}$ ), die beide in den Obbusen münden (Abb. 3.3.). Bei einem Volumen von  $98.000\text{ km}^3$  (Pavlov and Pfirman, 1995) würde der Flusswassereintrag das Becken der Kara See theoretisch innerhalb von 73 Jahren komplett ausfüllen. Aufgrund der stark ausgeprägten vertikalen Dichtegradienten (Dai und Martin, 1995; Shmelkov et al., 2002) verbleibt das Flusswasser jedoch weitgehend in den oberen 20 m der Wassersäule, so dass die mittlere Verweilzeit des Flusswassers im Schelfbereich nur etwa  $3.5 \pm 2$  Jahre beträgt (Schlosser et al., 1994).



**Abbildung 3.2:** Hydrographie und oberflächennahe Strömungen in der Kara See in Frühjahr / Sommer (A) und Herbst / Winter (B) (Strömungsdaten nach Harms et al., 2000)

### 3.2 Das kontinentale Einzugsgebiet der Kara See

Das Einzugsgebiet der Kara See wird überwiegend von den Flüssen Ob ( $2.99 \times 10^6 \text{ km}^2$ ) und Yenisei ( $2.58 \times 10^6 \text{ km}^2$ ) entwässert. Es umfasst zwar vor allem weite Gebiete der Sibirischen Tundra und Taiga, erstreckt sich jedoch auch weit nach Süden bis etwa  $45^\circ\text{N}$  in die Quellregion von Ob und Yenisei (Abb. 3.3; Shiklomanov et al., 2000).

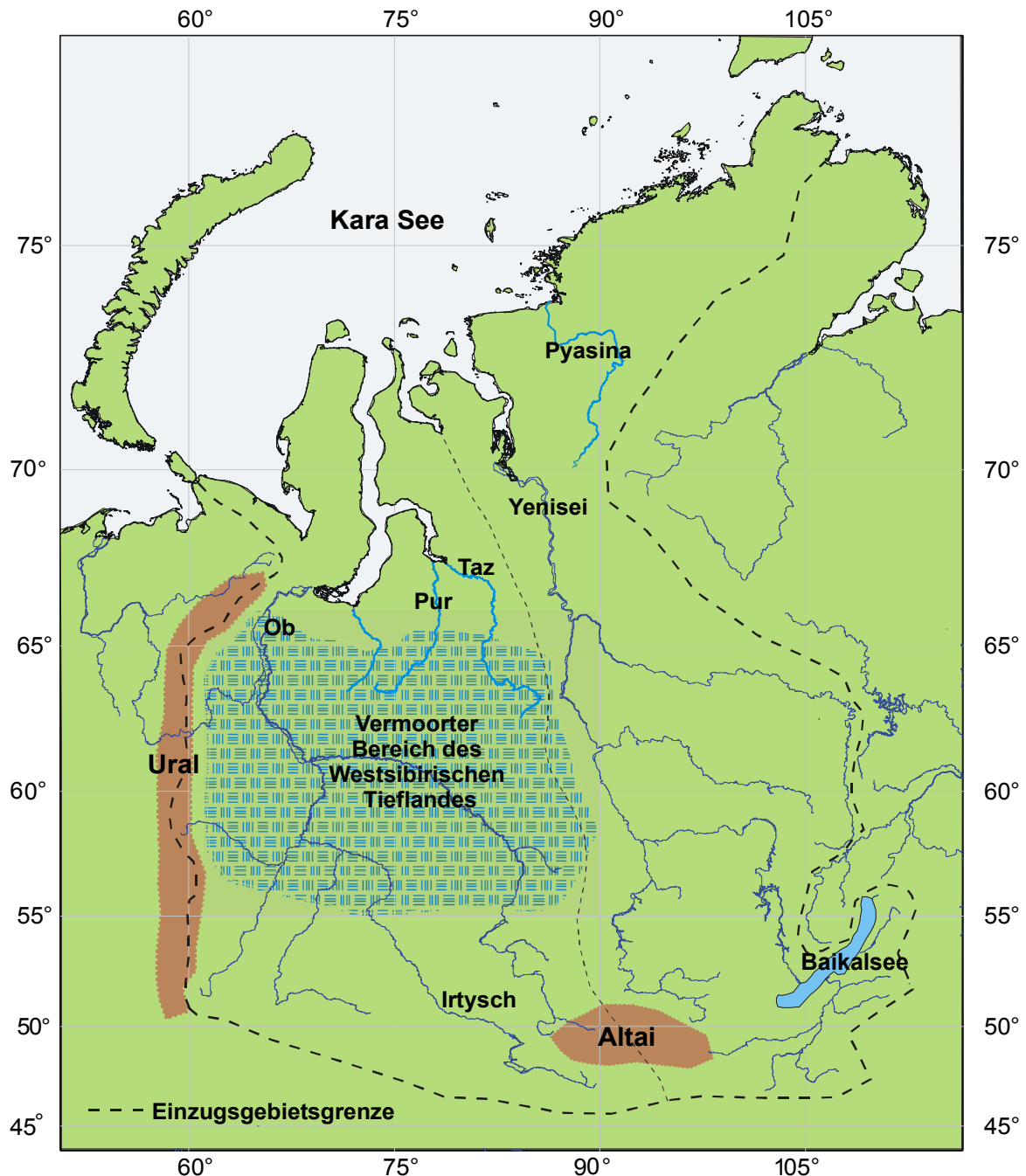


Abbildung 3.3: Übersicht über das kontinentale Einzugsgebiet der Kara See



Trotz der geringen Niederschläge von nur etwa  $200 \text{ mm a}^{-1}$  kommt es im arktischen Norden des Einzugsgebietes zu einer starken Vermoorung. Der Staukörper des Permafrostbodens liegt auch im Sommer nur etwa 20-30 cm tief und verhindert so einen vertikalen Wasserabfluss; die geringe Verdunstung durch die Kürze der warmen Sommer und die relativ hohe Luftfeuchtigkeit infolge der vom Eismeer einströmenden Luftmassen fördern die Vernässung und somit auch die Torfbildung in den Böden. Ein großer Teil des in die Kara See entwässernden Gebietes besteht aus dem Westsibirischen Tiefland, einer ebenen, von Vermoorung geprägten Tundrenlandschaft (Abb. 3.3; Lisitsyn, 1995; Gordeev, 1996). Etwa 50% der globalen Torfvorkommen befinden sich in diesem Gebiet. Bleuten et al. (2000) schätzen die organischen Kohlenstoffressourcen in den Böden des Westsibirischen Tieflandes auf  $51 \times 10^{15} \text{ g C}$ .

**Tabelle 3.1:** Einzugsgebietscharakteristika und Hydrographische Kenngrößen von Ob und Yenisei im Vergleich zu Lena und Rhein

	<b>Ob</b>	<b>Yenisei</b>	<b>Lena</b>	<b>Rhein</b>
Einzugsgebietsfläche [ $10^3 \text{ km}^2$ ]	2990	2580	2465	156
Länge [km]	3650*	3844	4337	1320
Abfluss [ $\text{km}^3$ ]	439	620	525	69,4
Niederschlag [ $\text{mm a}^{-1}$ ]	393	356	337	914
Abfluss [ $\text{mm a}^{-1}$ ]	130	220	205	190
Abflussverhältnis [%]	33	62	61	21
Sedimentfracht [ $\text{t km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ]	6	5	5	4
Mittlere EZG Höhe [m]	305	769	608	580
Mittleres Gefälle [ ]	0.0345	0.0855	0.0857	0.1372
Mittlere Bodentiefe [cm]	216	93	49	189
Mittlere Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	-0,6	-4,5	-8.6	8,2
Biomasse dichte [ $\text{kg m}^{-2}$ ]	4.4	7.6	6	5.3
Bodenkohlenstoff ( $C_{\text{org}}$ ) [ $\text{kg m}^{-3}$ ]	20.0	12.6	12.9	11
Jährliche Primärproduktion [ $\text{kg m}^{-2}$ ]	0.406	0.377	0.318	0.539
Anteil Kulturfläche [%]	12.6	2.7	1.6	44.6
Bevölkerungsdichte [ $\text{E km}^{-2}$ ]	7	2	1	190

Daten aus Ludwig et al.(1996)

\* inkl. Irtysch 5410 km

Der überwiegende Teil des von Vermoorung geprägten Westsibirischen Tieflandes, u.a. auch das mit 5.4 Mio. Hektar größte Moorgebiet der Erde ("Vasyugane") wird über den Ob drainiert (Abb. 3.3). Dementsprechend hoch ist auch der Gehalt an organischen Bodenkohlenstoff im Einzugsgebiet des Ob (Tab. 3.1.). Das Einzugsgebiet des Yenisei ist demgegenüber weniger stark von Torfbildung geprägt, hier dominieren zumeist silikatische Gesteine (Gitelson et al., 1988; Pavlov et al., 1994), was sich auch in einem geringeren  $C_{\text{org}}$ -Gehalt im Boden äußert. Im Vergleich zu den großen Flüssen Westeuropas unterscheiden sich die großen Flüsse Sibiriens vor allem durch den geringen Anteil der

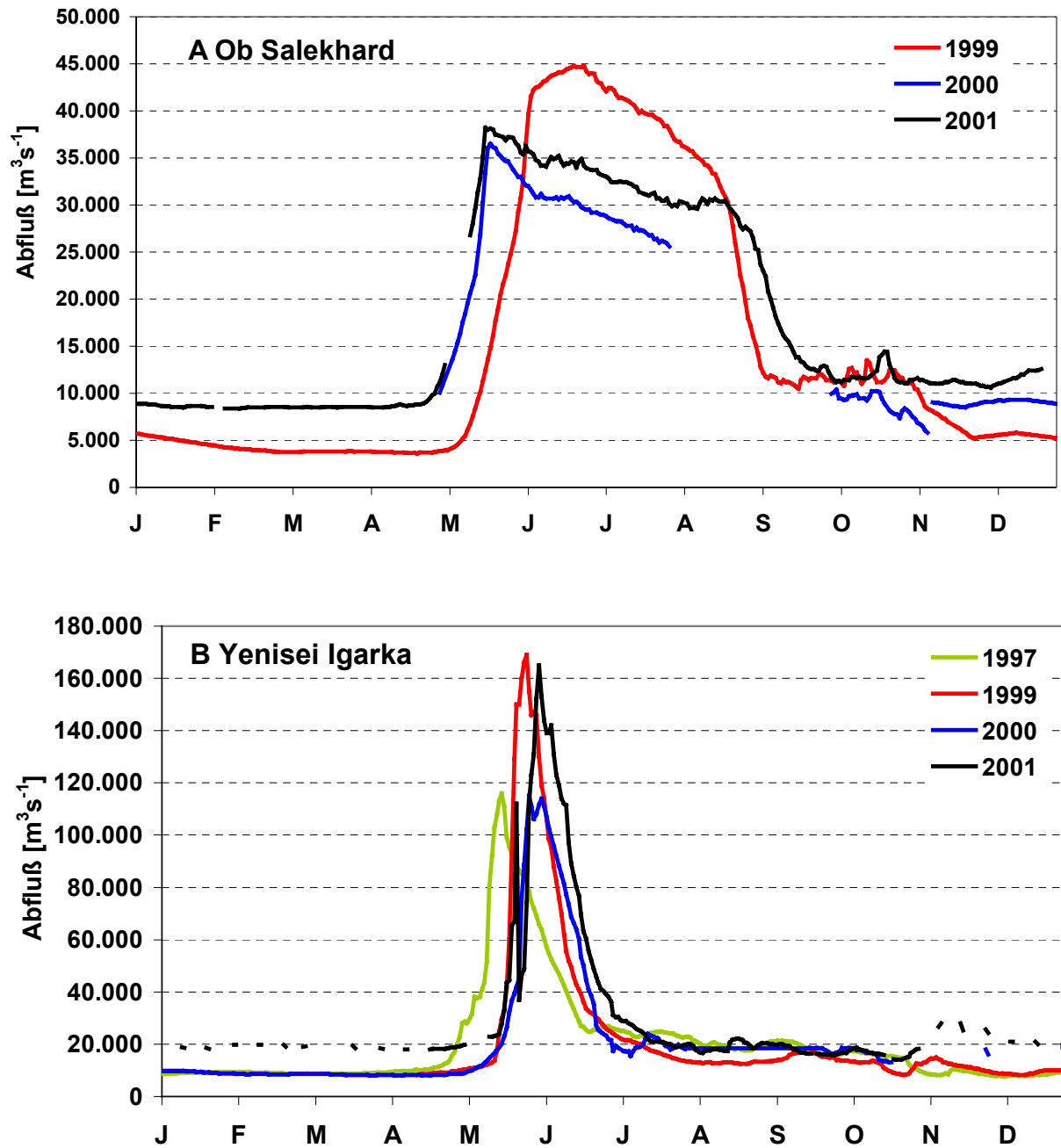
Kulturfleichen und die vergleichsweise dünne Besiedelung. Aufgrund der geringen Evapotranspiration in den hohen Breiten liegt das Abflussverhältnis der Sibirischen Flüsse deutlich über dem Wert des Rheins.

### 3.3 Hydrologie von Ob und Yenisei

Wegen des in den Einzugsgebieten vorherrschenden Kontinentalklimas mit nur geringen Niederschlägen im Sommer werden Ob und Yenisei in erster Linie durch Schneeschmelzwasser gespeist. Beide Flüsse gehören demzufolge dem nivalen Tieflandsregime an. Durch einen raschen Temperaturanstieg kommt es Frühjahr zu einem ausgeprägtem Schneeschmelzhochwasser, wobei die Abflussmaxima im Mai oder Juni erreicht werden (Abb. 3.4). Die Abflussganglinien sind daher von einem charakteristischen Abflusspeak im Frühjahr und einem vergleichsweise geringen Abfluss von September bis April gekennzeichnet.

Beim Yenisei ist das Abflussmaximum besonders stark ausgeprägt, über 30% des gesamten Jahreabflusses entfallen allein auf den Juni. Demgegenüber ist die Ganglinie des Ob im Jahresverlauf etwas gedämpfter mit einem länger andauerndem Hochwasser (Abb. 3.4). Hierin spiegelt sich das geringere Gefälle des Ob und die im Vergleich zum Yenisei bessere Fähigkeit zur Wasserspeicherung im Einzugsgebiet wider. Aufgrund des steileren Reliefs und des extremeren Klimas im Einzugsgebiet weist der Yenisei im Vergleich zum Ob auch ein deutlich höheres Abflussverhältnis auf (Tab. 3.1). Das extreme Kontinentalklima spiegelt sich auch in der Abflussgenese beider Flüsse wider: Der Yenisei speist sich zu 50 % aus Schneeschmelzwasser und zu 35 % aus Regenwasser. Der grundwasserbürtige Basisabfluss trägt nur zu etwa 15% zum Gesamtabfluss bei (Gitelson et al., 1988; Telang et al., 1991; Pavlov and Pfirman, 1995). Der Ob wird im Sommer ebenfalls überwiegend durch Schneeschmelzwasser gespeist, der Grundwasserabfluss dominiert lediglich im Winter (Pavlov et al., 1994; Lisitsyn, 1995).

Neben der starken saisonalen Variabilität weisen die Ganglinien von Ob und Yenisei auch eine ausgeprägte Variabilität zwischen „trockenen“ und „nassen“ Abflussjahren auf (Abb. 3.4). In niederschlagsreichen Jahren kann sich der Abfluss um 50% erhöhen, in niederschlagsarmen Jahren kann der Jahresabfluss bis auf die Hälfte des durchschnittlichen Mittelwertes absinken (Telang et al., 1991). Im Ob wurde während des Untersuchungszeitraumes beispielsweise im Jahr 1999 ein außergewöhnlich hoher Jahresabfluss beobachtet (Abb. 3.4).



**Abbildung 3.4:** Abflussganglinien für Ob (A) und Yenisei (B) im Beprobungszeitraum

Vor allem bei der Betrachtung längerer Zeiträume ist zu beachten, dass verschiedene Faktoren das Abflussregime von Ob und Yenisei in den vergangenen Jahren nachhaltig beeinflusst haben. Beim Yenisei haben insbesondere die wasserwirtschaftlichen Eingriffe in Form von Staudämmen das Abflussverhalten nachhaltig verändert. So hat sich der Spitzenabfluss seit der Stauregulierung um etwa 10% verringert, demgegenüber zeigt sich der winterliche Basisabfluss durch die Eingriffe leicht erhöht (Shiklomanov et al., 2000).



*Wechselwirkung zwischen klimatischen Veränderungen und Hydrologie in der Arktis*

In jüngster Zeit werden zunehmend mögliche Klimaänderungen und deren Auswirkung auf den Wasser- und Stoffhaushalt der großen Sibirischen Flusseinzugsgebiete diskutiert (Savelieva et al., 2000; Vorösmarty et al., 2001; Peterson et al., 2002). Eine klimabedingte Rückbildung des Permafrostes würde dabei wahrscheinlich nicht nur direkt den Wasserhaushalt beeinflussen, sondern hätte infolge eines veränderten Feuchteregimes der Böden auch Auswirkungen auf den Kohlenstoffexport des Einzugsgebietes (vgl. 2.2.1). Peterson et al. (2002) konnten mittels Trendanalysen anhand historischer Abflussdaten zeigen, dass sich der mittlere Abfluss vom Eurasischen Kontinent jährlich um ca. 2 km<sup>3</sup> erhöht. Seit Beginn der Abflussmessungen (1936) stieg demnach der Frischwassereintrag in den Arktischen Ozean um etwa 7% an. Mit Hilfe von Korrelationsanalysen konnte dabei ein enger Zusammenhang zwischen Frischwassereintrag und Temperatur nachgewiesen werden. Vor dem Hintergrund eines zu erwartenden globalen Temperaturanstiegs von 1,4 bis 5,8 °C bis zum Jahr 2100 (IPCC, 2001) muss somit nach dem Modell von Peterson et al. (2002) mit einem weiteren Anstieg des Flusswassereintrags in den Arktischen Ozean in einer Größenordnung von 18 bis 70% gerechnet werden. Dies wiederum könnte die Süßwasserverteilung des Arktischen Ozeans und damit dessen wichtige Funktion bei der Formation von Tiefenwasser empfindlich stören. Als mögliche Konsequenzen werden veränderte Eisverhältnisse mit massiven Rückkopplungen auf den Energie- und Strahlungshaushalt und eine nachhaltige Störung der einzigartigen Stratifizierung des Arktischen Ozeans diskutiert (Aagaard und Carmack, 1989; Steele und Boyd, 1998). Da die Bildung von Tiefenwasser im Arktischen Ozean auch eine wichtige Rolle bei der Zirkulation der Meeresströmungen auf globaler Ebene spielt, sind klimarelevante Rückkopplungseffekte, die weit über den Bereich der Arktis hinaus reichen, als mögliche Konsequenz nicht auszuschließen (Aagaard und Carmack, 1989; Anderson et al., 1999).

## 4 Methodik

### 4.1 Probenahme und Probenaufbereitung

Die Beprobung der Kara See sowie der Flüsse Ob und Yenisei erfolgte im Rahmen des Deutsch-Russischen Gemeinschaftsprojektes „Siberian River Runoff (SIRRO)“ während der mit dem Forschungsschiff „RV Boris Petrov“ durchgeführten Expeditionen in den Jahren 1997, 1999, 2000 und 2001. Alle Forschungsfahrten fanden im Zeitraum August bis Anfang Oktober statt, somit umfasst der Beprobungszeitraum eine Phase in der sich der Einfluss der fröhsommerlichen Hochwasserwelle bereits deutlich abschwächt (vgl. 3.2). Der Ob wurde zusätzlich Mitte Juni 2000 nahe der Stadt Salekhard beprobt (Abb. 4.1). Diese Beprobung repräsentiert aus hydrologischer Sicht den Zeitpunkt kurz nach Erreichen des Hochwasserscheitels. Im Wesentlichen konzentrierte sich das Beprobungsprogramm auf den Salinitätsgradienten im Ästuarbereich von Ob und Yenisei. Während der Expeditionen 2000 und 2001 wurde das Untersuchungsgebiet in den Bereich der nördlichen Kara See ausgeweitet (Abb. 4.1). Die Proben umfassen dabei einen Gradienten von reinem Flusswasser (0.0 psu) in Ob und Yenisei bis zu nur noch schwach von Süßwassereinträgen beeinflusstem Meerwasser (oberflächennah 28 psu; Tiefenwasser 34 psu).

An allen wichtigen hydrographischen Stationen wurden Proben verschiedener Tiefen mit Hilfe der bordeigenen CTD-Rosette genommen. Um die räumliche Auflösung für die oberflächennahe DOC-Verteilung zu erhöhen, wurden während der Expeditionen 1999 und 2000 zusätzliche Proben oberflächennah mit einem Schöpfeimer gewonnen. Detaillierte Angaben zur Probenahme finden sich bei Mathiessen und Stepanets (1998), Stein und Stepanets (2000) Stein und Stepanets (2001) sowie Stein und Stepanets (2002). Die Beprobung des Ob bei Salekhard im Juni 2000 wird ausführlich bei Makaveev et al. (2001) sowie bei Holmes et al. (2001) beschrieben.

Unmittelbar nach der Probenahme wurden sämtliche Wasserproben über ausgeglühte (5 h bei 550°C) GF/F-Glasfaserfilter (Fa. Whatman international) filtriert. Proben zur DOC-Analytik wurden in zuvor ausgeglühte Glasampullen eingeschmolzen und anschließend bei -20°C gelagert. Proben zur DON-Bestimmung wurden in FLPE-Flaschen eingefroren.

Großvolumige Proben (100-300L) zur Anreicherung von DOM wurden mit Hilfe eines bordeigenen Großvolumenschöpfers (Batomat) gewonnen. Das Wasser wurde sofort mittels einer peristaltischen Pumpe über vorgespülte Filterkerzen (0,2 µm Nuclepore) in PE-Kanister (50L) filtriert. Zur Verbesserung der Permeationsleistung der Filtereinheit, wurde der Filterkerze ein Vorfilter (1µm) vorangeschaltet. Um eine mögliche Kontaminationen zu minimieren, wurden die jeweils ersten 10 Liter einer filtrierten Probe verworfen. Die mittels Membranfiltration gewonnenen DOM Isolate wurden in Nährmedienflaschen bei -20°C aufbewahrt, die nach dem XAD-Verfahren isolierten Huminstoffextrakte wurden mit Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fixiert und gekühlt (4°C) in Braunglasflaschen gelagert.

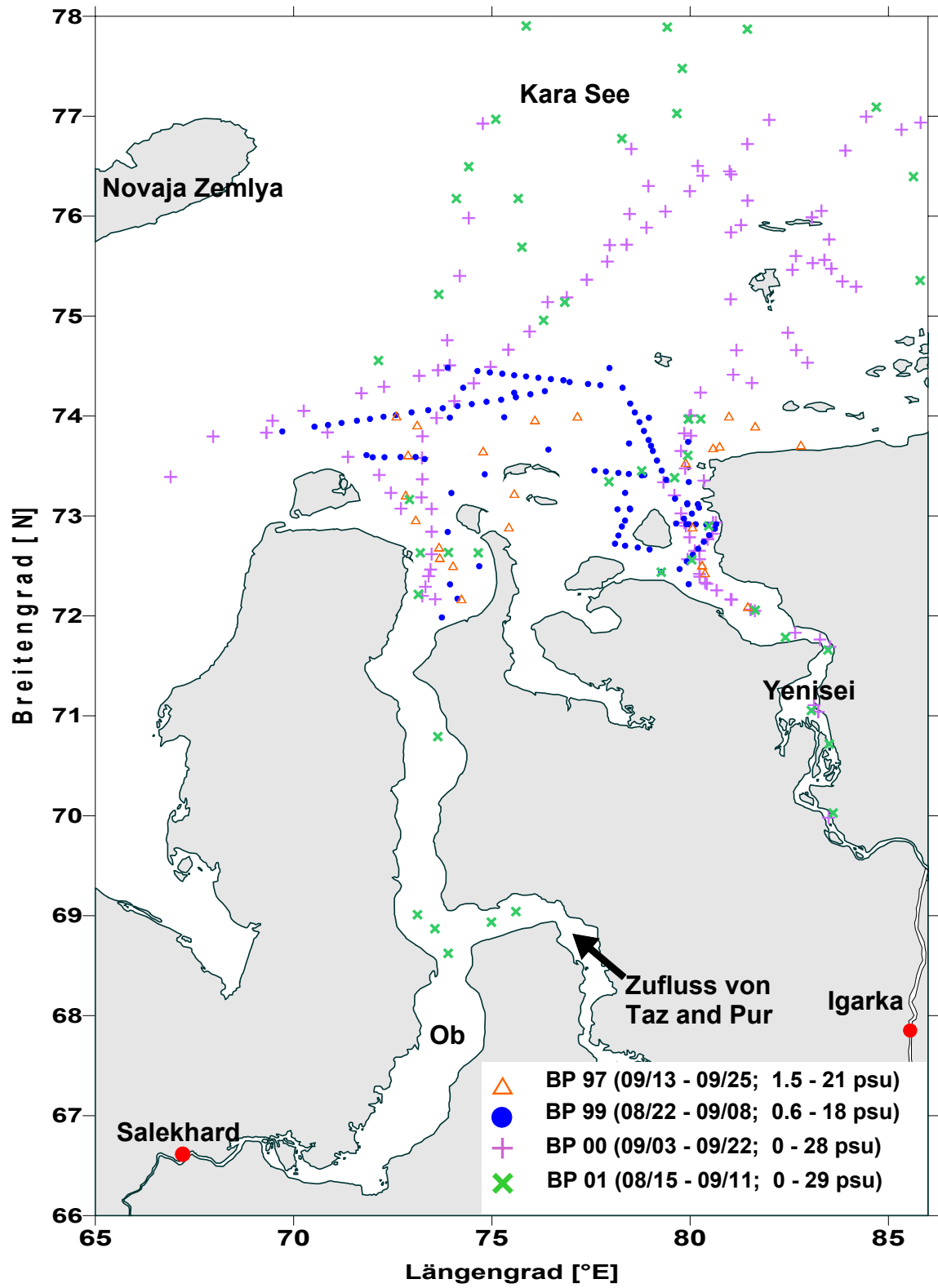


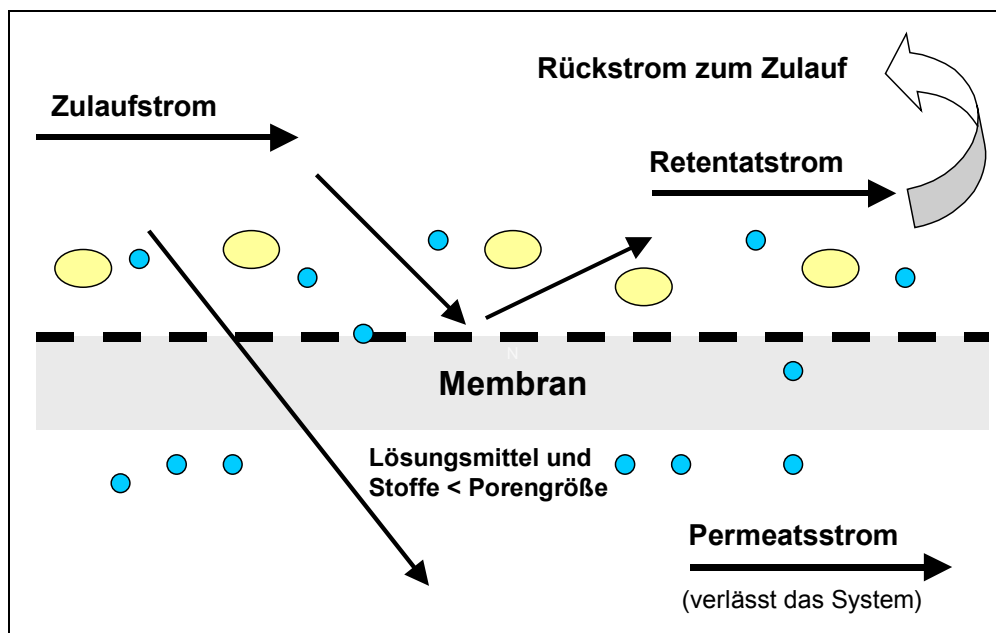
Abbildung 4.1: Lage der Probenahmestellen

## 4.2 Membranfiltration

### 4.2.1 Grundlagen der Membranfiltration

#### 4.2.1.1 Prinzip der Membranfiltration

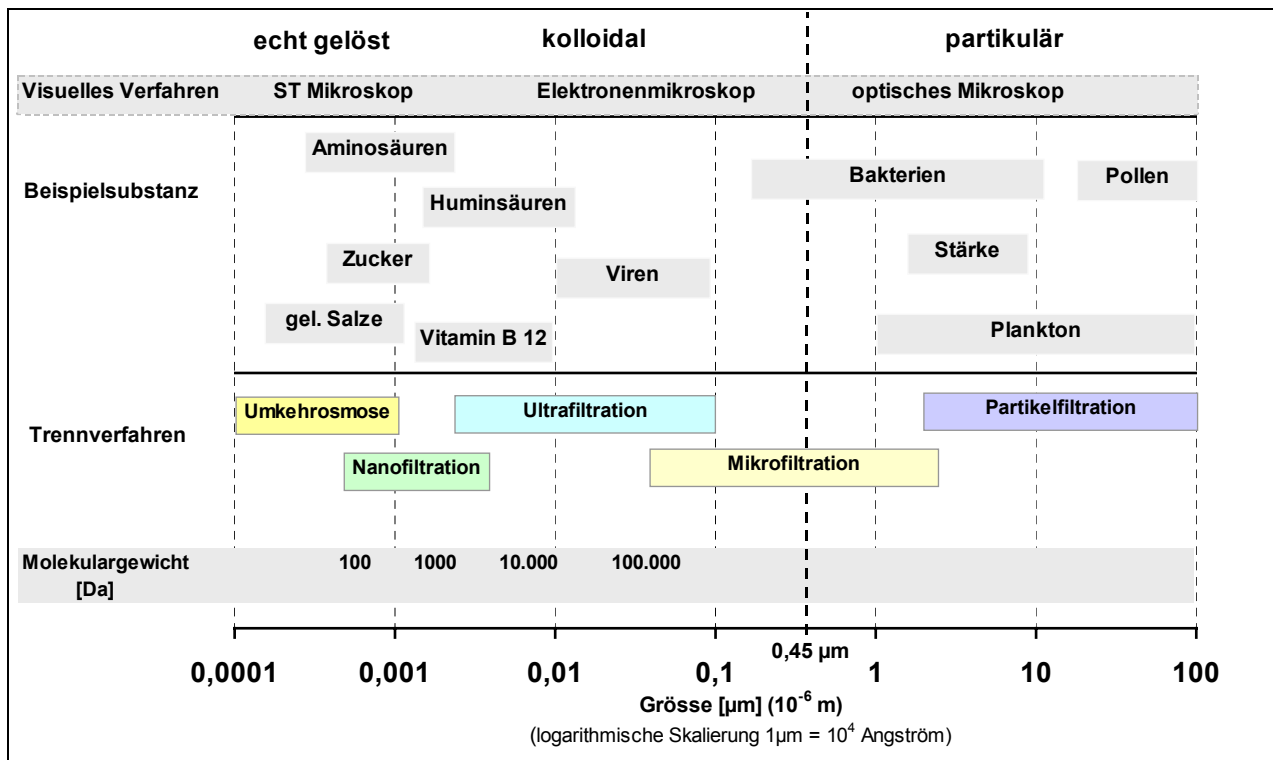
Die Membranfiltration ist eine chemikalienfreie Stofftrennung nach Molekulargrößen. In Abhängigkeit von der Selektivität der Membran werden dabei Substanzen oberhalb der Trenngrenze der Membran zurückhalten, während niedrigmolekulare Inhaltsstoffe die Membran passieren können. Im Gegensatz zur statischen Filtration („Dead End Filtration“) bei der die gesamte Flüssigkeit durch eine Trennmembran (bzw. Filter) fließt und sämtliche Bestandteile, welche die Poren nicht passieren können in der Membran (Filter) verbleiben, verläuft der Flüssigkeitsstrom bei der tangentialen Membranfiltration parallel zur Membran („crossflow“).



**Abbildung 4.2:** Grundprinzip der Membranfiltration im Querstrombetrieb („crossflow“)

Dabei wird die Zulaufflüssigkeit unter Druck permanent im Kreislauf über die Membran gefördert. An der Membran trennt sich der in das System gebrachte Flüssigkeitsstrom in zwei Outputströme auf (vgl. Abb. 4.2). Ein Teil der Flüssigkeit, sowie die gelösten Inhaltsstoffe deren Durchmesser kleiner sind als der Porendurchmesser verlassen das System (Permeat), die von der Membran zurückgehaltenen Lösungsinhalte werden dagegen zur weiteren Aufkonzentrierung erneut über die Membran geführt, so dass diese sich im zurückgehaltenen Flüssigkeitsstrom (Retentat, Konzentrat) selektiv anreichern (Buessler et al., 1996; Cheryan, 1998; Wells, 2002). Dieser Prozess kann dabei theoretisch so lange fortgesetzt werden, bis das Volumen des Retentats dem Totvolumen der Anlage entspricht. Durch die permanente tangentielle Überströmung der Membranen werden die zurückgehaltenen Lösungsinhalte von den Poren der Membranoberfläche weggespült, so dass diese ständig freigehalten werden (Selbstreinigungseffekt).

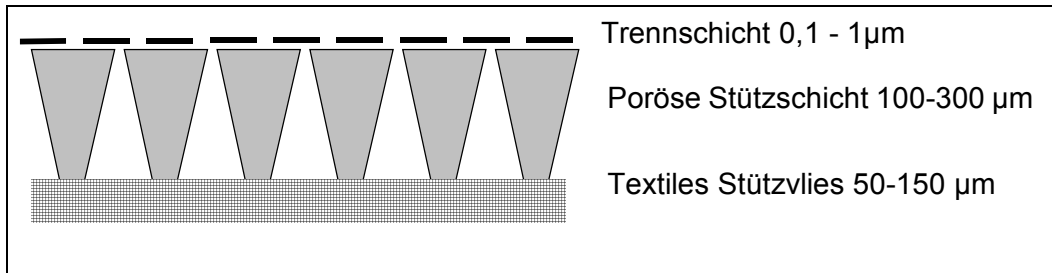
Die Membranfiltration wird mit abnehmender molekularer Ausschlussgrenze in Mikrofiltration (>100.000 Da), Ultrafiltration (von ~2000 bis ~100.000 Da), Nanofiltration (~200 - ~2000 Da) und Reverse Osmose (unter ~200 Da) unterteilt (Abb. 4.3). Die Übergänge zwischen den einzelnen Stufen sind dabei fließend. Der aufzubringende Arbeitsdruck schwankt zwischen etwa 1 bar (Mikrofiltration) und 50 bar (Reverse Osmose). In der Großtechnologie findet die Membranfiltration vor allem in der Lebensmittelindustrie sowie in der Wasseraufbereitung vielfältige Anwendungen. In der Biogeochemie hat sich die Membranfiltration als sehr effiziente Methode zur Anreicherung von reinem organischen Material aus wässriger Lösung erwiesen (Benner et al., 1992; Buessler et al., 1996; Guo und Santschi, 1997; Wells, 2002). Ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens ist, dass die Isolierung des DOM weitgehend schonend, d.h. ohne Zugabe von Reagenzien oder pH-Änderung erfolgt (Guo und Santschi, 1997). Selbst fragile Bestandteile des DOM bleiben so durch den Anreicherungsprozess weitgehend intakt (Benner et al., 1997).



**Abbildung 4.3:** Anwendungsbereiche der Membrantrennverfahren sowie Molekulargrößen ausgewählter Beispielsubstanzen (Daten nach Cheryan, 1998)

#### 4.2.1.2 Aufbau der Membranen

Da bei der Membranfiltration eine möglichst hohe Permeabilität pro Fläche erwünscht ist, müssen die eingesetzten Membranen sehr dünn sein. Dies widerspricht jedoch der Forderung nach mechanischer Stabilität. Daher besitzen Membranen in der Regel einen asymmetrischen Aufbau (vgl. Abb. 4.4). Dazu wird eine mikroporöse Schicht, welche die eigentliche Trennschicht unterstützt auf ein textiles Stützvlies aufgebracht. Um eine möglichst hohe Stabilität der Struktur zu erreichen, sollten die Poren der Stützschicht zur Trennschicht hin immer kleiner werden und fingerartig ausgebildet sein.

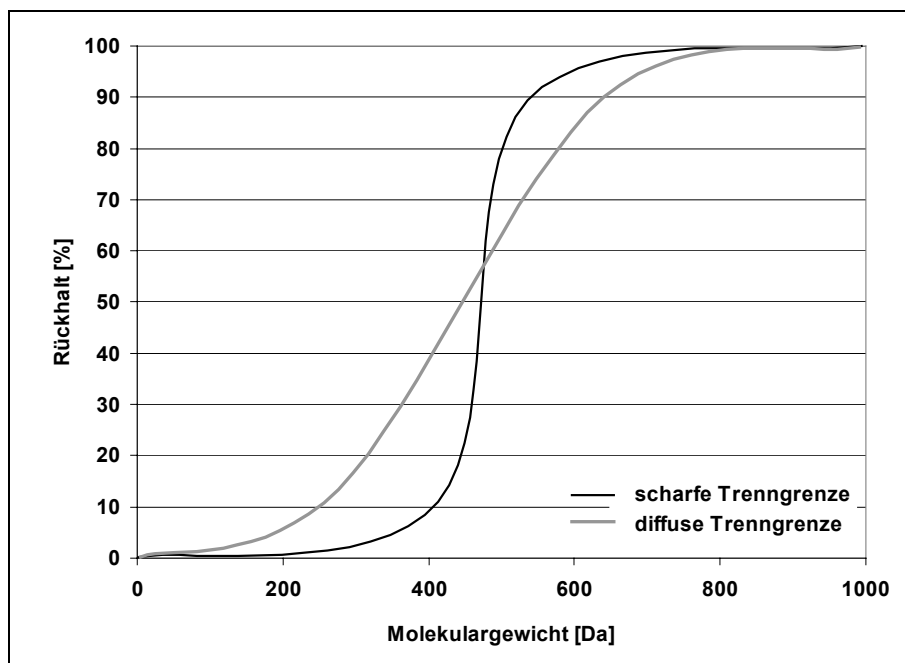


**Abbildung 4.4:** Schematischer Aufbau einer Komposit-Membran

Häufig bestehen Trennschicht und poröse Stützschiicht aus unterschiedlichen Materialien, in diesem Fall spricht man von sogenannten Komposit-Membranen. Die aktive Schicht der Membran besteht dabei häufig aus Polysulfon (PS) oder Polyethersulfon (PES).

#### 4.2.1.3 Trenngrenze („cut-off-size“) von Membranen

Die wichtigste Eigenschaft einer Membran ist deren Trenngrenze. Aufgrund der nicht immer einheitlichen Durchmesser der einzelnen Poren an den Membranoberflächen, ist der Rückhalt für eine bestimmte Molekülgröße nicht absolut. Die Substanzen deren Molekülgröße nahe der Trenngrenze liegen, werden weder komplett zurückgehalten, noch permeieren sie vollständig. Je nach Qualität der Membran ergibt sich somit eine mehr oder weniger stark diffuse Trenngrenze der Membran (Abb. 4.5).



**Abbildung 4.5:** Schema einer diffusen und einer scharfen Trenngrenze

Im Idealfall wird die Trennung der Lösungsinhaltsstoffe durch die Membran allein durch deren Molekülgröße bestimmt. Der Rückhalt der Moleküle ist jedoch auch stark von der molekularen Struktur abhängig. So können beispielsweise lineare Moleküle wie z.B. Polysaccharide engere Poren

passieren als aromatische Moleküle mit vergleichbaren Molekulargewicht. Auch bei natürlichen organischen Substanzen besteht nicht immer eine eindeutige Beziehung zwischen Molekulargewicht und -größe (Ogura, 1977). Dennoch sind Angaben zum Trennverhalten von Membranen in Da bzw. g mol<sup>-1</sup>, d.h. einer Molekulargewichtseinheit weit verbreitet.

Während im Bereich der Ultrafiltration der Rückhalt fast ausschließlich von Molekülgröße und -form abhängt, steuern im niedermolekularen Bereich auch andere Faktoren die Selektivität der Membranen. So können bei Nanofiltration und Reverser Osmose auch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen geladenen Bereichen der Membranoberfläche und den Lösungsinhaltsstoffen das Trennverhalten beeinflussen (z.B. Carlson et al., 1985, Buffle et al., 1992; Buessler et al., 1996).

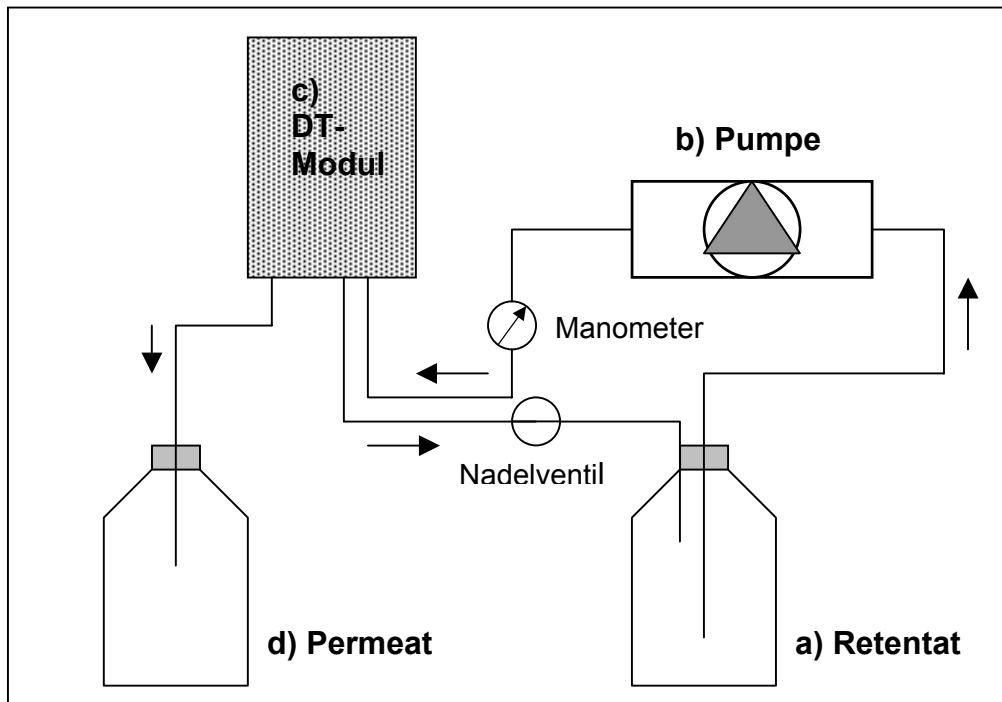
Vor diesem Hintergrund ist auch die Definition für die Membrantrenngrenzen nicht ganz einheitlich. Die meisten Hersteller bestimmen die Trenngrenzen, indem eine standardisierte Dextranlösung über die zu prüfende Membran filtriert wird. Dabei sind auch Betriebsparameter wie Überströmgeschwindigkeit und Transmembrandruck genormt. Der Rückhalt der Dextrane wird als Funktion der Molmasse graphisch dargestellt, so dass die Trenngrenze der untersuchten Membran - üblicherweise für einen 90%-igen Rückhalt der Moleküle - direkt abgelesen werden kann. Diese auf einem Rückhalt von 90% basierende Definition wird zunehmend auch bei der Isolierung von natürlichen DOM angewandt (Buessler et al, 1996). Demnach sollte also eine Membran mit einer Trenngrenze von 1 kDa 90% eines gelösten Stoffes mit dem Molekulargewicht 1000 g/mol zurückhalten. Um eine gute Reproduzierbarkeit zu erhalten, sollten auch die Ausgangskonzentration des zu prüfenden Stoffes sowie die Prozessparameter der Membranfiltration klar definiert sein.

## **4.2.2 Aufbau und Funktionsweise der Membranfiltrationsanlage**

### **4.2.2.1 Aufbau der Membranfiltrationsanlage**

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Membranfiltrationsanlage besteht aus einem Vorratsbehälter, dem auch das Retentat wieder zugeführt wird (a), einer Pumpe mit Steuereinheit (b), dem Druckfiltrationsmodul (c), sowie dem Ablaufbehälter für das Permeat (d) (vgl. Fengler, 1996; Abb. 4.6). Sämtliche Schlauchverbindungen zwischen Pumpe und Druckhalteventil bestehen aus einem Edelstahl-Druckschlauch, alle weiteren Schlauchverbindungen aus Tygon.

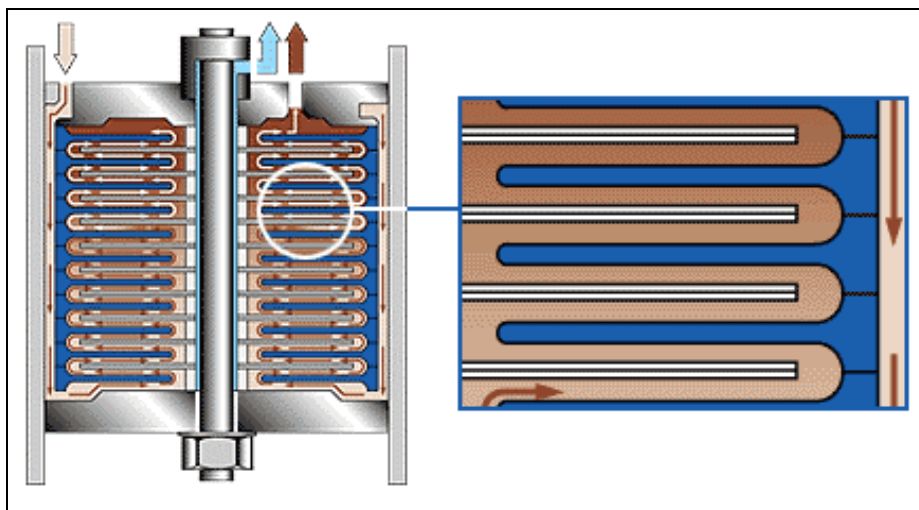
Das Rohwasser wird von der Pumpe angesaugt und gegen einen Widerstand in das Druckfiltrationsmodul gefördert. Die Förderung des Rohwassers gegen einen hohen Druck erfordert dabei spezielle Anforderungen an die Pumpe. Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Hochdruck-Zahnradpumpe (Fa. Gather) sowie eine Membranpumpe (Lewa EK3) eingesetzt. Mit der Membranpumpe kann dabei gegen einen Druck von bis zu 70 bar gefördert werden. Mit Hilfe eines dem Modul nachgeschalteten Nadelventils wird der transmembrane Druck reguliert. Zur Drucküberwachung ist dem DT-Modul ein Manometer vorgeschaltet.



**Abbildung 4.6:** Schematischer Aufbau der Membranfiltrationsanlage

#### *Aufbau und Funktion des DT Moduls*

Die Trennung zwischen Permeat und Retentat erfolgt im DT-Modul („Disc-Tube-Module“), dem eigentlichen Kernstück der Anlage. Abbildung 4.7 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen DT-Moduls. Die Montage des Membranelementstapels im Modul erfolgt durch ein abwechselndes Aufeinanderstapeln von Trägerscheiben und Membrankissen über einen Zuganker. Zwischen den Trägerscheiben und Membrankissen entstehen so rohwasserseitig offene Strömungskanäle. Die Trennung von Permeat- und Retentatstrom erfolgt über die zwischen Membranoberfläche und Trägerscheibe liegenden O-Ringdichtungen. Die Abdichtung zwischen Filterelementstapel und Druckzylinder ist durch Lippenflanschen, die sich an den Endplatten befinden gewährleistet. Das Modul wird nach der Montage durch Anziehen der Mutter am Zuganker zusammengepresst und somit abgedichtet.



**Abbildung 4.7:** Aufbau eines DT-Modul-Systems (Fa. Pall-Rochem, Hamburg)



Der Rohwasserzustrom wird über den zylinderförmigen Spalt zwischen der Druckrohrinnenwand und den Dichtungsringen am Rand der Trägerscheiben zum gegenüberliegenden Dichtungsflansch geführt. Von hier aus überströmt das Rohwasser tangential die einzelnen Membrankissen, die sich zwischen den horizontal angeordneten Trägerscheiben befinden. Jedes Membrankissen besteht aus zwei miteinander am Außenrand verschweißten Flachmembranen, deren aktive Schicht nach außen weist. Zwischen den beiden Membranen eines Membrankissens befindet sich jeweils ein Permeatabstandsvlies. Das Permeat gelangt durch die Poren der Membran in das Innere des Membrankissens, von wo aus es über einen schmalen Spalt zwischen Trägerscheibe und Zuganker zu einer Bohrung im Endstück fließt. Das Retentat verlässt das Modul nach tangentialer Überströmung der Membrankissen über das Druckhalteventil und wird dem Rohwasserstrom so wieder zugeführt.

#### **4.2.2.2 Faktoren des Trennprozesses**

Die Trennleistung der Membranen kann durch verschiedene Faktoren negativ beeinflusst werden. Häufig wurde bei Membranfiltrationen an der Membranoberfläche eine selektive Anreicherung von gelösten Stoffen (Konzentrationspolarisation) beobachtet (Staude, 1991; Cheryan, 1998; Lee et al., 2001). Im Extremfall kann durch die Konzentrationspolarisation das Löslichkeitsprodukt eines Stoffes an der Membranoberfläche überschritten werden, so dass der entstehende Niederschlag eine Sekundärmembran ausbildet bzw. durch Verstopfung von Membranporen die Permeationsleistung der Membran stark beeinträchtigt.

Auch ein Überschreiten der Löslichkeitsprodukte der Retentat-Inhaltsstoffe im Verlauf des Anreicherungsprozesses führt zu einer Membranblockierung (Staude, 1991). Durch Belagbildung auf der Membranoberfläche durch Mikroorganismen kann es auch zum sogenannten Biofouling kommen. Dabei führt die Adsorption der Mikroorganismen an der Membranoberfläche aufgrund hydrophober Wechselwirkungen zu einer Ausbildung eines Biofilms, der die Trennleistung der Membran maßgeblich beeinträchtigen kann (Staude, 1991). Im Vergleich zu anorganischen Belägen, die zumeist eine eher poröse Schicht ausbilden, sind Biofilme gleicher Schichtdicke deutlich dichter (Gimbel und Lipp, 1991).

Konzentrationspolarisation und Fouling führen zu einem Anstieg des Transportwiderstandes durch die Membran und daher bei konstanten äußeren Druck zu einer Verringerung des Permeatflusses (Lee et al., 2001). Im fortgeschrittenen Stadium kann Fouling sogar eine irreversible Verblockung der Membran bewirken. Konzentrationspolarisation und Membranfouling können zwar nicht vollständig verhindert werden (Staude, 1991), eine hohe tangentiale Überströmung der Membranen gewährleistet jedoch einen gewissen Schutz gegen die Bildung von Belägen auf der Membranoberfläche. Durch den Aufbau des DT-Moduls wird eine hohe Strömungsgeschwindigkeit bei tangentialer Überströmung der Membranen gewährleistet. Somit können die Prozesse, die die Wirksamkeit der Membran herabsetzen weitgehend minimiert werden. Ein weiterer Vorteil des DT-Moduls besteht darin, dass es einfach geöffnet werden kann. Somit werden Inspektion und Austausch einzelner Membrankissen erleichtert.

#### 4.2.2.3 Reinigung und Konservierung der Membranen

Neue Membranen wurden in trockenem Zustand in das DT-Modul eingebaut und anschließend 40 Stunden mit MilliQ-Wasser\* gespült, wobei der Betriebsdruck in etwa dem später zu erwartenden Anwendungsdruck entsprach. Diese Maßnahme diente der Entfernung von Glycerin, einem Stabilisierungsschutz mit dem die Membranen nach der Herstellung getränkt werden. In Anlehnung an die Herstellerempfehlung erfolgte eine Membranreinigung vor und nach jedem Betrieb der Anlage. Die Membranen wurden dazu im DT-Modul mit speziellen Reinigungslösungen (Fa. Pall Rochem) durchspült.

Ein kompletter Spülzyklus umfasst dabei folgende Schritte:

- Vorspülen mit MilliQ-Wasser\* (ca. 5 L; 0,5h)
- Spülvorgang mit „RO Rochem Cleaner A“
- Spülen mit MilliQ-Wasser (ca. 5 L; 0,5h)
- Spülvorgang mit „RO Rochem Cleaner C“
- Reinstspülung mit MilliQ-Wasser (ca. 10 L; 1h)

Die alkalische Spülflüssigkeit „RO Cleaner A“ entfernt dabei vor allem organische Bestandteile (Biofilme) von der Membranoberfläche, während der säurebasierte „RO Cleaner C“ vor allem der Beseitigung anorganischen Salzen, insbesondere von Eisenoxiden, dient. Eine abschließende Reinstspülung mit MQ-Wasser bei maximaler Überströmgeschwindigkeit erhöht die Effizienz der Membranreinigung zusätzlich (Lee et al., 2001).

Ein Trockenfallen der Membranen hat einen irreparablen Verlust der Trenneigenschaften zur Folge (pers. Mttlg. Hr. Maurer, Fa. Pall-Rochem). Daher wurden die Filtrationsmodule vor jeder längeren Nichtbenutzung mit einer als Mikrobiozid fungierenden  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  Lösung gespült, wobei die Lösung im System verblieb. Die Lagerung bereits benutzter Membranen außerhalb des Moduls erfolgte in 0,02 % iger  $\text{NaN}_3$  Lösung bei 4°C.

\* Der Begriff MilliQ-Wasser bezeichnet Wasser, dass dem Wasseraufbereitungssystem Milli-Q 185 Plus entnommen wurde

### 4.2.3 Experimentelle Arbeiten zur Membranfiltration

#### 4.2.3.1 Kontaminationspotential der Membranfiltrationsanlage

Membranfiltrationsanlagen stellen prinzipiell eine potentielle Kohlenstoffquelle dar, in verschiedenen Studien wurden infolgedessen relativ hohe DOC-Blindwerte in den Permeaten beobachtet (vgl. Gustafsson et al., 1996). Um das Kontaminationspotential der hier eingesetzten Membranfiltrationsanlage und der einzelnen Membranen zu überprüfen, wurden jeweils 20 L MilliQ-Wasser bis auf ein Volumen von ca. 2 L eingengt. Jede Membran wurde dabei sowohl nach der Neuanschaffung als auch nach zweijährigen Gebrauch jeweils im Anschluss an einen Spülprozess (vgl. 4.2.2.3) überprüft.

Tabelle 4.1 verdeutlicht, dass dabei die DOC Konzentrationen des Retentats mit etwa 15  $\mu\text{M C}$  nur unwesentlich über der Konzentration des Permeats (8  $\mu\text{M C}$ ) und des eingesetzten MilliQ-Wassers (9  $\mu\text{M C}$ ) liegen. Eine intensive Nutzung der Membranen erhöht offenbar deren Blindwert. Dies wird insbesondere bei den Membranen Desal DL und DK deutlich. Beide Membranen wurden häufig zur Anreicherung großer Volumina eingesetzt, wobei im Retentat Konzentrationen von bis zu 80.000  $\mu\text{M C}$  erreicht wurden. Offenbar kommt es hier zu einer leichten Kontamination, die auch durch einen intensiven Reinigungsprozess (4.2.2.3) nicht völlig verhindert werden kann. Als mögliche Kontaminationsquellen kommen Desorption von den Membranoberflächen oder unvollständige Spülung von Totwasserbereichen innerhalb der Anlage in Frage (Dai und Benitez-Nelson, 2001). Angesichts der hohen Konzentrationen auf der Retentatseite, ist die methodisch bedingte Kohlenstoff-Kontamination der Anlage insgesamt jedoch als sehr gering einzuschätzen.

**Tabelle 4.1:** DOC Konzentrationen [ $\mu\text{M}$ ] in Retentat und Permeat nach Einengung von jeweils 20 L Milli-Q Wasser mit 8 [ $\mu\text{M}$ ] auf ein Volumen von 2 L (cf= 10).

Membran		DOC Permeat	DOC Retentat
Desal DL	Neuanschaffung <sup>a</sup>	8	11
	gebraucht <sup>b</sup>	13	20
Desal GE	Neuanschaffung	10	12
	gebraucht	14	18
Desal DK	Neuanschaffung	9	11
	gebraucht	12	19

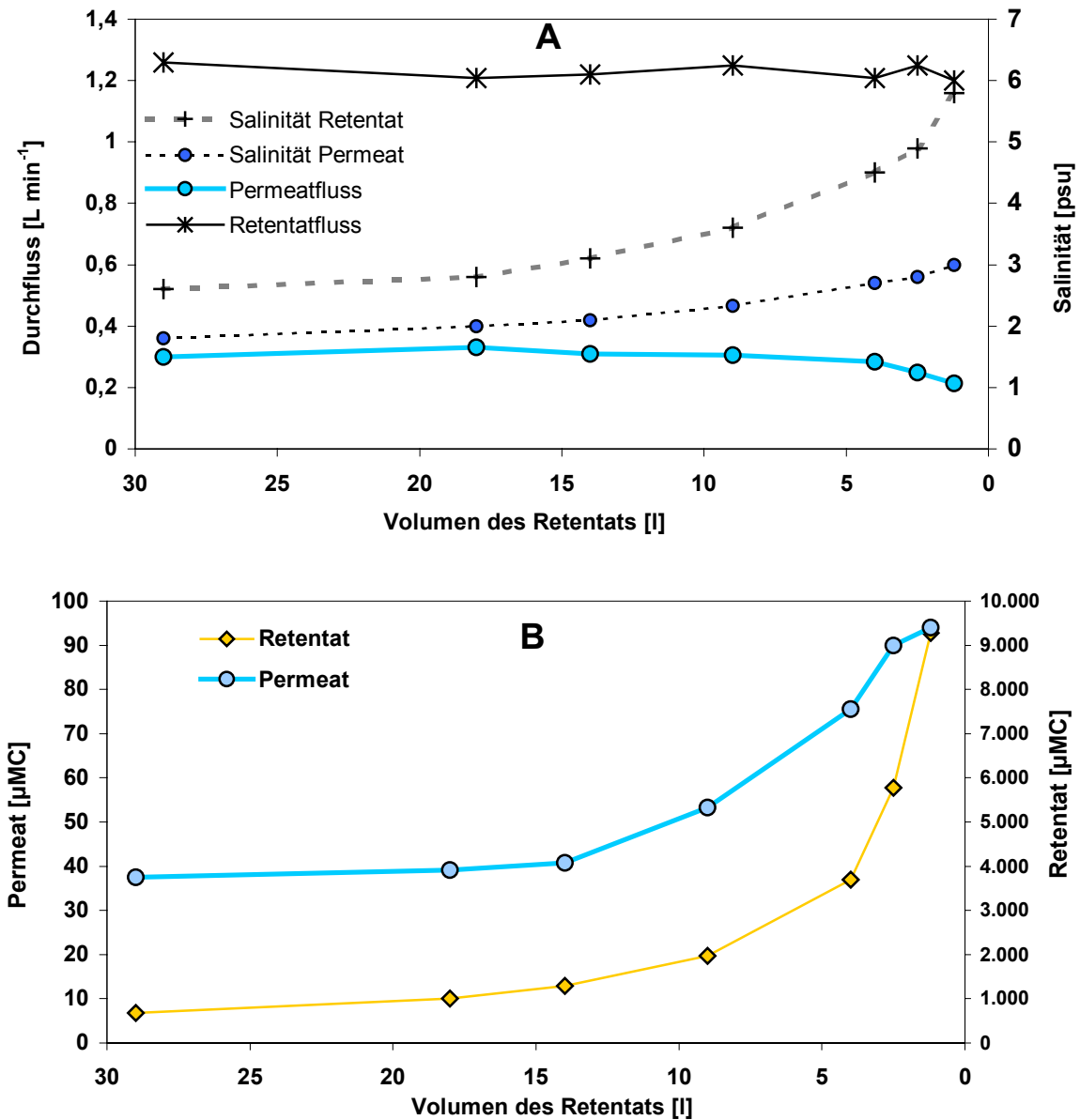
<sup>a</sup>Nach Neuanschaffung und Spülzyklus

<sup>b</sup>nach zweijährigem Gebrauch im Anschluss an Spülzyklus

#### 4.2.3.2 Permeationsverhalten während der Membranfiltration

Da sich durch die zunehmende Anreicherung im Retentat der Konzentrationsgradient zwischen Permeat und Retentat im Laufe der Membranfiltration ändert, ist der Trennprozess nicht als statisch anzusehen. So kann sich mit steigender Anreicherung des Retentats auch das Permeationsverhalten der Membran verändern (Buessler et al., 1996). In vielen Studien wurde eine abnehmende Permeabilität

bei zunehmender Aufkonzentrierung auf der Retentatseite beobachtet (Guo und Santschi, 1995; Gustafsson et al., 1996; Buessler et al., 1996); d.h. bei konstantem Arbeitsdruck sinkt der Permeatfluß. Gustafsson et al. (1996) führen dies vor allem auf Membranfouling zurück. Um einen gleichbleibenden Volumenstrom im Permeat zu gewährleisten, muss daher der Arbeitsdruck im Laufe des Filtrationsprozesses erhöht werden.



**Abbildung 4.8:** Volumenfluss und Salinität (A), sowie DOC-Konzentration (B) in Retentat und Permeat während der Nanofiltration der Probe BP-99-06 (Einengung von 29 L Probe aus dem Yenisei Ästuar auf 1,5 L bei 15 bar mit Desal DL-Membran). Die Permeatproben für Salinität und DOC wurden direkt dem Permeatfluss entnommen; die Retentatproben repräsentieren dagegen jeweils das gesamte Retentat (Probenahme aus Kanister).

Die Trenneigenschaften von Membranen sind meist ebenfalls konzentrationsabhängig, d.h. mit zunehmender Aufkonzentrierung der Retentatprobe ist auch ein Anstieg der Konzentration im Permeat verbunden (Wheeler, 1976; Ødegaard und Koottatep, 1981). Dabei kann es mit Erreichen eines bestimmten Konzentrationsfaktors zu einem signifikanten Durchbruch des Retentats in das Permeat kommen (Guo und Santschi, 1995; Dai et al., 1998).

Abbildung 4.8 verdeutlicht die oben beschriebenen Zusammenhänge exemplarisch für die Nanofiltration einer Probe aus dem Yenisei Ästuar (Station BP-99-6). Bei konstantem Druck ändert sich die Flussrate des Retentats im Laufe des Filtrationsprozesses kaum, der Permeatfluß verringert sich dagegen geringfügig im Laufe der Aufkonzentrierung. Mit zunehmender Volumenreduktion steigt die Salinität im Retentat an. Parallel dazu kann auch im Permeat ein leichter Salinitätsanstieg beobachtet werden (Abb. 4.8).

Ähnlich wie die Salinität verhält sich auch die Konzentration an DOC: Mit zunehmender Volumenreduktion erfolgt nicht nur eine Aufkonzentrierung auf der Retentatseite, in stark abgeschwächter Form kann auch ein Anstieg der DOC-Konzentration im Permeat beobachtet werden (Abb. 4.8). Bereits bei einer DOC Konzentration von etwa  $20 \text{ mgL}^{-1}$  kommt es offenbar zu einem spürbaren Durchbruch von DOC in das Retentat. Daher ist es für die Erstellung von Massenbilanzen sowie für die Bestimmung des Anteils der einzelnen Fraktionen notwendig, das gesamte Permeat aufzufangen und zu beproben (vgl. Guo und Santschi, 1996).

Eine Abhängigkeit der Rückhalteeigenschaften vom auferlegten Arbeitsdruck konnte innerhalb eines Druckintervalls von 10-20 bar nicht beobachtet werden. Ein höherer Druck verschiebt jedoch das Verhältnis Retentatstrom zu Permeatstrom zugunsten des Permeats (Ødegaard und Koottatep, 1981). Wird dieses Verhältnis zu klein ( $<3$ ), erhöht sich die Gefahr der Konzentrationspolarisation (Fouling), so dass sich infolgedessen wiederum das Retentionsverhalten ändern kann (vgl. 4.2.2.2).

#### **4.2.3.3 Rückhalteeigenschaften der eingesetzten Membranen**

Die Verfahren zur Bestimmung der Trenncharakteristik der Membranen sind bei den verschiedenen Membranherstellern nicht immer einheitlich und daher zum Teil auch ungenau (Buessler et al., 1996). So ergab eine Ringversuchsstudie verschiedener Membranen mit einer nominellen Trenngrenze von 1 kDa erhebliche Unterschiede im Hinblick auf deren Rückhalteeigenschaften gegenüber natürlichem DOM (Buessler et al., 1996). Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Membranen wurden anhand des Rückhaltevermögens von Modellsubstanzen mit definierten Molmassen zwischen 60 und 10.000 Da überprüft. Die Auswahl der Substanzen erfolgte anhand der laut Herstellerangaben zu erwartenden Trennbereiche. Die eingesetzten Modellsubstanzen sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

**Tabelle 4.2:** Angewandte Modellsbstanzten zur Untersuchung des Trennverhaltens

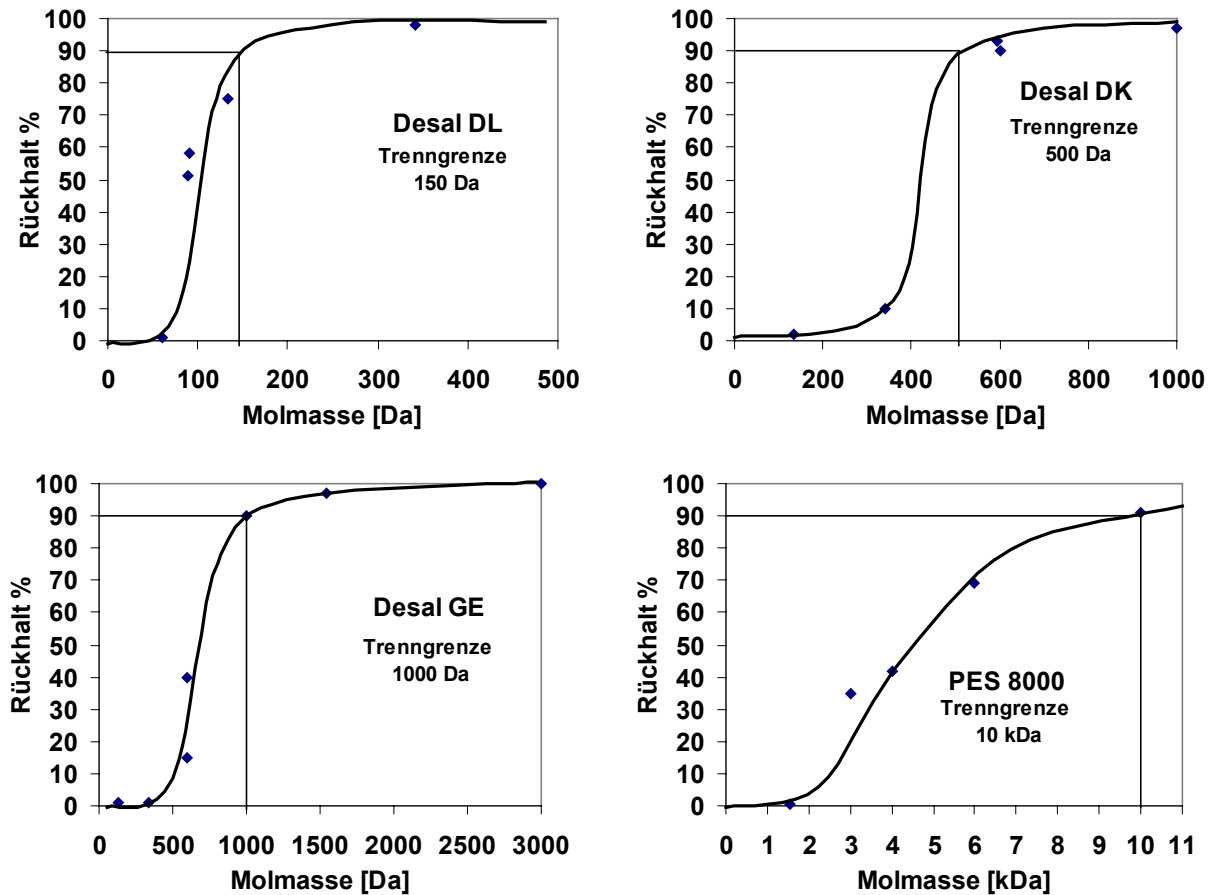
<b>Modellsbstanz</b>	<b>Molekulargewicht [Da]</b>
n-Propanol	60
Alanin	89
Oxalsäure	90
Asparaginsäure	133
Suchrose	342
α-D Raffinose	594
Polyethylenglykol 600	600
α- Cyclodextrin	973
Polyethylenglykol 1000	~1000
Polyethylenglykol 1540	1540
Polyethylenglykol 3000	~3000
Polyethylenglykol 4000	~4000
Polyethylenglykol 6000	~6000
Polyethylenglykol 10000	~10.000

Die Modellsbstanzten wurden in ca. 4 L Milli-Q-Wasser in einer Konzentration von etwa 400 µMC gelöst. Das DT-Modul wurde anschließend 10 Minuten mit der jeweiligen Lösung bei einem Druck von 8 bar gespült, so dass sich bezüglich Permeabilität und Selektivität konstante Verhältnisse einstellen konnten. Dabei wurden Retentat und Permeat der Ausgangslösung wieder zugeführt. Nach dem Spülprozess wurde sowohl vom Retentat- als auch vom Permeatstrom jeweils eine Probe (20ml) entnommen.

Aus den DOC-Konzentrationen ( c ) in Permeat und Retentat wurde der jeweilige Rückhalt ( R ) in % ermittelt (vgl. Buessler et al., 1996; Cheryan, 1998):

$$R [\%] = 1 - \frac{c \text{ Permeat}}{c \text{ Ausgangslösung}} \cdot 100 \quad (1)$$

Der Rückhalt der eingesetzten Membranen bezüglich der Testsubstanzten als Funktion von deren Molmasse ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Als Trenngrenze der Membranen wurde in Anlehnung an die von Buessler et al. (1996) vorgeschlagene Definition ein 90%iger Rückhalt gewählt. Die Trenngrenzen der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Membranen wurden demnach wie folgt festgelegt: Desal DL: 150 Da; Desal DK: 500 Da; Desal GE: 1kDa; PES 8000 : 10 kDa.



**Abbildung 4.9:** Rückhalt der eingesetzten Testsubstanzen als Funktion des Molekulargewichts

In Vorversuchen wurde zunächst überprüft, inwieweit der Elektrolytgehalt der Lösung das Trennverhalten der Membranen beeinflusst. Dazu wurden die Testsubstanzen Suchrose und Polyethylenglykol 1000 in nahezu kohlenstofffreien Meerwasser (DL-Permeat der Station BP-00-29; 27 psu, 15  $\mu$ MC) gelöst und über die Desal-DK Membran filtriert. Da die dabei erzielten Werte nur geringfügig (<6%) von den mit Milli-Q-Wasser erhaltenen Ergebnissen abwichen, wurden sämtliche Testlösungen fortan in Milli-Q-Wasser angesetzt.

Es ist zu beachten, dass die in den Vorversuchen eingesetzten Modellsbstanzien überwiegend aliphatischer Natur sind. Daher lässt sich die hier ermittelte Trenngrenze nur bedingt auf aromatische Moleküle übertragen. Generell ist bei vergleichbarem Molekulargewicht der Rückhalt für aromatische Moleküle deutlich höher als für Moleküle mit aliphatischer Struktur (Buffle et al., 1992). Aufgrund der strukturellen Heterogenität der einzelnen Bestandteile des natürlichen DOM sind die hier anhand der Modellsbstanzien ermittelten Trenngrenzen ohnehin nur näherungsweise auf natürliches organisches Material übertragbar.

Durch die vor allem im Bereich des Flusswassers auftretenden extrem hohen Konzentrationen von bis zu 80.000  $\mu\text{M C}$  im Retentat konnte trotz der hohen tangentialen Überströmung im DT-Modul eine Ausbildung einer Sekundärmembran und somit eine Änderung der Trenneigenschaften der Membranen nicht völlig ausgeschlossen werden. Um etwaige Abweichungen im Trennverhalten im Laufe der Zeit erkennen zu können, wurden die Rückhalteeigenschaften der Membranen mit ausgewählten Modellsubstanzen 2 Jahre nach Ersteinsatz erneut getestet. Alle 3 überprüften Membranen zeigten nach intensiver Nutzung einen leicht erhöhten Rückhalt für die jeweilige Testsubstanz (Tab. 4.3). Die Abweichungen liegen jedoch kaum über dem methodischen bedingten Fehler zur Trenngrenzenbestimmung, so dass während der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen von einer nahezu konstanten Trennschärfe der Membranen ausgegangen werden kann.

**Tabelle 4.3:** Rückhalt ausgewählter Testsubstanzen nach Neuanschaffung sowie nach 2-jähriger Nutzung der Membranen

Membran	Testsubstanz	Rückhalt 2000 [%]	Rückhalt 2002 [%]
Desal GE	$\alpha$ -D Raffinose	8	9
Desal DK	$\alpha$ -D Raffinose	81	90
Desal DL	Asparagin	83	90

#### *Rückhalt natürlicher Salze*

Eine wichtige Eigenschaft von Membranen im Nanofiltrationsbereich ist der bevorzugt Rückhalt einzelner, zumeist mehrwertiger Ionen (Guo et al., 2001; Anne et al., 2001). Zur Charakterisierung der eingesetzten Nanofiltrationsmembranen Desal DK und Desal DL wurde daher deren Retentionsverhalten im Hinblick auf natürliche Salze bestimmt. Dazu wurden anhand einer Probe aus dem Brackwasserbereich (BP-01-65; 19,6 psu) die Konzentrationen der wichtigsten Ionen bestimmt (Tab. 4.4).



**Tabelle 4.4:** Konzentrationen ausgewählter Ionen in Rohwasser (0,2µm) sowie im Permeat der Membranen Desal DK und Desal DL am Beispiel der Station BP-01-65

	0,2 µm [mgL <sup>-1</sup> ]	Permeat DK		Permeat DL	
		Absolut [mgL <sup>-1</sup> ]	Rückhalt [%]	Absolut [mgL <sup>-1</sup> ]	Rückhalt [%]
Ca <sup>2+</sup>	232	184	20,7	111	52,2
Mg <sup>2+</sup>	835	705	15,6	161	80,7
Na <sup>+</sup>	3650	3300	9,6	3075	15,8
K <sup>+</sup>	292	250	14,4	228	21,9
Str <sup>2+</sup>	4,12	3,23	21,6	1,45	64,8
Cl <sup>-</sup>	11400	11200	1,8	9694	15,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1300	804	38,2	18,9	98,5

Die Ergebnisse (Tab. 4.4) verdeutlichen das ionenselektive Verhalten beider Membranen. Erwartungsgemäß ist der Rückhalt der höherwertigen Ionen im Vergleich zu den monovalenten stärker ausgeprägt. Dieses Phänomen ist vor allem auf Wechselwirkungen zwischen der geladenen Membranoberfläche und der Ionenladung zurückzuführen (Guo et al., 2001). Entsprechend des bevorzugten Rückhalts der höherwertigen Ionen reichern sich diese im Retentat selektiv an (Tab. 4.5). Bei zu starker Anreicherung kann es in den Retentaten salzhaltiger Proben durch Übersättigung der schwerlöslichen Komponenten zum Scaling auf der Membran kommen (vgl. 4.2.2.2). In einzelnen Proben konnte ein Überschreiten des Löslichkeitsproduktes von MgSO<sub>4</sub> (weißer Niederschlag) beobachtet werden.

**Tabelle 4.5:** Konzentrationen ausgewählter Kationen im Rohwasser und Retentat (Desal DL-Membran; cf=100) der Probe BP-01-67

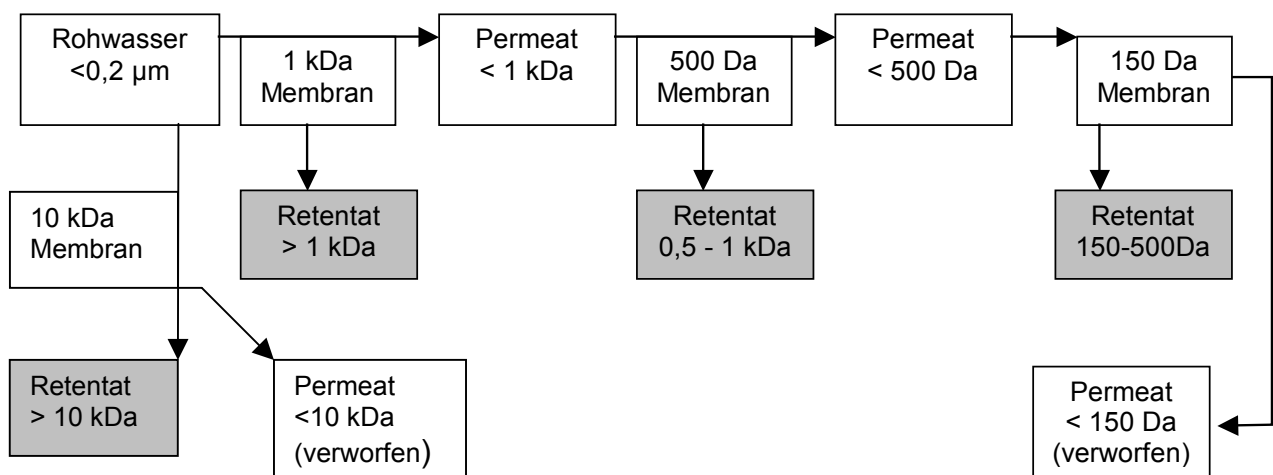
	0,2 µm	DL-Retentat	Konz. Fakt.
Ca <sup>2+</sup>	125	505	4
K <sup>+</sup>	138	160	1,2
Mg <sup>2+</sup>	430	21150	49
Na <sup>+</sup>	3200	2525	0,8
Salinität [psu]	11	43	4

## 4.2.4 Praktische Anwendung der Membranfiltration

### 4.2.4.1 Durchführung der Membranfiltration im Routinebetrieb

Vor Bearbeitung einer neuen Probe wurden die Membranen in der Anlage mit Probenmaterial konditioniert. Dazu wurden ca. 3L der vorfiltrierten Probe etwa 10 min bei dem für die entsprechende Membran üblichen Arbeitsdruck durch das System zirkuliert. Sowohl Retentat als auch Permeat wurden hierbei vor dem Beginn der eigentlichen Probenbearbeitung verworfen. Das Konditionieren der Membranen ist insbesondere bei marinen Proben notwendig, damit sich zwischen der Membran und dem Lösemittel ein Gleichgewicht einstellen kann (Dai und Benitez-Nelson, 2001).

Um DOM-Isolate verschiedener Molekulargewichtsklassen zu gewinnen, wurden die Proben mit Membranen von unterschiedlicher Porengröße bearbeitet. Dabei wurden die Membranfiltrationen i.d.R. kaskadenförmig durchgeführt, d.h. beginnend mit der höchsten Trenngrenze wurde das Permeat der nächstkleineren Membran wieder als Probe zugeführt. Die bei den Flussendmembranen zusätzlich eingesetzte 10 kDa-Membran wurde dagegen separat eingesetzt. D.h. das Permeat dieser Membran wurde verworfen (vgl. Abb. 4.10).



**Abbildung 4.10:** Schema der kaskadenförmigen Membranfiltration

In der Praxis bestand eine Großvolumenprobe aus 5 Gebinden zu 30 - 50 L. Das Volumen jedes Kanisters wurde bis auf ein Volumen von etwa 5 L reduziert. Dieses Retentat wurde dem nächsten Behälter wieder zugeführt, so dass sich die Konzentration auf der Retentatseite „stufenweise“ sukzessive erhöhte. Da die Konzentration des Permeats sich im Laufe einer zunehmenden Anreicherung auf der Retentatseite ändern kann (vgl. 4.2.3.), wurde die Permeatkonzentration als Mittelwert der Proben aus den 5 Permeatkanistern definiert.

### *Diafiltration*

Da einige Analysen nur an salzfreien Isolaten durchgeführt werden können, wurden die Retentatproben mit MQ-Wasser weitgehend salzfrei gespült. Hierzu wurden am Ende des Filtrationsprozesses, 3-5 mal etwa 2 L MilliQ-Wasser zur Retentatprobe hinzugegeben. Bei den Nanofiltrationsmembranen (Desal DK und DL) wurde die Retentatprobe zwei mal mit 2 L MilliQ-Wasser gespült. Aufgrund des relativ stark ausgeprägten Rückhalts von Salzen dieser Membranen (vgl. 4.2.3) konnten die Retentatproben nicht völlig salzfrei gewonnen werden, allerdings konnte der NaCl Gehalt des Retentats durch die Diafiltration deutlich reduziert werden.

#### **4.2.4.2 Massenbilanzen und Evaluation der Membranfiltration**

Vollständige Massenbilanzen sind notwendig, um potentielle Kontaminationen oder Verluste des Filtrationsverfahrens aufzudecken. Massenbilanzen bieten daher eine gute Möglichkeit um die Leistungsfähigkeit einer Membranfiltration zu überprüfen (Dai und Benitez-Nelson, 2001; Wells, 2002). Zur Erstellung von Massenbilanzen ist es notwendig bei jeder Membranfiltration die DOC-Konzentrationen in der eingesetzten Probe, dem Permeat und dem Retentat zu bestimmen. Die Konzentrationsdifferenz aus der eingesetzten Probe und dem Permeat ergibt die DOC-Konzentration der jeweiligen Molekulargewichtsfraction. Parallel dazu wurde die Konzentration jeder Molekulargewichtsfraction bestimmt, indem die Differenz aus Retentat- und Permeatkonzentration durch den Konzentrationsfaktor (cf) dividiert wurde. Der Konzentrationsfaktor ist dabei definiert als (Buessler et al., 1996):

$$cf = \frac{V_{\text{Retentat}} + V_{\text{Permeat}}}{V_{\text{Retentat}}} \quad (2)$$

Um das Volumen des Retentats und damit cf genau bestimmen zu können ist es erforderlich das Totvolumen der Membranfiltrationsanlage genau zu kennen. Zur Bewertung der Massenbilanzen wurde die Summe der Konzentrationen aller Molekulargewichtsfractionen addiert und mit der Ausgangskonzentration der Probe verglichen.

**Tabelle 4.6:** Erstellung einer Massenbilanz am Beispiel der Probe BP-01-08 (cf=120)

Fraktion	DOC [ $\mu\text{M}$ ] Bestimmung über		Wiederfindungsrate [%]
	Probe-Permeat	Retentat und cf	
> 1000 Da	458	420	91,8
500 –1000 Da	216	241	111,5
150 – 500 Da	50	46	91,7
< 150 Da	21	(21)	
Summe	745	729	<b>97,8</b>

Das vorrangige Ziel der Membranfiltrationen im Rahmen dieser Arbeit bestand darin, möglichst viel organisches Material anzureichern, um dieses anschließend in ausreichender Menge über weitere Aufbereitungsschritte in trockene Reinsubstanz überführen zu können. Daher wurde das Retentat hoch aufkonzentriert ( $cf > 100$ ), ein Durchbruch eines geringen Anteils der zurückzuhaltenden Substanz in das Permeat wurde dabei in Kauf genommen (vgl. Abb. 4.8). Dadurch ist je nach Abhängigkeit von der Retentatkonzentration jeweils ein geringer Teil der angereicherten Molekulargewichtsfraction in das Permeat durchgebrochen. Dieses Material findet sich demzufolge in der nächstkleineren Molekulargewichtsklasse wieder. Da die Retentatkonzentrationen im Nanofiltrationsbereich nur relativ geringe Werte erreichen, kommt es bei der kleinsten Molekulargewichtsklasse kaum noch zu einem Durchbruch von DOM in das Permeat. Der DOC der einzelnen Fraktionen (Tab. 4.6) bilanziert sich daher insgesamt gut. Allerdings verschiebt sich durch den Durchbruch von DOM in die nächstkleinere Molekulargewichtsfraction das gesamte Molekulargewichtsspektrum des DOM geringfügig. D.h. die anhand der Retentate bestimmten Konzentrationen liegen in der Fraktion  $>1$  kDa, in der hohe Absolutkonzentrationen erzielt wurden, etwas niedriger als bei der Bestimmung durch Differenzbildung aus Ausgangskonzentration und Permeatkonzentration.

Eine besondere Herausforderung stellt die Nanofiltration mariner Proben dar. Vor allem bei der Desal DL-Membran (150 Da) kam es im Laufe der Membranfiltration zu einer starken Versalzung auf der Retentatseite (vgl. Tab. 4.4). Reines Meerwasser konnte mit dieser Membran daher maximal um Faktor 10 aufkonzentriert werden. Mit der Desal DK Membran (500 Da) konnten die Meerwasserproben um etwa Faktor 60 angereichert werden. Eine höhere Aufkonzentrierung würde infolge der extrem hohen Salzgehaltes im Retentat zu einem Verblocken der Membranen führen (vgl. 4.2.2.2). Ein beginnendes Membranfouling konnte durch eine Verringerung des Permeatflusses bzw. durch einen Anstieg des Transmembrandrucks frühzeitig erkannt werden.

Da die mehrwertigen Ionen im Nanofiltrationsbereich auch durch Diafiltration nicht aus dem Retentat entfernt werden konnten, war es nicht immer möglich völlig salzfreie LMW DOM Isolate zu gewinnen. Zwar können die salzhaltigen Retentatproben mittels XAD-Chromatographie in reine DOM-Isolate überführt werden, allerdings geht bei diesem Aufbereitungsschritt mit den hydrophilen Bestandteilen ein wesentlicher Anteil des im Retentat befindlichen DOM verloren. Eine Aufbereitung des DOM bis hin zur trockenen Reinsubstanz ist in vielen Fällen jedoch nicht zwingend erforderlich. Sowohl die Elementaranalyse (an gefriergetrockneten DOM-Isolaten), als auch die Verbrennung der Retentate zu  $\text{CO}_2$  zur Isotopenpräparation (direkt an den wässrigen DOM-Isolaten) ließen sich auch an salzhaltigen Retentaten durchführen.

### 4.3 Anreicherung von DOM mit XAD-Harzen

Die Anreicherung aquatischer Huminstoffe (DHM) nach der XAD-Methode ist ein säulen-chromatographisches Verfahren, das auf der pH-abhängigen Sorption spezifischer organischer Säuren an einem unpolaren Adsorberharz beruht. Dabei wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich ein Acryl-Ester-Polymer (XAD-8) als Harz angewendet. Bei dem Verfahren wird die filtrierte (0,2 µm) Probe zunächst angesäuert (konz. HCl, pH 2) um so funktionelle Gruppen, wie Carboxyl-, alkoholische und phenolische Hydroxyl- Gruppen der Huminstoffe zu protonieren (Thurman und Malcolm, 1981). Nach der Protonierung liegen die Huminstoffe in einem hydrophoben Zustand vor und werden somit ebenso wie die hydrophoben neutralen Verbindungen an dem unpolaren Harz sorbiert. Das Eluieren der Huminstoffe erfolgt durch Spülung des Harzes mit einer Lauge (0,1 M NaOH, pH=13). Der hohe pH-Wert verursacht eine partielle Ionisierung der funktionellen Gruppen, so dass es zu einer Desorption vom Harz kommt (Thurman und Malcolm, 1981). Hydrophobe neutrale Substanzen verbleiben dagegen auf dem Harz und können mit Methanol in einem weiteren Schritt eluiert werden.

## 4.4 Analysen

### 4.4.1 Bestimmung von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC)

#### 4.4.1.1 Grundprinzip der DOC-Analytik

Die DOC-Analytik ist für das Verständnis von biogeochemischen Umsetzungen von großer Bedeutung. Aufgrund des immensen Volumens der Ozeane ist eine exakte DOC-Analytik von Meerwasser im Hinblick auf globale Budget-Abschätzungen dabei besonders wichtig. Angesichts einer Salzkonzentration von 35.000 mgL<sup>-1</sup> gegenüber einer DOC Konzentration von nur etwa ca. 0.7 mgL<sup>-1</sup> bzw. 60 µMC (Sharp et al., 1995) ist eine genaue DOC-Analytik von Meerwasser dabei noch immer als besondere Herausforderung anzusehen.

Die meisten Meßmethoden zur Bestimmung von DOC beruhen auf dem gleichen Prinzip. Dabei erfolgt die Analyse des DOC indirekt, indem der organische Kohlenstoff oxidiert und die dabei entstehende CO<sub>2</sub>-Menge quantitativ erfasst wird. Die Oxidation des DOC kann dabei auf unterschiedliche Arten erfolgen. Da auch die schwer oxidierbaren organischen Substanzen Bestandteil des Summenparameters DOC sind, muss darauf geachtet werden, dass das eingesetzte Verfahren alle Untereinheiten des DOC vollständig in CO<sub>2</sub> überführt.

Neben der nasschemischen Oxidation (z.B. Sharp, 1973) bei der die Oxidation durch direkte Zugabe eines Oxidationsmittels (wie z.B. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KMnO<sub>4</sub> oder K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) zur Probe erfolgt, haben sich in den letzten Jahren die UV-Oxidation (z.B. Huber et al., 1992) und vor allem die Hochtemperaturverbrennung (u.a. Skoog et al., 1997; Spyres et al., 2000) in der DOC-Analytik durchgesetzt. Bei der UV-Oxidation werden die organischen Lösungsinhalte der Wasserprobe durch Bestrahlung mit Licht im UV Bereich (185-254 nm) oxidiert. Hohe Chloridkonzentrationen hemmen

die Oxidation, so dass sich die Anwendung dieser Methode auf elektrolytarmer Wässer beschränkt, d.h. für Meerwasserproben nicht geeignet ist.

Das Verfahren der katalytischen Hochtemperaturoxidation oder HTCO-Methode (high temperature catalytic oxidation) zeichnet sich dagegen dadurch aus, dass es auch bei hochsalinen Wasserproben die organische Substanz quantitativ oxidiert. In Ringversuchen mit natürlichen DOC-Proben hat sich die Hochtemperaturverbrennung aufgrund der vollständigeren Oxidation gegenüber den anderen Verfahren als überlegen erwiesen (Koprivnjak et al., 1995)

#### 4.4.1.2 Probenvorbereitung

Vor der eigentlichen Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs müssen die gelösten anorganischen Kohlenstoffkomponenten ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) aus der Probe entfernt werden (Peltzer und Brewer, 1993; Spyres et al., 2000). Dies geschieht durch ansäuern und anschließendes Ausgasen. Sämtliche Proben wurden daher unmittelbar nach dem Auftauen in zuvor ausgeglühte Glasvials (200  $\mu\text{L}$ ) überführt und mit einem Tropfen (0.5  $\mu\text{L}$ ) konz. Phosphorsäure angesäuert (pH 2). Das aus den anorganischen Kohlenstoffkomponenten der Probe entweichende  $\text{CO}_2$  wurde anschließend durch Ausgasen mit synthetischer Luft (79,5% Stickstoff; 20,5% Sauerstoff) entfernt. Vorversuche ergaben, dass aufgrund der geringen Probemengen der vials bereits nach einem 5 minütigen Ausgasen bei einer Gasflussrate von etwa 20 ml/min das  $\text{CO}_2$  komplett ausgetrieben war.

#### 4.4.1.3 DOC-Bestimmung nach der HTCO-Methode im continuous-flow Betrieb

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte die DOC Bestimmung nach dem Prinzip der katalytischen Hochtemperaturoxidation (HTCO, vgl. Ertl et al., 2003). Dazu wurde die Probe direkt in eine Quarzsäule injiziert und bei Temperaturen um  $950^\circ\text{C}$  verbrannt. Die Verwendung von Katalysatoren (z.B. Pt, Ce) begünstigt dabei eine vollständige Verbrennung. Die Injektion der Proben erfolgte mit Hilfe eines Autosamplers (LATEK Marathon) direkt in den Fluss der mobilen Phase. Als mobile Phase wurde mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetztes „Nullwasser“ (vgl. 4.4.1.4) eingesetzt.

Um die gasförmigen Oxidationsprodukte und den im System entstehenden Wasserdampf zu trennen ist dem Verbrennungsrohr ein Kühlsystem nachgeschaltet. Der überwiegende Teil des Wasserdampfes kondensiert bereits hier und wird von einer peristaltischen Pumpe abgeführt. Der verbleibende Wasserdampf wird in einer dem Kühlsystem nachgeschalteten Trockenfalle ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ) vom Gasstrom entfernt. Eine im oberen Bereich der Trockenfalle befindliche Zinnlage soll gegebenenfalls bei der Oxidation entstehendes Chlor als Chlorid binden. Zum Schutz des  $\text{CO}_2$  Detektors vor Staubpartikeln wird der Gasstrom anschließend noch durch einen Partikelfilter geleitet. Die Detektion des  $\text{CO}_2$  erfolgt mit einem auf dem Prinzip der IR-Absorption beruhenden Licor LI 6262 Detektor. Die Auswertung erfolgte anhand der Peakflächen mit Hilfe eines Softwareprogramms (AZUR-chromatography software).

#### 4.4.1.4 Nullwasser

Streng genommen gibt es kein vollkommen kohlenstofffreies Wasser. Um über ein Basislösemittel mit einem möglichst geringen Gehalt an organischen Kohlenstoff verfügen zu können, wurden unterschiedliche Wässer nach verschiedenen Aufbereitungsschritten auf ihren DOC-Gehalt überprüft. Dabei hat sich folgende Vorgehensweise bewährt: Zunächst wurde das Speisewasser (Leitungswasser) über eine Entsalzungspatrone (Christ Ministil P 22) in ein Wasseraufbereitungssystem (Milli-Q 185 PLUS System, Fa. Millipore) geleitet. In der Anlage wird das Speisewasser ultraviolettem Licht niedriger Wellenlängen (185 und 254 nm) ausgesetzt. Neben der bakteriziden Wirkung der UV-Strahlung dient die Maßnahme vor allem der Entfernung von gelösten organischen Verbindungen, die nach dem Vorreinigungsprozess noch im Wasser verblieben sind. Anschließend wird das UV-behandelte Wasser über ein Aufbereitungsmodul (Q-Pak) geführt, um so verbleibende Ionen zu entfernen.

Da das nach diesem Verfahren aufbereitete Wasser noch immer einen leicht höheren DOC-Gehalt ( $10 \pm 3.5 \mu\text{MC}$ ) aufwies, als eine standardisierte Referenzprobe (zertifiziertes „Low Carbon Water der International Community of DOC Analysts“;  $2 \mu\text{MC}$ ), wurde das der Milli-Q-Anlage entnommene Wasser einer zusätzlichen Behandlung unterzogen. Dabei wurde das Wasser leicht angesäuert ( $0,5 \text{ mL } 85\% \text{ H}_3\text{PO}_4 \text{ pro L}$ ) und für 24 h in einem Glasreaktor mit UV-Licht (182 und 254 nm) bestrahlt.

Das so aufbereitete Wasser entsprach in seinem Gehalt an gelösten organischen Kohlenstoff exakt dem standardisierten „Low Carbon water“ und wurde daher als „Nullwasser“ definiert. Das nach dem hier beschriebenen Verfahren aufbereitete Wasser diente u.a. als Basislösungsmittel für sämtliche Kalibrationslösungen und Verdünnungsreihen.

#### 4.4.1.5 Durchführung der Messungen

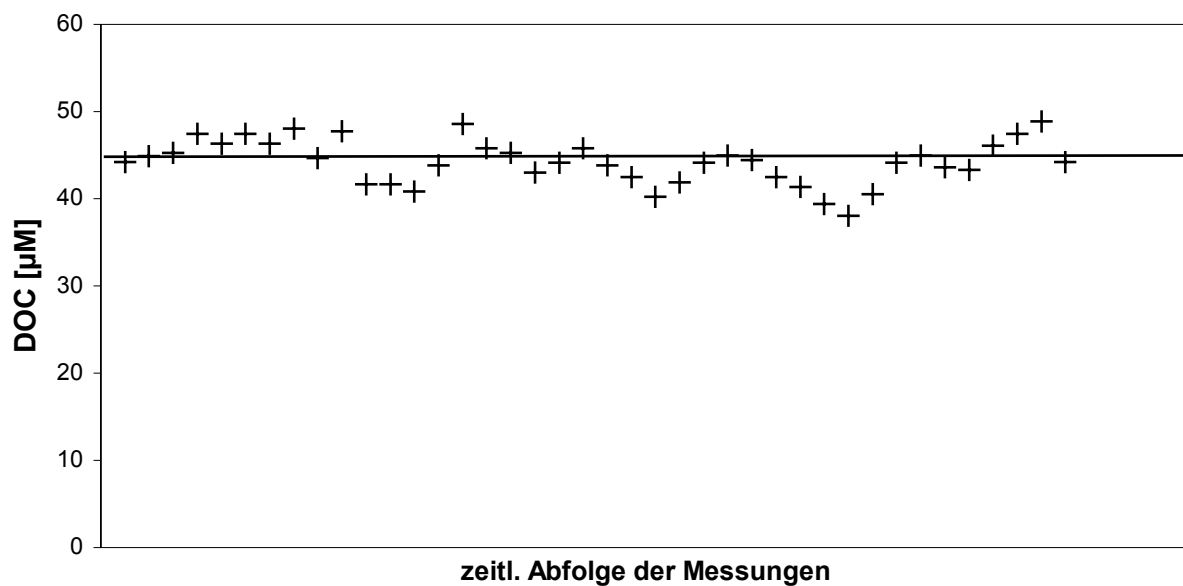
In Vorversuchen wurde zunächst untersucht, inwieweit der Elektrolytgehalt des Lösemittels die DOC-Messung beeinflusst. Dabei stellte sich heraus, dass die Auswertung der Peakfläche unabhängig davon war in welchem Medium (Meerwasser nach Nanofiltration über DL-Membran bzw. Nullwasser) die Standards angesetzt wurden (Ertl et al., 2003). Der Salzgehalt des Mediums äußerte sich lediglich in einer unterschiedlichen Form bzw. Höhe der Peaks. Auffällig war, dass die Peaks der salzhaltigen Proben ein deutlich stärker ausgeprägtes tailing aufwiesen (vgl. Ertl et al., 2003).

Unabhängig davon ob Meer- oder Süßwasserproben zu analysieren waren, wurden daher sämtliche Kalibrationslösungen in Nullwasser angesetzt. Alle Kalibrationen basierten dabei auf einer Stammlösung mit Kaliumhydrogenphthalat (KHP) als Urtitersubstanz ( $250 \text{ mgCL}^{-1}$ ). Die Kalibrationsgerade, die für jeden Messtag neu erstellt wurde, basierte auf 7 Eichpunkten mit C-Gehalten von 2; 42; 83; 167; 325; 491 und  $649 \mu\text{M}$ ). Jeder Punkt der Eichgerade wurde anhand der Peakflächen von 3 aufeinanderfolgenden Injektionen bestimmt. Die Analytik der Proben erfolgte jeweils durch eine doppelte Injektion, wobei für den Fall, dass die Differenz der beiden Peakflächen größer als 5% war eine Nachmessung der Probe vorgenommen wurde. Im Routinebetrieb wurde nach

jeweils 12 Proben ein Kalibrationspunkt der Eichgerade vermessen, um so eine eventuell auftretende Drift innerhalb eines Messlaufes erkennen zu können.

#### 4.4.1.6 Plausibilitätskontrollen

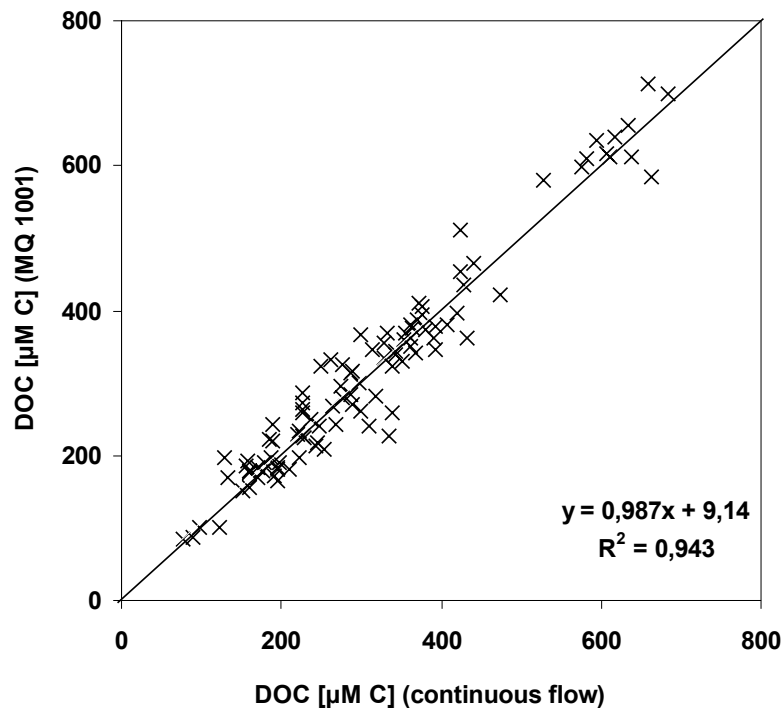
Um die Güte der Messungen zusätzlich zu überprüfen wurde nach jeweils 20 Proben eine zertifizierte Referenzprobe (Deep Ocean Standard der International Community of DOC-Analysts) vermessen. Somit konnte die Eignung der Methode auch für hochsaline Proben in regelmäßiger Abfolge überwacht werden. Zur Überprüfung der Gerätedrift wurde dieser Referenzstandard an einem Messtag insgesamt 39 mal bei jeweils 3 Injektionen pro Messung analysiert. Abbildung 4.11 zeigt die Messwerte in ihrer zeitlichen Abfolge. Die auf 44-45  $\mu\text{MC}$  zertifizierte Meerwasserprobe aus der Sargasso See wurde mit  $44,3 \pm 2,6 \mu\text{MC}$ , ( $n=39$ ) vermessen. Eine systematische Abweichung zum Referenzwert oder ein Abdriften mit zunehmender Messdauer wurde nicht beobachtet.



**Abbildung 4.11:** DOC-Bestimmung einer zertifizierten Referenzprobe (Deep Ocean Standard der International Community of DOC-Analysts; „deep ocean blank“, Sollwert: 44-45  $\mu\text{M}$  DOC)

Zur zusätzlichen Qualitätsüberprüfung der DOC-Messwerte, wurde ein umfangreicher Probensatz (121 Oberflächenproben der BP 00-Expedition) parallel zu dem oben beschriebenen Verfahren mit einem MQ 1001 TOC Analyzer (Qian and Mopper, 1996) vermessen. Dieses Gerät arbeitet ebenfalls nach dem Prinzip der Hochtemperaturoxidation, wird jedoch nicht im continuous-flow sondern im konventionellen Modus betrieben. Beide Verfahren lieferten über den gesamten Salinitätsbereich vergleichbare Ergebnisse. Systematische Abweichungen konnten nicht festgestellt werden (Abb. 4.12).





**Abbildung 4.12:** DOC-Konzentrationen (BP00-Oberflächenproben) analysiert mit dem in 4.4.1.3 beschriebenen continuous-flow-Verfahren im Vergleich zu den Messwerten, die mit einem TOC-Analyser MQ 1001 bestimmt wurden.

## 4.4.2 Weitere Analysen

### 4.4.2.1 Bestimmung von gelösten organischen Stickstoff (DON)

Zur Bestimmung von DON wurde die halbautomatische Nassoxidationsmethode nach Koroleff (1983) angewandt. Dabei wird DON aus der Differenz des gesamten gelösten Stickstoff (TDN, total dissolved nitrogen) und des gelösten anorganischen Stickstoff (Summe aus Ammonium, Nitrit und Nitrat) bestimmt. Zur Ermittlung des TDN muss der in organischen Verbindungen gebundene Stickstoff zunächst mit Persulfat zu Nitrat oxidiert werden. Dazu wurden jeweils 20 ml Probe mit einer Reagenzlösung in einem Teflongefäß bei 120°C für 2 Stunden autoklaviert. Zur Herstellung der Reagenzlösung wurden 25g Kaliumperoxydisulfat, 7.5 g NaOH und 15 g Borsäure in 500 ml Milli-Q-Wasser gelöst. Der Gesamtstickstoff wurde anschließend an einem Technicon Autoanalyzer System II als DIN bestimmt.

#### 4.4.2.2 Elementaranalyse an der DOM Trockensubstanz

Der Gehalt an Gesamtkohlenstoff und -stickstoff an der isolierten DOM Trockensubstanz wurde mit einem Carlo Erba Nitrogen Analyzer 1500 bestimmt. Dazu wurden 2-4 mg der jeweiligen Probe in Zinnkartuschen eingewogen und unter Sauerstoffzufuhr bei 1020 °C verbrannt. Die dabei entstehenden Gase, überwiegend NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>, werden anschließend über einen Katalysator (Chromtrioxid und silberbeschichtetes Kobaltoxid) geführt, um so die störenden Halogen- und Schwefelverbindungen zu binden. Die verbleibenden Gase werden über 650 °C heißes elementares Kupfer geleitet, wodurch überschüssiger Sauerstoff gebunden und die Stickoxide zu N<sub>2</sub> reduziert werden. In der nachgeschalteten Trockenfalle (Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) wird die restliche Feuchtigkeit aus dem Gasstrom entfernt, so dass nur noch N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> die Trennsäule erreichen. Im eigentlichen Analysevorgang werden die beiden Gase von einem konstanten Heliumstrom (80 l min<sup>-1</sup>) getragen. Die eigentliche Konzentration der Gase wird mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gegen einen Referenzwert (Heliumstrom von 30 l min<sup>-1</sup>) gemessen. Die Differenzen der Leitfähigkeiten des Heliums und der zu analysierenden Gase werden von dem angeschlossenen Integrator (Data Processor DP 110-PCR) gegen einen Sulfanilamid-Standard (C=41,84%, N=16,27%) geeicht und als %-Gesamtkohlenstoff und %-Gesamtstickstoff angegeben. Die aus den Doppelbestimmungen errechnete Standardabweichung liegt für den Gesamtkohlenstoff bei 0,05 %, für den Gesamtstickstoff bei 0,01%. Alle C/N-Verhältnisse wurden auf atomare Basis umgerechnet (C/N<sub>a</sub>).

#### 4.4.2.3 Aminosäuren

Die Analyse von Aminosäuren erfolgte mit einem Aminosäureanalysator der Firma Pharmacia (LKB 4151 Alpha Plus). Dazu wurden 1 bis 50 mg der gefriergetrockneten DOM-Isolate in eine zuvor ausgeglühte Glasampulle gegeben, mit 3 ml HCl (6N) versetzt und für 22 Stunden unter Argonatmosphäre bei 110°C hydrolysiert. Jeweils 2 ml der auf Raumtemperatur abgekühlten Proben wurden anschließend in einen Spitzkolben überführt und bei 40°C in einem Rotationsverdampfer eingetrocknet. Um überschüssige Salzsäure zu entfernen, wurde der Rückstand jeweils 3 mal mit Nullwasser aufgenommen und erneut eingedampft. Von der anschließend in 0.5-1ml Verdünnungspuffer aufgenommenen Probe wurden jeweils 40-70µl zur Analyse eingespritzt.

Die injizierte Probe wird im Analysegerät mit unterschiedlichen Pufferlösungen bei variierenden Temperaturen über eine mit Trennharz (475 DC 4A, 7µm) gefüllte Austauschersäule geführt, so dass die einzelnen Aminosäuren entsprechend ihrer isoelektrischen Punkte aufgetrennt werden. Anhand ihrer spezifischen Retentionszeiten konnten die einzelnen Aminosäuren somit identifiziert werden. Die Peaks der einzelnen Aminosäuren wurden mit einem Shimadzu Fluoreszenzdetektor fluorometrisch aufgezeichnet und gegen genormte Eichstandards quantifiziert.

Der relative Fehler der Methode liegt grundsätzlich unter 10%, lediglich bei den nur in geringen Konzentrationen auftretenden Spezies wie Histidin, Ornithin, Methionin und Tyrosin muss mit höheren Fehlern von bis zu 30% gerechnet werden.

#### 4.4.2.4 Weitere Analysen und Messungen

Zur Bestimmung der stabilen Kohlenstoffisotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ) wurde der organische Kohlenstoff direkt aus den wässrigen DOM-Isolaten analog zur oben beschriebenen DOC-Analytik mit dem HTCO-Verfahren verbrannt. Das bei der Verbrennung entstandene  $\text{CO}_2$  wurde durch Ausfrieren aus dem Gasmisch abgetrennt und anschließend mit einem Massenspektrometer (Finnigan MAT 252) analysiert. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens findet sich bei Ertl et al. (2003). Der Fehler des Verfahrens liegt unter 0.5‰. Alle  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind als Abweichung in ‰ in Relation zum Vienna-Pee Dee Belemnite Standard (PDB;  $^{13}\text{C} = 0\text{‰}$ ) angegeben.

Die Bestimmung der Anionen und Kationen (Kap. 4.2.3) erfolgte ionenchromatographisch. Die Salinität wurde mit einem Leitfähigkeitsgerät (WTW LF 330) (konduktometrisch) bestimmt.

### 4.5 Experimente

#### *Abbauxperiment*

Um die Bioverfügbarkeit des flusswasserbürtigen DOM abschätzen zu können, wurde eine Wasserprobe (30L) aus dem Yenisei (0.0 psu) filtriert und anschließend in einem kühlen, dunklen Kellerraum gelagert. Die Porenweite des Filters wurde mit  $0.6\ \mu\text{m}$  so gewählt, dass die natürlich vorkommenden Bakterien in der Probe verbleiben. Zur Quantifizierung des bakteriellen Abbaus, wurden in verschiedenen Abständen Proben zur DOC-Bestimmung entnommen.

Um eine mögliche Nährstofflimitierung bei diesem Experiment ausschließen zu können wurde zunächst der Gehalt an anorganischen P und N in der Probe bestimmt. Dabei stellte sich heraus, dass die natürlichen Phosphat- ( $0.1\ \mu\text{M}$ ) und DIN-Konzentrationen ( $0.8\ \mu\text{M}$ ) der Probe ausreichen, um zumindest  $30\ \mu\text{M}$  DOC bakteriell umsetzen zu können.

#### *Flokkulationsexperiment*

Zur Quantifizierung von Flokkulationsprozessen im Ästuar, wurden während der Expeditionen BP 2000 und BP 2001 Mischexperimente durchgeführt. Dazu wurde Wasser aus dem Yenisei (0.0 psu) mit Seewasser der Kara See ( $>33\text{psu}$ ) in verschiedenen Proportionen in Polypropylenbehälter (10L) gemischt. Die Mischungsverhältnisse (0; 2.5; 5; 7; 10.6; 33.9 psu) wurden so gewählt, dass der niedrighaliner Bereich, also der Salinitätsbereich in dem am ehesten Auswirkungen durch Flokkulation zu erwarten sind, höher aufgelöst wurde. Nach einer Einwirkzeit von etwa 24 Stunden wurden die Mischungen über zuvor ausgeglühte GF/F Filter filtriert, um so Proben zur DOC- und POC-Bestimmung zu generieren.

### *Mischexperiment auf kolloidaler Ebene*

Mit dem oben beschriebenen Ansatz werden lediglich die auf der Trenngrenze der GF/F Filter basierenden Übergänge zwischen der DOC- und der POC-Fraktion erfasst. D.h. sämtliche Koagulationsprozesse, die sich auf kolloidaler Ebene abspielen bleiben unbeachtet. In verschiedenen Ästuaren wurden im niedrigrsalinen Bereich Koagulationsprozesse von LMW DOM zu HMW DOM während des Mischungsprozesses beobachtet (Cauwet and Sidorov, 1996; van Heemst et al., 2000). Um auch derartige Transformationsprozesse berücksichtigen zu können, wurden weitere Versuche mit Trenngrenzen im kolloidalen Bereich durchgeführt.

Dazu wurden filtrierte (0.2µm) Flusswasser aus dem Ob und Tiefenwasser aus der Kara See (ebenfalls 0.2µm filtriert) in verschiedenen Proportionen (0; 1.4; 2.5; 4.2; 6.7; 8.4; 16.6; 33.7 psu) gemischt. Nach einer Inkubationszeit von 24 h wurden die Proben (3L) ultrafiltriert (nominelle Trenngrenze 5 kDa und 1 kDa), wobei der Anteil der kolloidalen Fraktion aus der Differenz zwischen Ausgangskonzentration und Permeatkonzentration bestimmt wurde. Die Membranfiltration erfolgte mit einer speziell auf kleine Volumina zugeschnittenen Ultrafiltrationsanlage (Pall Filtron Minisette, Fa. Pall-Rochem), die mit einer Flachmembrankassette (Typ YM10) bestückt wurde. Die Trenngrenzen der in diesem Versuch eingesetzten Membranen sind somit nur bedingt kompatibel mit den in den Feldversuchen angewandten Desal-Membranen.

### *Einmischen von Huminstoffen*

Da Huminstoffe einen bedeutenden Anteil des DOM im Flusswasser ausmachen, wurde zum besseren Verständnis der übrigen Mischexperimente das Verhalten der Huminstoffe beim Einmischen in das Ästuar separat untersucht. Dabei wurde über XAD-8 Harz isolierter Huminstoff aus dem Ob (0.0 psu; Probenahme Juni 2000 bei Salekhard) in Nullwasser (pH neutral) und nahezu kohlenstofffreies Meerwasser (DL-Permat von Kara See Tiefenwasser) eingemischt. In beiden Lösungen, sowie in den Permeaten (< 5 kDa und <1 kDa) wurde anschließend der DOC-Gehalt bestimmt. Die Membranfiltration erfolgte ebenfalls mit dem Pall Filtron Minisette-Modul.

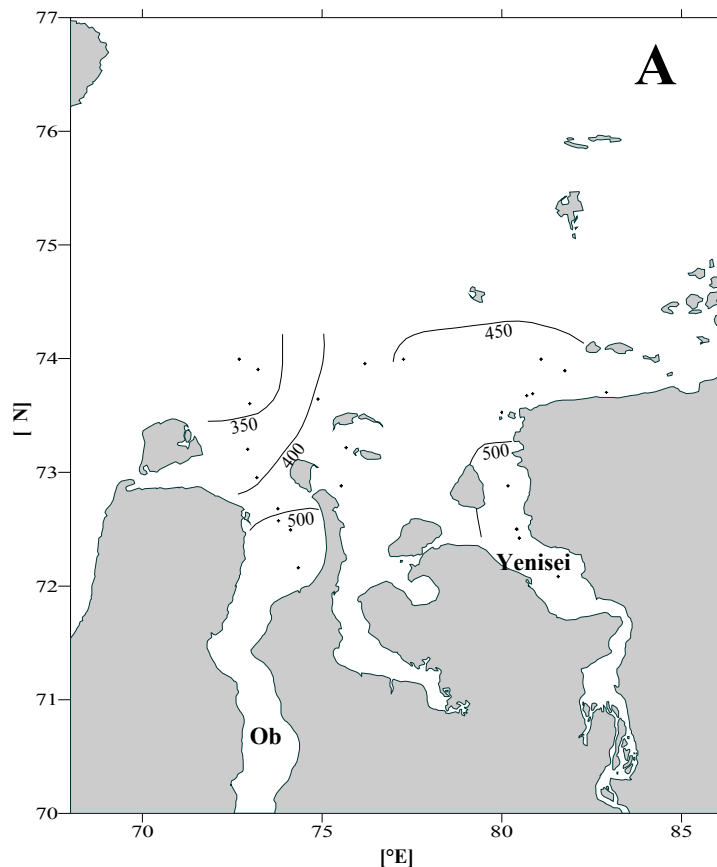
## 5 Ergebnisse und Diskussion

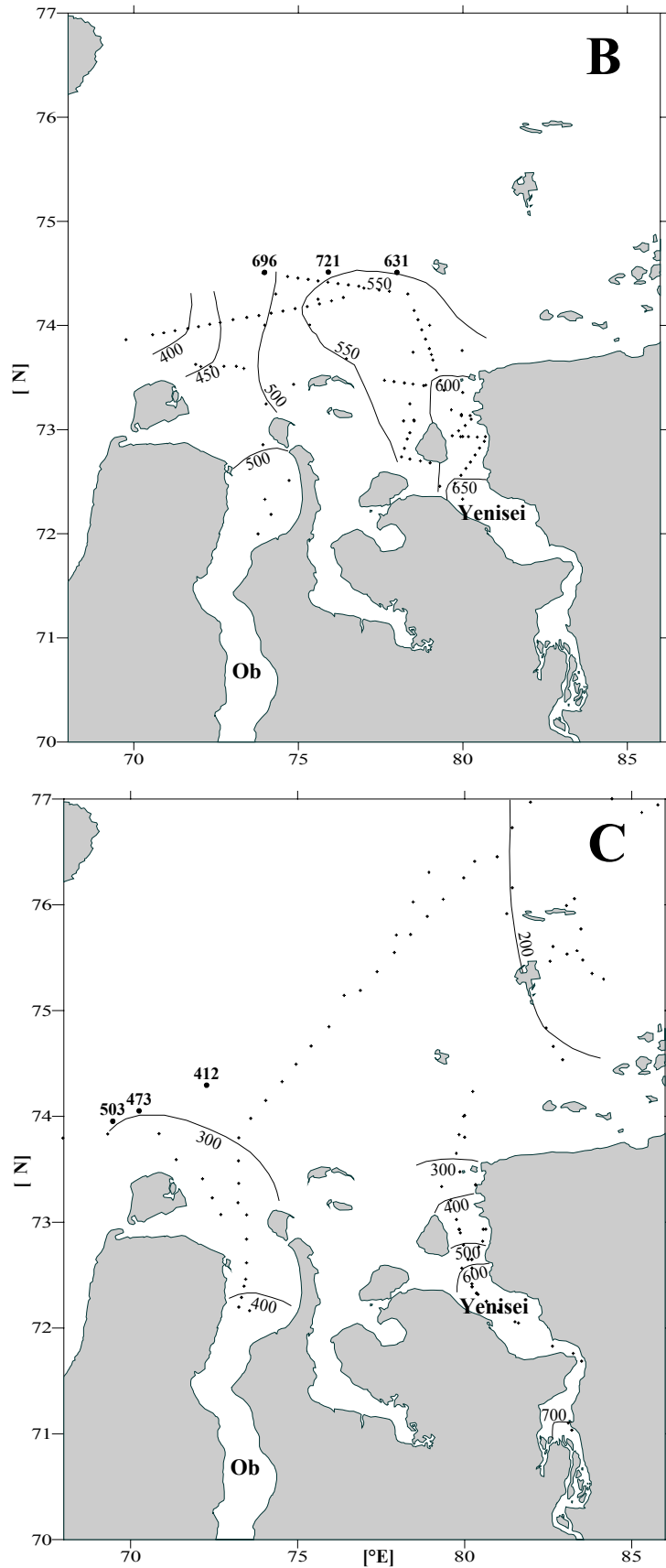
### 5.1 Quantitative Verteilung von DOM

#### 5.1.1 DOC-Verteilung

##### 5.1.1.1 Horizontale Verteilung von DOC im Oberflächenwasser

Abbildung 5.1 (A-C) zeigt die oberflächennahe Verteilung der DOC-Konzentrationen im Untersuchungsgebiet. Dabei bestimmt der Eintrag von terrestrischem DOC über die Flüsse Ob und Yenisei im wesentlichen die DOC-Dynamik im Oberflächenwasser. Aufgrund der im Vergleich zum Meerwasser geringeren Dichte wird das in die Kara See einströmende Flusswasser vertikal kaum durchmischt (Shmelkov et al., 2002). Somit bildet sich eine relative dünne Süßwasserlinse, die sich infolge des hohen Flusswassereintrages im Sommer weit nach Norden ausdehnt. Oberflächennahe Salinitätsmessungen zeigen, dass das gesamte Untersuchungsgebiet während der Beprobungsphasen im August bzw. September noch von starkem Süßwassereintrag geprägt ist (Amon und Köhler, 2000; Köhler und Simstich, 2001). Im wesentlichen spiegelt sich der Eintrag von relativ DOC-reichem Flusswasser in vergleichsweise DOC-armes Meerwasser also auch in der oberflächennahen Verteilung der DOC-Konzentrationen wider.





**Abbildung 5.1:** Oberflächennahe DOC-Konzentrationen [ $\mu\text{M}$ ] während der Expeditionen 1997 (A), 1999 (B) und 2000 (C). Die diskreten Zahlen in B und C repräsentieren die Messwerte zu Beginn der jeweiligen Beprobungsphasen, die Isolinien basieren auf den übrigen Messwerten.

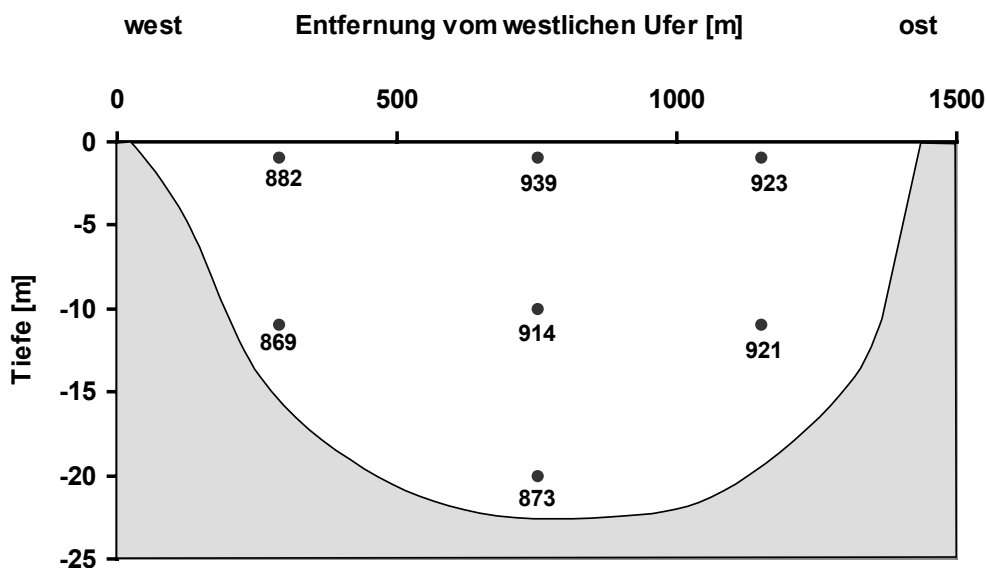
Während der Beprobung 1997 wurden DOC-Konzentrationen zwischen 316  $\mu\text{MC}$  (bei 21 psu) im nordwestlichen Teil des Untersuchungsgebietes und 558  $\mu\text{MC}$  (2 psu) im Ästuar des Yenisei gemessen. Die Werte im Yenisei Ästuar (458-558  $\mu\text{MC}$ ) lagen dabei leicht über denen, die im Ästuar des Ob (317-520  $\mu\text{MC}$ ) beobachtet wurden. Die Verteilung der Oberflächenkonzentrationen in diesem Jahr (Abb. 5.1 A) spiegelt auch die Ende September dominierenden Strömungen in den Ästuaren in nordöstliche Richtung wider (vgl. Abb. 3.2; Harms et al., 2000). Im August/September 1999 lagen die DOC Konzentrationen mit 498-721  $\mu\text{MC}$  im Yenisei Ästuar und 358-567  $\mu\text{MC}$  im Ästuar des Ob bei vergleichbaren Salzgehalten höher als 1997 (Abb. 5.1 B). Die Strömungen aus den Flüssen waren während der Beprobungsphase überwiegend in die zentrale Kara See gerichtet.

Die geringsten DOC Konzentrationen im Oberflächenwasser wurden während der BP-2000 Expedition in der nördlichen Kara See beobachtet (Abb. 5.1 C). Salinitäten von über 28 psu deuten auf einen nur noch schwachen Flusswassereinfluss in dieser Region hin. Dennoch liegen die DOC-Konzentrationen mit Werten von 151-200  $\mu\text{MC}$  auch hier noch etwa doppelt so hoch wie die für Oberflächenwasser des Arktischen Ozeans typischen Werte (Wheeler et al., 1997; Guay et al., 1999; Opsahl et al., 1999; Amon, 2002). Die höchsten DOC-Konzentrationen wurden während der BP 2000 Expedition im Yenisei (713  $\mu\text{M}$ , am 12.09. bei 0.0 psu) bei  $71^{\circ}00'$  N gemessen, die Werte im Ästuar des Ob lagen in diesem Jahr zwischen 186 und 503  $\mu\text{MC}$  (bei 9-26 psu). Insgesamt stimmen die während der 3 Expeditionen beobachteten Werte gut mit den für die Lena und die Laptev See publizierten DOC-Konzentrationen überein (Cauwet und Sidorov, 1996; Lara et al., 1998; Kattner et al., 1999). Auch in anderen Arktischen Ästuaren wurden DOC-Konzentrationen in einer ähnlichen Größenordnung beobachtet (Lobbes et al., 2000).

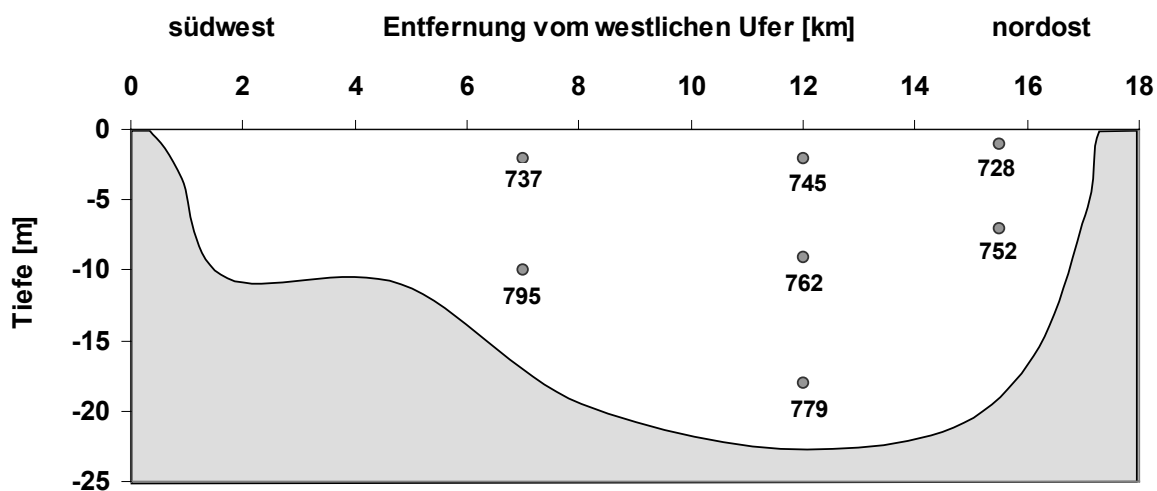
Die Verteilung der oberflächennahen DOC-Konzentrationen zeigte in allen Beobachtungsjahren eine ausgeprägte zeitliche Variabilität. Dies wird besonders deutlich, wenn Proben am Beginn und am Ende eines 3-5-wöchigen Beprobungszeitraumes an jeweils vergleichbaren Positionen genommen wurden. So konnte während der BP00-Expedition im nordwestlichen Ästuar des Ob innerhalb von nur etwa 3 Wochen eine Abnahme der oberflächennahen DOC Konzentration an der nahezu gleichen Position von etwa 35 % beobachtet werden (Abb. 5.1 C). Eine ähnlich stark ausgeprägte Variabilität der DOC-Konzentrationen wurde auch während der BP99-Expedition im Bereich von  $74^{\circ}30'N$ ;  $76^{\circ}00'E$  beobachtet (Abb. 5.1 B). Hoch aufgelöste Salinitätsmessungen während der Beprobungsphasen 1999 und 2000 verdeutlichen, dass neben dem DOC auch der Salzgehalt in der südlichen Kara See einer extrem hohen zeitlichen Dynamik unterliegt (Amon und Köhler, 2000; Köhler und Simstich, 2001). Somit kann die hohe Variabilität der DOC Konzentrationen im Spätsommer überwiegend auf wechselnde Strömungen in den Ästuaren, welche während des Sommers von nordwestlicher in östliche Richtung drehen zurückgeführt werden (Harms and Karcher, 1999; Harms et al., 2000). Außerdem trägt die hohe Variabilität des Flusswassereintrags während der Sommermonate zu den beobachteten Schwankungen bei.

### 5.1.1.2 Vertikale DOC Verteilung

Um den DOC-Eintrag in die Ästuar von Ob und Yenisei zu quantifizieren und evtl. auftretende Stratifizierungen innerhalb der Wassersäule erkennen zu können, wurden DOC-Profile der Flussquerschnitte von Ob und Yenisei aufgenommen. Die Beprobung des Ob erfolgte dabei nahe der Stadt Salekhard (Abb. 4.1) am 11. Juni 2000, nur etwa 3 Wochen nach Erreichen des Hochwasserscheitels. Dementsprechend hoch (bis zu 939  $\mu\text{M C}$ ) waren zu diesem Zeitpunkt auch die DOC-Konzentrationen des Ob. Die Konzentrationsdifferenzen innerhalb des Flussquerschnitts waren zum Beprobungszeitpunkt relativ gering, alle Proben lagen im Bereich zwischen 869 und 939  $\mu\text{M C}$  (Abb. 5.2). Die oberflächennahe Probe aus der Mitte des Flusses ergab eine leicht höhere Konzentration als die tieferen Proben und die Proben aus dem westlichen Teil des Flussquerschnitts. Offenbar sorgte die hohe Wasserführung des Ob zur Beprobungszeit für eine gute Durchmischung der Wassersäule.



**Abbildung 5.2:** DOC-Konzentrationen [ $\mu\text{M}$ ] in einem Flussquerschnitt des Ob nahe Salekhard (Beprobung im Juni 2000)

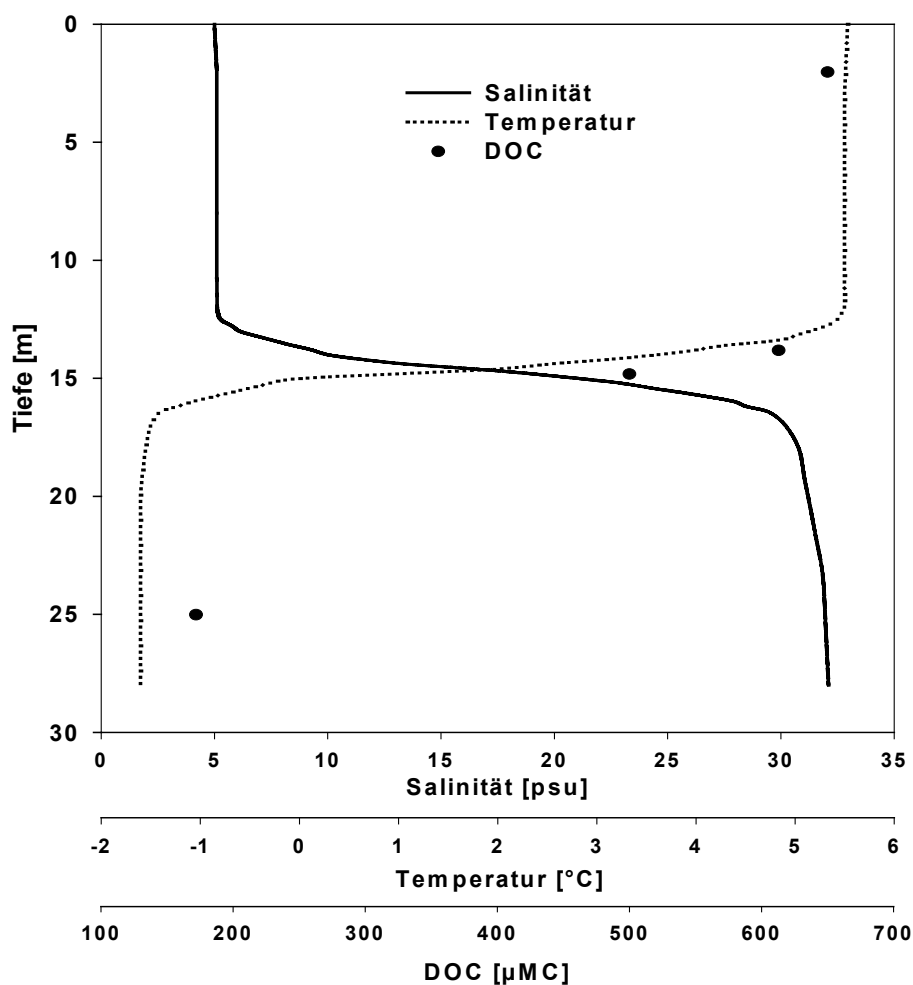


**Abbildung 5.3:** Querprofil der DOC-Konzentrationen [ $\mu\text{M}$ ] im Ästuar des Yenisei nahe 71°50'N (0.0 psu; August 2001)



Der Querschnitt des Yenisei wurde am 19.08.2001 nahe 71°50'N beprobt. An dieser Stelle weist der Yenisei aufgrund des breiten Flussbettes (ca. 15 km) nicht mehr die für ein Fließgewässer typische Charakteristik auf. Die Temperatur- und Salinitätsdaten des Profils (Shmelkov et al., 2002) deuten jedoch nicht auf eine Stratifizierung der Wassersäule hin. Auch die Variabilität der DOC-Konzentrationen innerhalb des Profils ist nur relativ schwach ausgeprägt (<10%). Die Proben aus dem Tiefenwasser weisen jedoch gegenüber den oberflächennahen Proben leicht erhöhte Werte auf (Abb. 5.3).

Neben den beiden Flussprofilen wurden an ausgewählten Stationen auch verschiedene Tiefenprofile im Ästuar beprobt. In Abbildung 5.4 ist ein solches für den Ästuarbereich typisches Vertikalprofil exemplarisch dargestellt. Anhand des Tiefenprofils wird deutlich, dass es im Sommer zu einer klaren Stratifizierung der Wassersäule kommt: Eine relativ warme, niedrigrisaline Süßwasserlinse von mehreren Metern Mächtigkeit wird durch eine schmale Sprungschicht von dem kalten Tiefenwasser mariner Prägung getrennt. Dementsprechend sind die DOC Konzentrationen in der oberen Wassermasse auch deutlich höher als im Tiefenwasser.



**Abbildung 5.4:** Typisches Tiefenprofil von DOC, Salinität und Temperatur im Ästuarbereich am Beispiel der Station BP-99-32 (Yenisei Ästuar)

### 5.1.2 Oberflächenverteilung von DON

Die DON-Konzentrationen in der Kara See lagen während der BP-00 Expedition bei einem Mittelwert von  $8 \mu\text{M}$  zwischen  $5$  und  $10 \mu\text{M}$ . Im Yenisei wurden Werte von bis zu  $15 \mu\text{M N}$  gemessen (Abb. 5.12). In beiden Ästuaren übersteigen die Konzentrationen an DON damit deutlich die DIN-Konzentrationen. Letztere (Summe von Nitrat, Nitrit und Ammonium) lagen in den Ästuaren bei etwa  $1,5 \mu\text{M N}$  (Köhler et al., 2003). Die beobachteten DON-Konzentrationen im Untersuchungsgebiet stimmen mit den für die Lena ( $13 \mu\text{M N}$ ) und die Laptev See ( $5-6 \mu\text{M N}$ ) von Lara et al., (1998) bzw. Kattner et al. (1999) publizierten Werten gut überein, ältere Veröffentlichungen aus dem Arbeitsgebiet weisen hingegen deutlich höhere DON-Konzentrationen auf. So geben Cauwet and Sidorov (1996) für die Lena einen dreimal höheren Wert an als z.B. Lara et al. (1998). Auch in der Studie von Gordeev et al. (1996), in der für verschiedene arktische Flüsse eine mittlere DON-Konzentration von  $26 \mu\text{M}$  angegeben wird, liegen die Werte deutlich höher als die hier gemessenen.

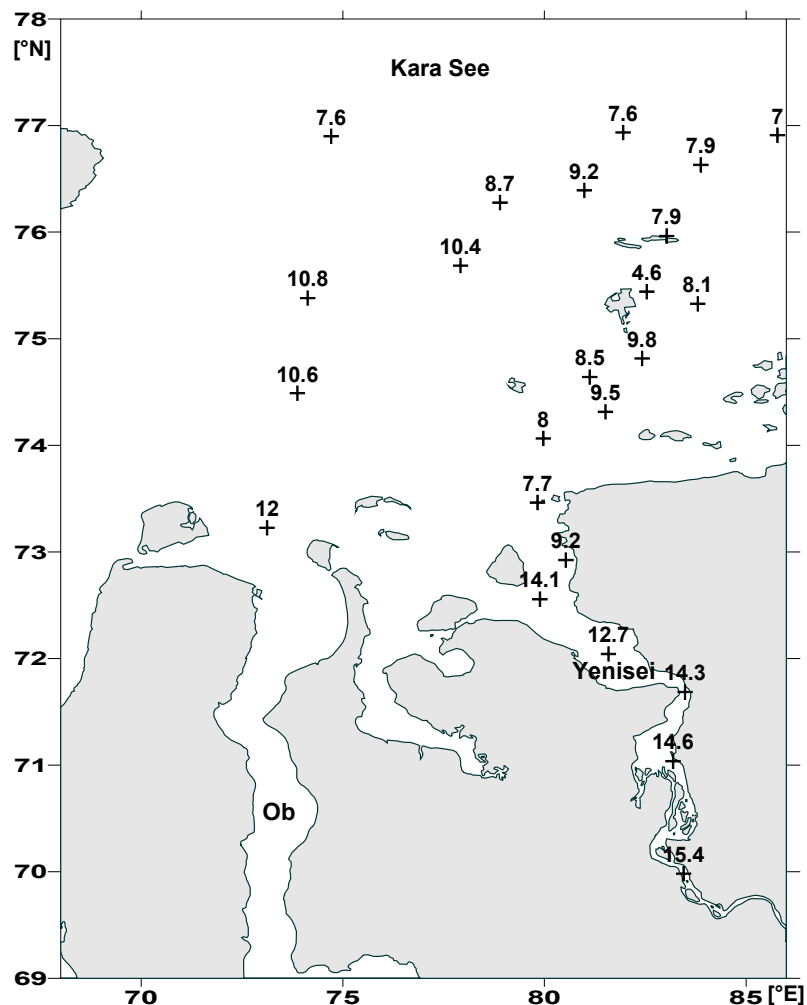


Abbildung 5.5: Oberflächennahe DON-Konzentrationen [ $\mu\text{M}$ ] während der BP00-Expedition

Da Planktonblüten die DON-Konzentrationen deutlich erhöhen können, sind diese Differenzen möglicherweise auf lokal beschränkte und nur kurzfristig wirksame Phytoplanktonquellen zurückzuführen. Eine weitere mögliche Ursache für die hohe Variabilität der bisher für arktische Flüsse publizierten DON-Daten ist methodischer Natur. Da DON normalerweise indirekt aus der Differenz zwischen dem gesamten gelösten Stickstoff (TDN) und dem gelösten anorganischen Stickstoff (DIN), d.h. der Summe aus Nitrat, Nitrit und Ammonium bestimmt wird (vgl. 4.4.2), birgt die Methode zahlreiche potentielle Fehlerquellen (Sharp et al., 2002). Holmes et al. (2001) wiesen in ihrer Studie auf methodische Probleme bei den bisher publizierten DIN-Daten in Russischen Flüssen hin. Ähnliche Schwierigkeiten könnten auch bei den DON-Daten aufgetreten sein.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die DON-Konzentrationen des Rohwassers für einzelne Stationen mit einer unabhängigen Methode überprüft werden. Dazu wurde der N-Gehalt an den mittels Membranfiltration angereicherten DOM-Isolaten direkt mit einem Elementaranalyzer bestimmt (vgl. 4.4.2) und entsprechend des Anteils der einzelnen Fraktionen auf den DON-Gehalt der Gesamprobe zurückgerechnet. Tabelle 5.1 zeigt, dass die direkt im Rohwasser bestimmten Konzentrationen (Nassoxidation) gut mit den an den Isolaten bestimmten Werten (Elementaranalyzer) übereinstimmen. Die Werte im Rohwasser sind dabei zumeist etwas niedriger, was sich zum Teil dadurch erklären lässt, dass der niedermolekulare Anteil mit vergleichsweise geringem N-Anteil bei der Membranfiltration nicht komplett erfasst wurde. Dies wird besonders bei der marinen Probe deutlich, wo 42% der niedermolekularen Anteile bei der Elementaranalyse nicht berücksichtigt werden konnten. Insgesamt bestätigt der Methodenvergleich jedoch die Plausibilität der im Vergleich zu den Studien von Cauwet and Sidorov (1996) und Gordeev et al. (1996) deutlich geringeren DON-Konzentrationen in den Ästuaren von Ob und Yenisei.

**Tabelle 5.1:** Vergleich der DON-Konzentrationen ausgewählter Proben. Die Messungen erfolgten sowohl direkt am Rohwasser (vgl. 4.4.1.3 bzw. 4.4.2.1) als auch an den DOM-Isolaten (vgl. 4.4.2.2); Datenbasis: BP 01.

<b>Probe</b>	<b>Salinität</b> [psu]	<b>DON</b> [µM] Best. über TDN- DIN am Rohwasser	<b>DON</b> [µM] Best. über Elementaranalyse am DOM-Isolat	<b>Anteil</b> [%] der ber. Isolate am Gesamt-DOM	<b>Abweichung</b> [%]
BP-01-08	0,0 (Yen)	15,8	16,8	97	6,3
BP-01-38	33,9	3,2	4,3	58	34,4
BP-01-65	19,6	10,8	12,2	88	12,9
BP-01-67	11,0	13,8	13,6	96	-1,5
BP-01-72	0,0 (Ob)	20,8	21,5	97	3,4

### 5.1.3 Charakterisierung des DOM: DOM Quellen

Über das Verhältnis von DOC zu DON (C/N-Verhältnis) lassen sich wichtige Rückschlüsse bezüglich Herkunft und diagenetischem Status des organischen Materials ziehen (vgl. 2.1.3). Die aus den DOC- und DON-Konzentrationen resultierten C/N-Verhältnisse liegen zwischen 19 und 51 (Tabelle 5.2). Die höchsten Werte (zwischen 32 und 51) wurden dabei im Ästuar des Yenisei gemessen. Auch im Ästuar des Ob, der allerdings nur bis zu einer Salinität von etwa 10 psu beprobt werden konnte, traten mit Werten von bis zu 44 relativ hohe C/N-Verhältnisse auf. Diese Werte sind typisch für DOM terrestrischer Herkunft. Für eine wesentliche in situ Bildung von DOM, die sich in einer relativen Erhöhung des N-Anteils ausdrücken würde, gibt es keine Hinweise. Sowohl Lara et al. (1998), die einen mittleren Wert von 48 für die Lena angeben, als auch Lobbes et al. (2000), in deren Studie für verschiedene arktische Flüsse Sibiriens C/N-Verhältnisse Werte zwischen 33 und 69 ermittelt wurden, kamen zu ähnlichen Ergebnissen (Tab. 5.2). In den Studien von Gordeev et al., (1996) und Cauwet und Sidorov (1996) führen die vergleichsweise hohen DON-Werte zu entsprechend niedrigeren C/N-Verhältnissen.

**Tabelle 5.2:** DON-Konzentration und C/N<sub>(a)</sub>-Verhältnis für DOM in verschiedenen arktischen Gewässern.

	DON [ $\mu\text{M N}$ ]	C/N <sub>(a)</sub> -Verhältnis	Salinität	Referenz
	Mittelwert (range)	Mittelwert (range)		
Ob Ästuar	10 (8-12)	35 (29-44)	13-20 psu	eigene Daten <sup>a</sup>
Yenisei Ästuar	13 (8-15)	42 (32-51)	0-19 psu	eigene Daten <sup>a</sup>
	10	69	1.7 psu	Lobbes et al. (2000)
Lena	33	23	0 psu	Gordeev et al. (1996)
	13 (9-28)	48 (30-58)	0 psu	Lara et al. (1998)
	39 (6-48)	23 (20-53)	0-18 psu	Cauwet und Sidorov(1996)
Kara See	8 (5-10)	26 (19-37)	21-28 psu	eigene Daten <sup>a</sup>
Laptev See	5-6	18-25	30-34 psu	Kattner et al. (1999)
Arktischer Ozean	2-12 <sup>b</sup>	9-25 <sup>c</sup>	30-35 psu	Wheeler et.al. (1997)

<sup>a</sup> Oberflächenproben der BP 00 Expedition <sup>b</sup> Proben zwischen 40 und 4000 m Tiefe <sup>c</sup> Oberflächenproben bis 100 m Tiefe

Rein marines DOM hat typischerweise C/N-Verhältnisse im Bereich von 10-20 (Benner, 1998). Die in der Kara See gemessenen Werte von 19 bis 37 deuten also auch hier noch auf eine stark terrestrische Prägung des organischen Materials hin. Damit ergibt sich für die Kara See ein ähnliches Muster wie für den Schelfbereich der Laptev See, wo ebenfalls noch ein stark terrestrisches Signal im DOM der Meerwasserproben nachgewiesen werden konnte (Lara et al., 1998; Kattner et al., 1999). So schätzen Kattner et al. (1999) anhand von Lignindaten, dass in der Laptev See 60% des DOM terrestrischen Ursprungs ist. Der starke Flusswassereintrag mit den immensen Frachten an organischem Material prägt jedoch nicht nur das DOM in den Arktischen Schelfmeeren, sondern auch das Oberflächenwasser des Arktischen Ozeans, wo Opsahl et al. (1999) einen deutlich höheren Anteil von terrestrischen DOM als etwa im Atlantik oder Pazifik nachweisen konnten.

### *Stabile Kohlenstoffisotope*

Die Dominanz des terrestrischen (allochthonen) DOM in der Kara See wird auch durch die stabilen Kohlenstoffisotope des DOM ( $\delta^{13}\text{C}$ ) unterstützt. Spitzky et al. (2002) bestimmten mittels eines neuen Verfahrens  $\text{DO}^{13}\text{C}$  in hoher Auflösung direkt an der wässrigen Probe. Die mittleren  $\text{DO}^{13}\text{C}$  Werte in Ob (-28.5 ‰) und Yenisei (-28.0 ‰) zeigten dabei ein typisch terrestrisches Signal. Vereinzelt vorkommende, zum Teil sehr leichte Werte von deutlich unter -28.0 ‰ im Ob sind vermutlich auf den Einfluss von Grünalgen, für die  $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen von bis zu -35.0 ‰ nachgewiesen werden konnten, zurückzuführen (Kodina, 2001). Auch das DOM der Kara See ist in seiner Isotopensignatur noch stark vom terrestrischen Einfluss geprägt. Die Proben aus dem Tiefenwasser der Kara See liegen mit etwa -23.5 ‰ noch deutlich unter den für rein marines DOM typischen Werten von -20 bis -21 ‰ (Trumbore und Druffel, 1995).

### *Fluoreszenzspektroskopie*

Da wesentliche Anteile des DOM optisch aktiv sind, bietet die Fluoreszenzspektroskopie eine weitere, relativ einfache Möglichkeit, das DOM qualitativ zu charakterisieren (Coble et al., 1993, Mopper and Schultz, 1993, Coble 1996; Del Castillo et al., 1999; Parlanti et. al., 2000; McKnight et al., 2001). Bei diesem Verfahren werden filtrierte Wasserproben mit einem Spektralfluorometer entlang eines Spektrums von Wellenlängen angeregt und die resultierenden Emissionsspektren aufgenommen. Die Fluoreszenzmaxima für Ob und Yenisei zeigen dabei zwei ausgeprägte Peaks (im Bereich von 440-460 nm), die vor allem für terrigene Huminstoffe charakteristisch sind (Köhler et al., 2003). Somit bietet die Fluoreszenzspektroskopie einen weiteren eindeutigen Beleg für den terrigenen Ursprung des gelösten organischen Materials in beiden Ästuaren.

### 5.1.4 Mischungsverhalten von DOM im Ästuar

#### *Trennung von Ob- und Yenisei Wasser*

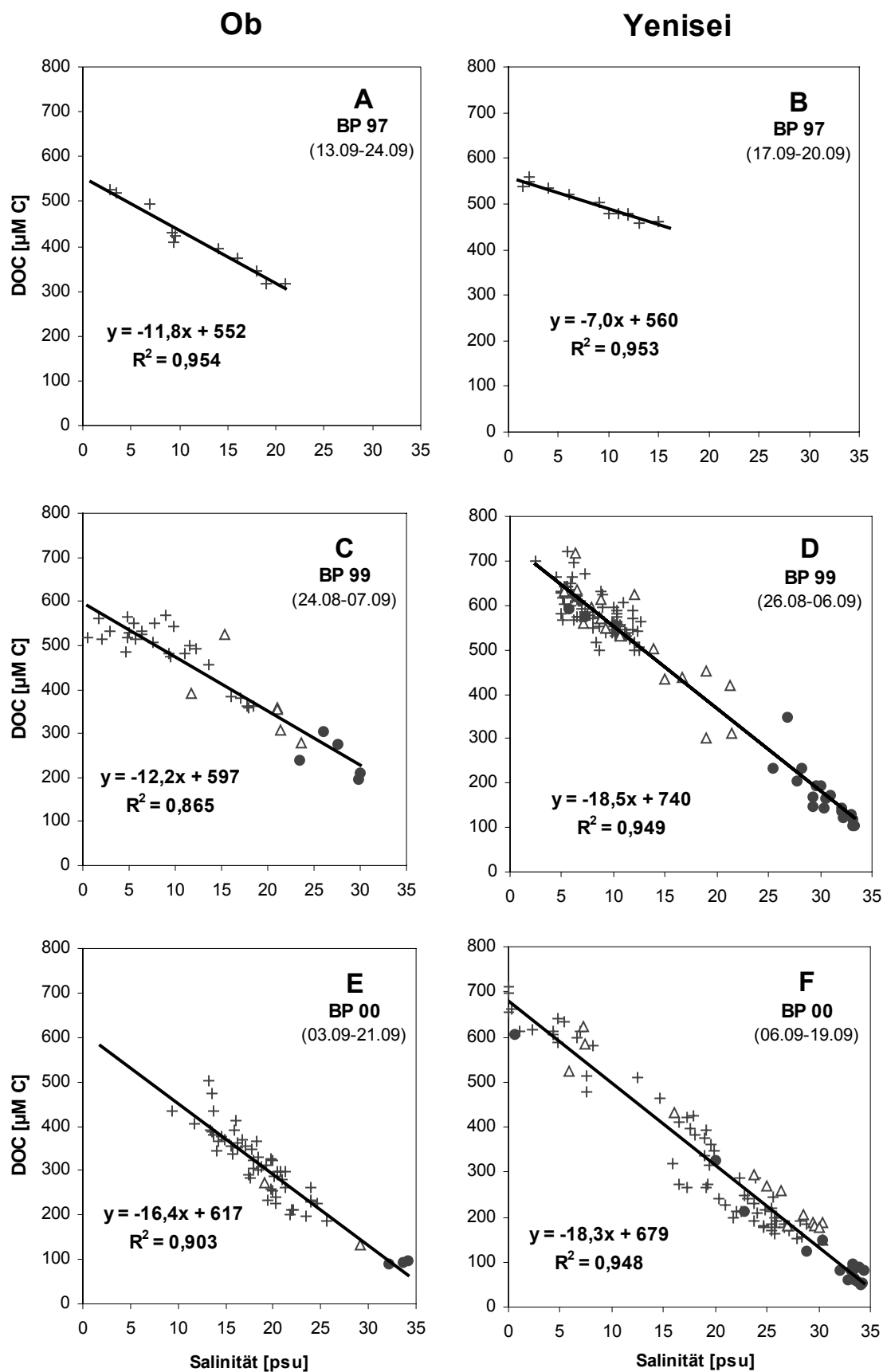
Aufgrund der unterschiedlichen Charakteristik der Einzugsgebiete (vgl. 3.2) weist der Yenisei (70  $\mu\text{M}$  Si) im Vergleich zum Ob (25  $\mu\text{M}$  Si) deutlich höhere Silikatkonzentrationen auf (R. Amon, unveröffentlichte Daten). Angesichts dieser hohen Konzentrationsdifferenz können geringfügige Konzentrationsänderungen durch Kieselalgen (Diatomeen) im Ästuar toleriert werden, so dass Silikat sich gut als Tracer zur Unterscheidung der Wassermassen in der Kara See eignet (Stunzhas, 1995). Anhand der Si-Konzentrationen konnten somit die relativen Anteile von Ob- und Yenisei im Brackwasser der Kara See bestimmt werden. Durch die Unterteilung des Datensatzes in Ob- bzw. Yenisei dominierte Proben konnte das Mischungsverhalten von DOM daher in beiden Flüssen unabhängig voneinander untersucht werden.

#### *DOC vs. Salinität plots*

Die in Abhängigkeit der Salinität dargestellten DOC-Konzentrationen verdeutlichen, dass die Messwerte in beiden Flüssen über den gesamten Salinitätsgradienten nahe der Regressionsgeraden liegen (Abb. 5.6, A-F). Diese Verteilung deutet darauf hin, dass sich das DOC weitgehend konservativ in das Ästuar einmischt (vgl. 2.2.3). Generell gilt dieses Verteilungsschema während aller 3 Expeditionen gleichermaßen für Ob und Yenisei. Auch zwischen oberflächennahen Proben und Proben aus der Pyknokline bzw. dem Tiefenwasser ist kein wesentlicher Unterschied bezüglich des Mischungsverhaltens erkennbar (Abb. 5.6, C-F). Aufgrund der uneinheitlichen Konzentrationen der Flussendmember in den einzelnen Beprobungsjahren ergeben sich jedoch unterschiedlich starke Steigungen der Regressionsgeraden.

#### *Potentielle Quellen- und Senkenprozesse*

Da Quellen- und Senkenprozesse im Ästuar sich gegenseitig kompensieren können, lassen sich anhand des weitgehend konservativen Verhaltens von DOC entlang des Salinitätsgradienten nur begrenzt Rückschlüsse auf die im Ästuar ablaufenden Prozesse ziehen. Im folgenden werden daher die wichtigsten Prozesse, die potentielle Auswirkungen auf das DOM im Ästuar haben können diskutiert. Neben der Flokkulation sind die Aufnahme von DOM durch Bakterien und die Photooxidation wichtige Senkenprozesse für DOM in Ästuaren (Lee und Wakeham, 1992; Mopper und Kieber, 2000). Demgegenüber gilt Primärproduktion als wichtigste potentielle DOM-Quelle.



**Abbildung 5.6:** Verteilung der DOC Konzentrationen entlang des Salinitätsgradienten in den Ästuaren von Ob (A,C,E) und Yenisei (B,D,F). Die Datenpunkte sind unterteilt in oberflächennahe Proben (+) Proben aus der Pycnokline ( $\Delta$ ) und Tiefenproben ( $\bullet$ ).

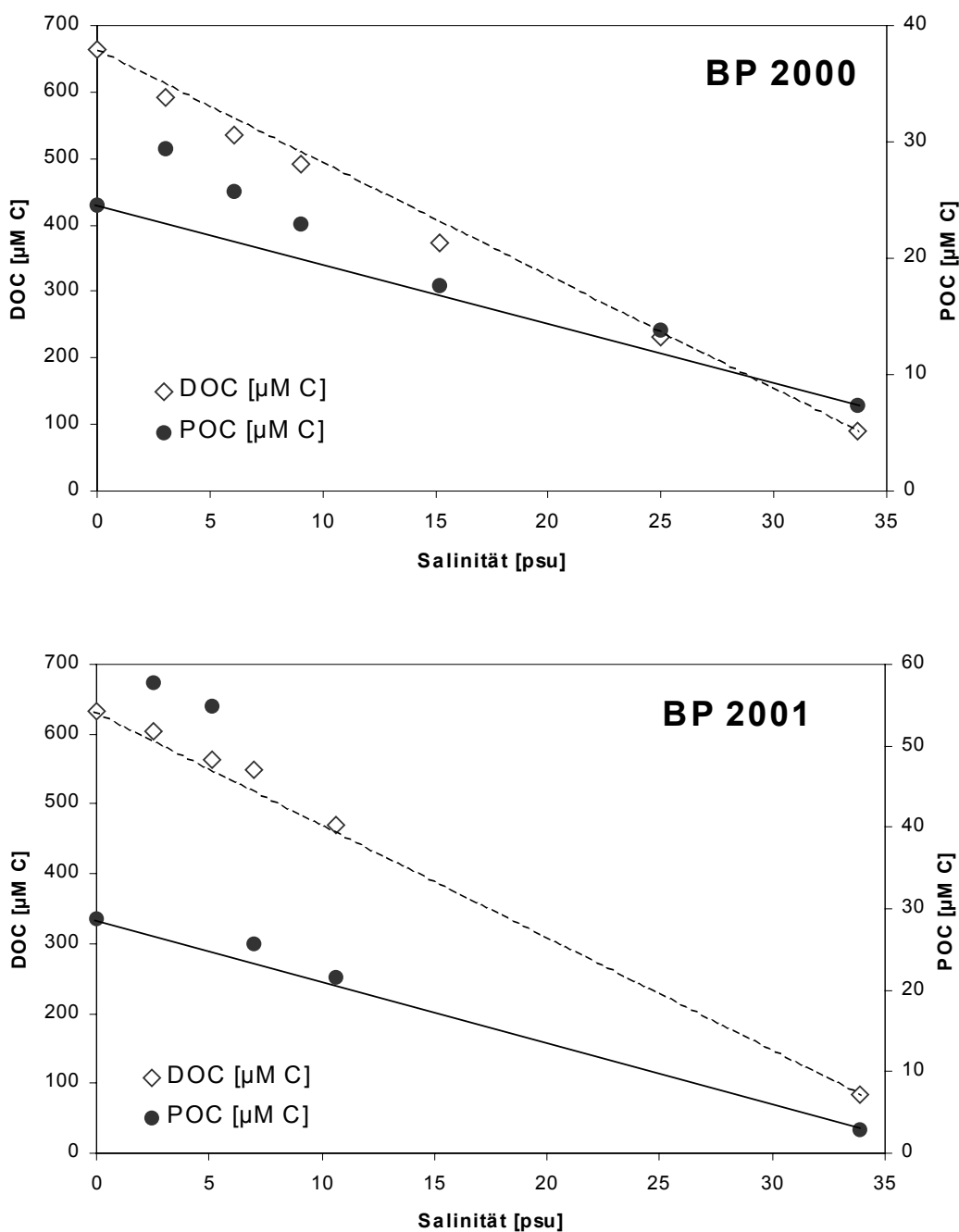
In verschiedenen Laborexperimenten und Feldstudien konnte nachgewiesen werden, dass Untereinheiten des DOM unter dem Einfluss von Meerwasser zur Flokkulation neigen (Sholkovitz, 1976; Ertel et al., 1986; Lisitsyn, 1995). Als **Flokkulation** werden dabei all die Prozesse zusammengefasst, die einen Übergang von der gelösten in die partikuläre Phase (z.B. durch Koagulation, Ausflockung oder Niederschlagsbildung) beschreiben (Sholkovitz, 1976). In Ästuaren sind Flokkulationsprozesse vor allem im Salinitätsbereich zwischen 2 und 4 psu zu erwarten (Artemyev und Romankevich, 1988). Bedingt durch die hohe zeitliche Variabilität der Flussendmember kommt es bei den in Abbildung 5.6 dargestellten Konzentrationen im Ästuar zu einer starken Streuung der Messwerte, so dass diese Daten kaum Rückschlüsse auf mögliche Flokkulationsprozesse zulassen. Außerdem muss beachtet werden, dass unter natürlichen Bedingungen auftretende Flockungsverluste durch DOC-Quellen kompensiert werden können. Um mögliche DOC-Verluste durch Flokkulation nachweisen zu können, wurde daher die Mischung von Fluss- und Seewasser in Laborversuchen (vgl. 4.5) unter klar definierten Randbedingungen simuliert.

Bei dem während der BP 2000 Expedition durchgeführten Mischungsexperiment wurde ein DOC-Verlust von 20  $\mu\text{MC}$  im niedrigrsalinen Bereich ( $<5$  psu) beobachtet (Abb. 5.7). Parallel zu den DOC-Verlusten stieg die POC-Konzentration relativ zur konservativen Mischungslinie im gleichen Salinitätsbereich um etwa 7  $\mu\text{MC}$ . Im folgenden Jahr wurde das Experiment mit einer höheren Auflösung im niedrigrsalinen Bereich wiederholt. Der DOC mischte sich dabei weitgehend konservativ, beim POC wurde eine Neubildung von etwa 30  $\mu\text{MC}$  gemessen (Abb. 5.7). Da der methodische Fehler der DOC-Bestimmung bei etwa 5 % liegt, also im Flusswasser in einer Größenordnung von etwa  $\pm 30$   $\mu\text{MC}$ , ist eine genaue Bilanzierung zwischen POC-Neubildung und DOC-Verlust kaum möglich. Die Genauigkeit der POC-Bestimmung liegt im Messbereich etwa bei  $\pm 2$   $\mu\text{M C}$ , damit ist der POC im Vergleich zum DOC als "Flockungsindikator" wesentlich sensitiver. Die in dem Experiment gemessene POC Neubildung von 7  $\mu\text{MC}$  bzw. 30  $\mu\text{MC}$  ist in Relation zum DOC ( $>600$   $\mu\text{MC}$ ) als gering einzuschätzen. Die durch Flokkulation bedingten DOC-Verluste von unter 5% bekräftigen vielmehr das Gesamtbild des weitgehend konservativen Mischungsverhaltens von DOC im Ästuar.

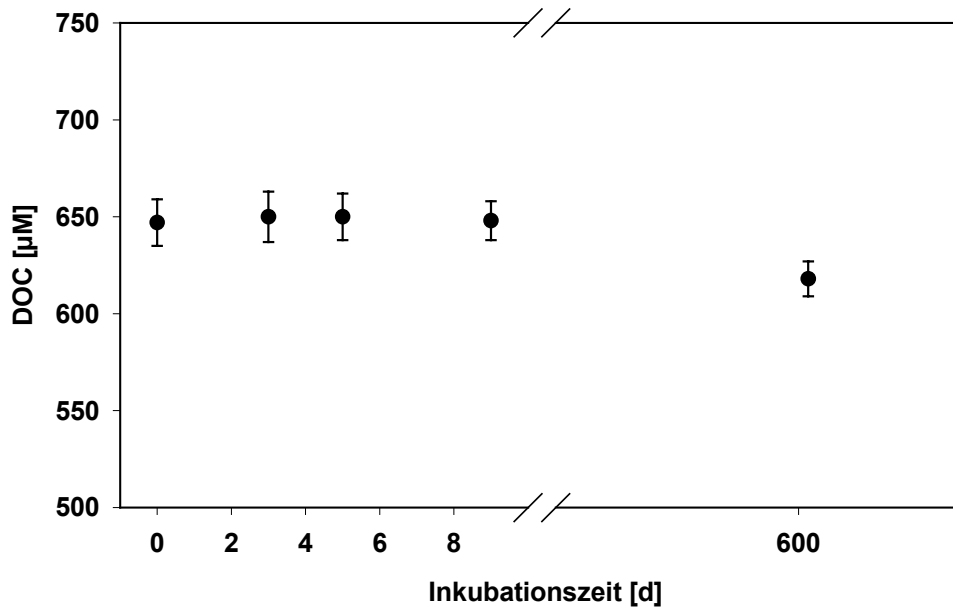
Um die **bakterielle Nutzung** des flusswasserbürtigen DOM abschätzen zu können, wurde ein Abbauersuch durchgeführt (vgl. 4.5). Die Ergebnisse dieses Versuches zeigen, dass nur ein vergleichsweise geringer Anteil des DOM (ca. 30  $\mu\text{M C}$  bzw. 4.5 %) während der 21-monatigen Inkubationsphase bakteriell abgebaut wird (Abb. 5.8). In den ersten 2 Wochen des Experiments ist überhaupt keine DOC-Zehrung erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass in der Probe keine labilen, schnell abbaubaren DOM-Komponenten vorhanden waren. Offenbar besteht das DOM im Mündungsbereich des Yenisei ausschließlich aus refraktärem Material. Labile DOM-Komponenten, die sowohl terrestrische als auch gewässerinterne Quellen (z.B. durch PP in den Stauseen am Oberlauf des Yenisei) haben können, werden möglicherweise bereits bakteriell umgesetzt, bevor diese den Ästuarbereich überhaupt erreichen. Dadurch reichern sich die refraktären Komponenten auf dem Weg



durch das Flusssystem des Yenisei selektiv an, so dass diese im Mündungsbereich klar überwiegen. Ein ähnliches Muster wurde bereits mehrfach in großen Flusssystemen beobachtet. So konnten Hedges et al. (2000) im Oberlauf des Amazonas jüngere und damit auch reaktivere DOM-Komponenten nachweisen, während im Mündungsbereich die refraktären DOM-Bestandteile dominierten. Raymond und Bauer (2001a) beobachteten in ihrer Studie im York-River ebenfalls einen bevorzugten Abbau der jüngeren, labilen DOM-Fraktion durch heterotrophe Bakterien, so dass letztlich nur die refraktären Bestandteile des DOM den Ästuarbereich erreichen konnten.



**Abbildung 5.7:** Aufteilung des TOC in POC und DOC nach Mischung von Yenisei Wasser (0 psu) mit hochsalinen Tiefenwasser aus der Kara See (>33 psu). Die Endmember und jede Mischproportion werden von jeweils einem Datenpaar repräsentiert.



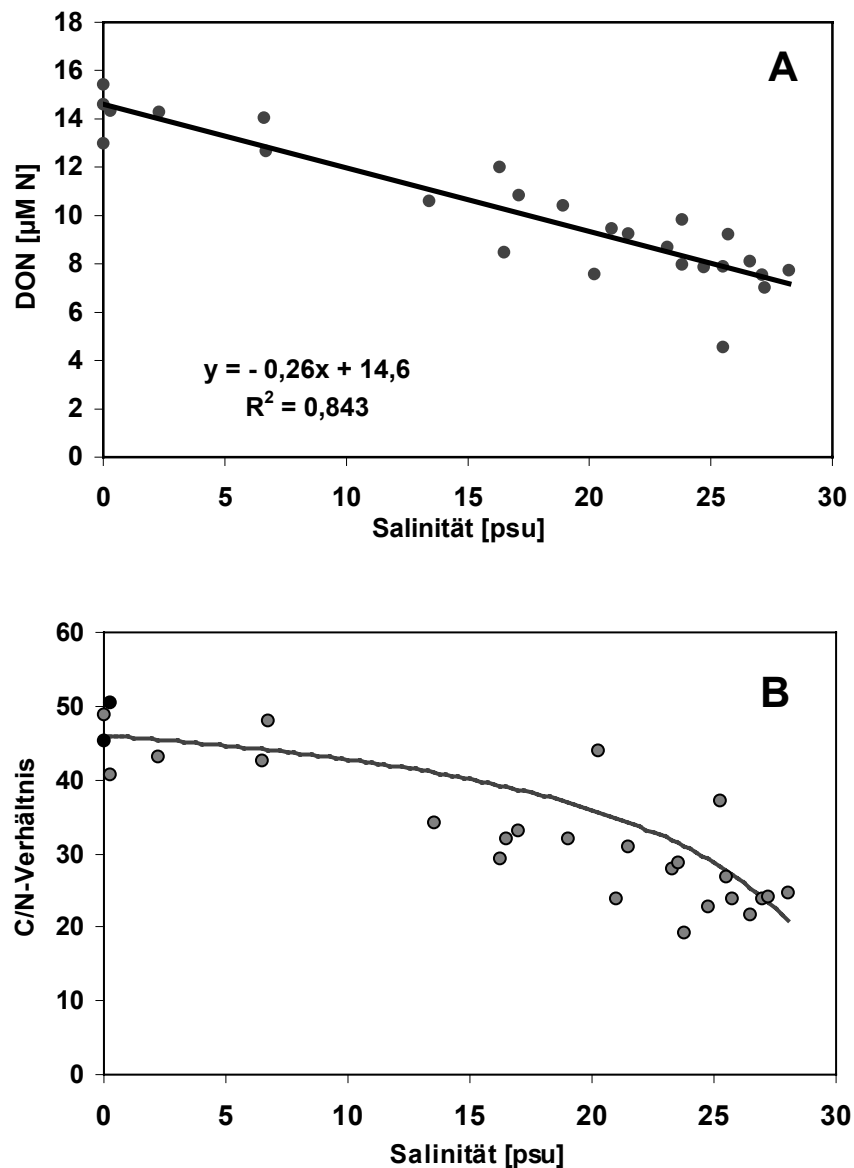
**Abbildung 5.8:** DOC-Konzentrationen in einer Wasserprobe des Yenisei (BP-00-19) während eines Inkubationsexperiments

Meon et al. (2002) versetzten Wasser aus der Kara See in Inkubationsversuchen mit Flusswasser, um so mögliche Auswirkungen auf die bakterielle Produktion zu untersuchen. Die Tatsache, dass das Flusswasser-DOM auch bei ausreichendem Nährstoffangebot die bakterielle Produktion der Kara See Probe nicht zu steigern vermochte, ist ein weiteres Indiz für den refraktären Charakter des terrestrischen DOM.

**Photooxidation** konnte in vielen Studien als wichtiger Senkenprozess für DOM in Ästuaren identifiziert werden (z.B. Mopper et al., 1991; Amon and Benner, 1996b; Mopper and Kieber, 2000). Für Arktische Gewässer sind bisher jedoch noch keine Daten publiziert. Da das Flusswasser von Ob und Yenisei sich weiträumig als relativ dünne Süßwasserlinse über dem Salzwasser der Kara See ausbreitet, unterliegt das DOM im Ästuar verstärkt der Einstrahlung des natürlichen Sonnenlichtes. Dabei sind vor allem aromatische DOM-Komponenten, wie z.B. Huminstoffe anfällig für photochemischen Abbau (Spitzzy und Leenheer, 1991; Kieber et al., 1989; Mopper und Kieber, 2000). Durch Photooxidation können demnach biologisch refraktäre Bestandteile des DOM in bioverfügbare Zwischenprodukte umgewandelt und damit dem DOM-Reservoir entzogen werden.

Zur Quantifizierung des photochemischen Abbaus im Untersuchungsgebiet wurden Inkubationsexperimente mit Flusswasser aus Ob und Yenisei an Bord der Boris Petrov unter natürlichen Strahlungsverhältnissen durchgeführt (Meon und Köhler, 2002). Die dabei zu beobachtende Sauerstoffzehrung in Verbindung mit deutlichen DOC Verlusten innerhalb von nur wenigen Tagen deutet darauf hin, dass im Untersuchungsgebiet prinzipiell ein hohes Potential für photochemischen Abbau vorhanden ist (Meon und Köhler, 2002; B. Meon, pers. Mittlg.). Andererseits muss beachtet werden, dass die Wirkung der Photooxidation aufgrund der geringen Eindringtiefe der natürlichen Strahlung (Burenkov et al., 1995) auf die oberen Zentimeter der Wassersäule beschränkt

bleibt. Bezogen auf den gesamten DOM-Eintrag dürfte der Verlust durch photochemische Prozesse daher vernachlässigbar sein.



**Abbildung 5.9:** Verhalten von DON Konzentrationen (A) und C/N-Verhältnis (B) im Ästuar des Yenisei. Die Linie repräsentiert jeweils konservative Mischung. Datenbasis: Oberflächenproben der BP 00)

Den oben diskutierten Senkenprozessen steht die Primärproduktion als wichtige autochthone DOC-Quelle auf dem Arktischen Schelf gegenüber (Romankevich und Vetrov, 2001). Aktuellen Schätzungen zufolge beträgt die jährliche Primärproduktion der Kara See etwa 20 Tg C (Vinogradov et al., 2001; Romankevich und Vetrov, 2002; Sakshaug, 2003). Damit übersteigt die Primärproduktion die fluviatilen  $C_{\text{org}}$ -Einträge (vgl. 5.1.6) in die Kara See um mehr als das Doppelte. Da frisches, phytoplanktonbürtiges DOM im Vergleich zu terrestrischem DOM wesentlich reicher an Stickstoff ist, sind autochthone DOM-Einträge eher am DON als am DOC erkennbar. Das weitgehend konservative Mischungsverhalten von DON (Abb. 5.9 A) sowie die über den gesamten Salinitätsgradienten

vergleichsweise hohen C/N-Verhältnisse (vgl. 5.1.3; Abb. 5.9 B) sprechen jedoch gegen bedeutende Einträge durch Primärproduktion während der Beprobungsphasen. Auch die relativ geringen Konzentrationen an Chlorophyll- $\alpha$ , die während der Beprobungsphasen gemessen wurden, deuten nicht auf einen signifikanten Beitrag der Primärproduktion zum DOM hin (Köhler et al., 2003).

Amon et al. (2001) konnten anhand von autochthon gebildetem DOM in der Arktis nachweisen, dass dieses Material sehr reaktiv ist. Der scheinbare Widerspruch, dass trotz relativ hoher Gesamtprimärproduktion in der Kara See keine Hinweise auf frisches, durch Phytoplankton gebildetes DOM im Untersuchungsgebiet zu finden sind, lässt sich somit durch den schnellen bakteriellen Abbau des autochthonen DOM erklären.

Stabile Kohlenstoffisotope sind ein zusätzliches, sehr sensitives Hilfsmittel um in Ästuaren mögliche lokale Quellen- und Senkenprozesse aufzudecken (Raymond und Bauer, 2001b). Spitzky et al. (2002) konnten anhand von direkt an der wässrigen Lösung bestimmten  $\text{DO}^{13}\text{C}$ -Werten mit Hilfe eines Mischungsmodells nachweisen, dass sich auch das  $\text{DO}^{13}\text{C}$  konservativ durch die Ästuar von Ob und Yenisei in die Kara See einmischt. Quantitativ signifikante Quellen- oder Senkenprozesse, mit denen eine Verschiebung des Isotopensignals verbunden wäre, können daher in beiden Ästuaren ausgeschlossen werden, wenn man den unwahrscheinlichen, theoretisch jedoch denkbaren Fall ausschließt, dass die an den Quellen- und Senkenprozesse beteiligten Massen und Fraktionierungen einander exakt kompensieren.

Insgesamt sind die Auswirkungen der analysierten Quell- und Senkenprozesse bezogen auf die gesamten DOM-Einträge in die Kara See quantitativ nur von geringer Bedeutung. Somit wird die These, wonach sich das DOM konservativ in das Ästuar einmischt, bekräftigt. Die in den Regressionsplots zu beobachtende Streuung der Daten (Abb. 5.6) ist vermutlich nicht auf Prozesse im Ästuar sondern vielmehr auf kurzfristige Schwankungen im DOC-Gehalt der Flussendmember innerhalb der jeweiligen Beprobungsphasen zurückzuführen (vgl. 5.1.5).

### 5.1.5 Saisonale Variabilität der DOC-Konzentrationen

Über die saisonale DOC-Dynamik in den Flüssen Ob und Yenisei ist bisher sehr wenig bekannt. Der einzige verfügbare Datensatz, der DOC bzw. TOC-Konzentrationen über einen gesamten Jahresgang in einem der großen Sibirischen Flüssen abdeckt, wurde von Cauwet und Sidorov (1996) für die Lena publiziert. Demnach werden die höchsten DOC-Konzentrationen ( $> 900 \mu\text{M}$ ) während des Frühjahrshochwassers erreicht, im Winter liegen die Werte dagegen nur bei etwa  $300 \mu\text{M}$ . Aufgrund eines ähnlichen Abflussregimes sowie einer vergleichbaren Einzugsgebietscharakteristik (vgl. Tab. 3.1), ist der für die Lena beobachtete Jahresgang der DOC-Konzentrationen in ähnlicher Form auch für Ob und Yenisei zu erwarten.

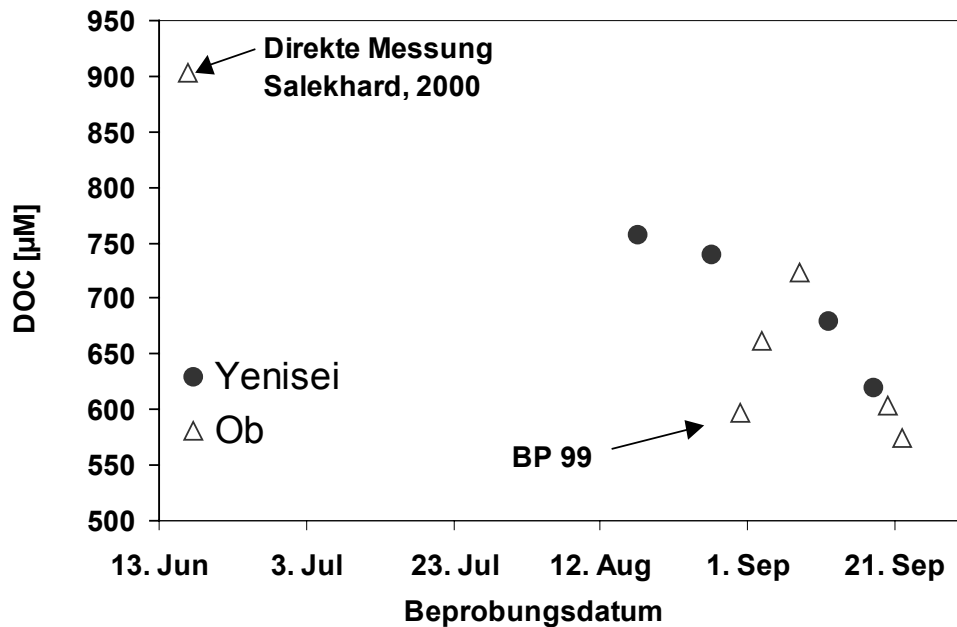
Die geringsten DOC-Konzentrationen in den Sibirischen Flüssen werden demnach im Herbst und Winter erreicht, da der Abfluss zu dieser Zeit vornehmlich von DOC-armen Grundwasser gespeist wird. Während der etwa 8 Monate andauernden Niedrigwasserperiode können organische Abbauprodukte in den oberen Horizonten der Böden akkumulieren. Mit dem Einsetzen der Schneeschmelze werden diese  $C_{\text{org}}$ -Vorräte dann ausgewaschen, so dass während der Hochwasserphase deutlich höhere DOC-Konzentrationen erreicht werden (Cauwet und Sidorov, 1996; Cauwet, 2002). Bei einer länger andauernden hohen Wasserführung ist der Vorrat an löslichen organischen Substanzen in den Böden jedoch meist schnell erschöpft, so dass schon bald ein Verdünnungseffekt mit rückläufigen DOC-Konzentrationen einsetzt. Somit kommt es bei gleicher Wasserführung während des ansteigenden Astes einer Hochwasserwelle i.d.R. zu deutlich höheren DOC-Konzentrationen als während des abfallenden Astes. Demnach kann als Jahresmaximum im Ob ein Wert erwartet werden, der noch deutlich über der im Juni 2000 gemessenen Konzentration von  $939 \mu\text{M}$  C Wert liegt, da diese Messung bereits den abfallenden Ast der Hochwasserwelle repräsentiert.

#### *Konstruierter Jahresgang*

Zum besseren Verständnis der saisonalen Dynamik der DOC-Konzentrationen in Ob und Yenisei wurden für beide Flussendmember sowohl die gemessenen als auch die aus den Regressionsgeraden (Abb. 5.6) resultierenden theoretisch berechneten Werte der Endmember in Abhängigkeit vom Beprobungsdatum aufgetragen (Abb. 5.10). Die „theoretischen Endmember“ wurden dabei als Schnittpunkt der linearen Regressionsgerade mit der Ordinate ( $0 \text{ psu}$ ) definiert (Abb. 5.6). Im Gegensatz zu punktuellen Messungen basieren die theoretischen Werte der Endmember auf einer Vielzahl von Einzelmessungen. Sie geben somit die mittleren Verhältnisse während des jeweiligen Beprobungszeitraumes wieder und sind daher gegenüber Einzelmessungen als repräsentativer anzusehen.

In beiden Flüssen sind während des Sommers, der aus hydrologischer Sicht den abfallenden Ast der Hochwasserwelle repräsentiert, eindeutig rückläufige DOC-Konzentrationen zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass das für die Lena typische Schema, wonach Abfluss und DOC-Konzentrationen hoch korreliert sind, grundsätzlich auch für Ob und Yenisei gültig ist. Die vergleichsweise geringe

Konzentration des Ob Endmembers im Jahr 1999 lässt sich auf die besondere hydrologische Situation in diesem Jahr zurückführen. Nach einer ungewöhnlich hohen, lang andauernden Hochwasserwelle (Abb. 3.5) sind die DOM-Vorräte der Böden zur Beprobungszeit wahrscheinlich schon teilweise ausgewaschen, so dass infolge eines Verdünnungseffektes in diesem Jahr geringe Werte auftraten.

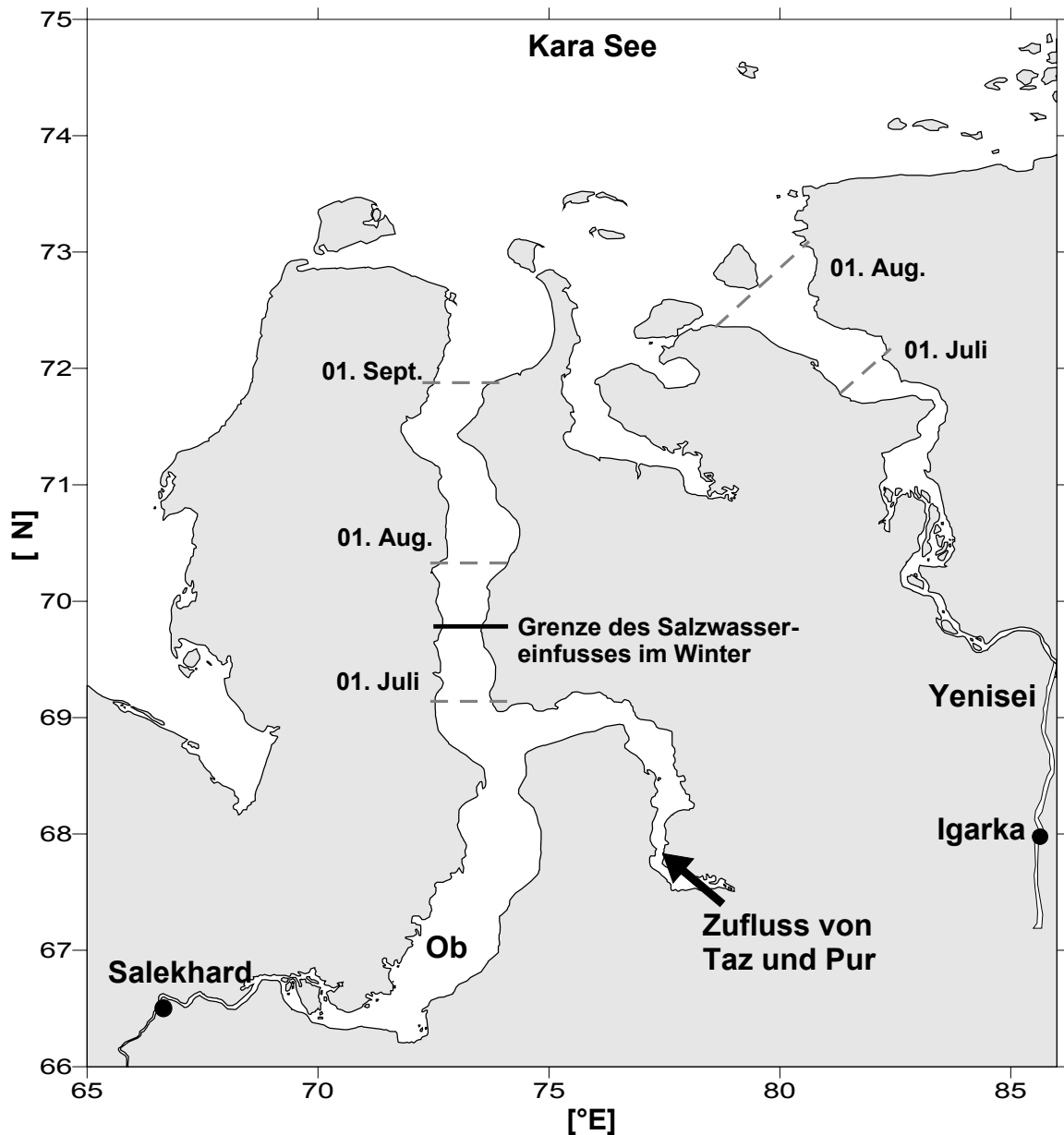


**Abbildung 5.10:** DOC-Konzentrationen der Flussendmember in Abhängigkeit des Beprobungsdatums. Die theoretischen Endmember wurden anhand der Regressionen in Abbildung 5.6 bestimmt. Diese Werte wurden dem Datum, an dem die niedrigste Salinität gemessen wurde zugeordnet. Der Datensatz für den Ob im Jahr 2000 wurde unterteilt in eine frühe und eine späte Beprobungsphase.

#### *Einfluss der Ästuar auf die saisonale DOC Verteilung*

Um die Wechselwirkungen zwischen Hydrologie und DOC-Dynamik im Untersuchungsgebiet verstehen zu können, müssen die im Ästuar gemessenen DOC-Konzentrationen und die an den Stationen Salekhard bzw. Igarka (vgl. Abb. 4.1) aufgezeichneten Abflussdaten sinnvoll miteinander verknüpft werden. Dabei muss vor allem die unterschiedliche Morphologie der Ästuar von Ob und Yenisei berücksichtigt werden. Aufgrund des breiteren Flussbettes ist die Fließgeschwindigkeit im Ästuar des Ob (Obbusen) wesentlich langsamer als im schmaleren Delta des Yenisei (Lein et al., 1996). Demzufolge wirkt sich der Einfluss der Hochwasserwelle im Yenisei deutlich früher auf die DOC-Konzentrationen in der offenen Kara See aus, als dies für den Ob der Fall ist. Modellrechnungen ergaben, dass ein Wasserpaket während der Hochwasserphase durchschnittlich mehr als 3 Monate benötigt, um den Obbusen zu passieren (I. Harms, pers. Mttlg.; Abb. 5.11). Bedingt durch diesen "Verzögerungseffekt", müssten die jeweils im September nahe 72°N gewonnenen Proben in etwa der Wassermasse entsprechen, die Anfang Juni nahe Salekhard als Hochwasserwelle beobachtet werden konnte. Dennoch ergaben sowohl die aus den Regressionen ermittelten theoretischen Endmember als auch die direkten Messungen im 0 psu Bereich des Ob deutlich niedrigere DOC-Werte als die direkte Messung bei Salekhard im Juni 2000 (Abb. 5.10).

Ein möglicher Verdünnungseffekt durch den Zufluss von Taz und Pur kann weitgehend ausgeschlossen werden, da beide Flüsse zusammen nur etwa 15% zum gesamten Süßwassereintrag in den Obbusen beitragen (Pavlov and Pfirmann, 1995). Außerdem konnte zumindest für den Pur nachgewiesen werden, dass sich die TOC-Konzentrationen nur unwesentlich von denen des Ob unterscheiden (Gordeev, 1996).



**Abbildung 5.11:** Zeitlicher Verlauf der sommerlichen Hochwasserwelle in den Ästuaren von Ob und Yenisei. Die Daten beruhen auf Modellsimulationen von I.Harms.

Stattdessen könnten die vergleichsweise niedrigen DOC-Konzentrationen im Ob darauf zurückzuführen sein, dass das riesige Reservoir des Obbusens in der Lage ist, saisonale Abfluss- und Konzentrationsschwankungen des einfließenden Ob zu puffern: Während der Niedrigwasserperiode dringt das Salzwasser bis etwa 70°N in den Ob ein (Vasiliev, 1974; Mikhailov, 1997). Somit ist der südliche Teil des Obbusens mit einem Volumen von über 100 km<sup>3</sup> auch im Winter mit Süßwasser, das

zu dieser Jahreszeit von Basisabfluss mit geringen DOC-Konzentrationen dominiert wird, gefüllt. Das DOC-reiche Wasser der folgenden Frühjahrsflut mischt sich mit diesem Wasser, so dass im Bereich des nördlichen Obbusens, wo die spätsommerlichen Beprobungen erfolgten die relativ geringen DOC-Konzentrationen dieser Mischung beobachtet wurden.

Im Gegensatz zum Ob erreicht im Yenisei die vermeintlich DOC-reiche Wassermasse, die aus hydrologischer Sicht dem Abflussmaximum zugeordnet werden kann, bereits Mitte August die offene Kara See (Abb. 5.11). Demzufolge wurde während der Expeditionen im Ästuar des Yenisei (jeweils August/September) eine Wassermasse beprobt, die bereits dem abfallenden Ast der Hochwasserwelle zuzuordnen ist. Dennoch waren die im Ästuar des Yenisei gemessenen DOC-Konzentrationen während aller Beprobungsphasen tendenziell höher als die der im Ästuar des Ob entnommenen Proben (vgl. Abb. 5.1; 5.10), obwohl letztere, bei Berücksichtigung der Translationszeiten, zeitlich näher an dem Abflussmaximum liegen.

#### *Vergleich der großen Sibirischen Flüsse*

Ludwig et al. (1996) entwickelten empirische Beziehungen zwischen  $C_{\text{org}}$ -Flüssen und verschiedenen Faktoren die das Einzugsgebiet der Flüsse charakterisieren (vgl. Tab 3.1). Nach diesem Modell wären für den Ob aufgrund der flacheren Morphologie und des deutlich höheren  $C_{\text{org}}$ -Gehalts der Böden höhere DOC-Konzentrationen zu erwarten als etwa für den Yenisei oder die Lena. Für die Lena werden für den Sommer durchschnittliche DOC Konzentrationen um 600  $\mu\text{M}$ , mit Werten bis zu 900  $\mu\text{M}$  während des Frühjahrshochwassers angegeben (Cauwet and Sidorov, 1993; Lara et al. 1998; Kattner et al., 1999). Diese Größenordnung stimmt sehr gut mit den hier für den Ob beobachteten Werten überein (etwa 600  $\mu\text{M}$  im Obbusen; bis zu 930  $\mu\text{M}$  während des Hochwassers bei Salekhard). Die Konzentrationen der Yenisei Endmember (600-740  $\mu\text{M}$ ) liegen tendenziell etwas höher, stimmen aber gut mit dem von Lobbes et al. (2000) für den Sommer angegebenen Wert (740  $\mu\text{M}$ ) überein. Die immensen Kohlenstoffvorräte und das geringere Gefälle im Einzugsgebiet des Ob scheinen sich also nicht in höheren DOC-Konzentrationen widerzuspiegeln.

Eine genaue Analyse der saisonalen DOC-Dynamik lässt sich aufgrund der auf die Sommermonate beschränkten Messdaten jedoch ebenso wenig durchführen, wie ein detaillierter Vergleich der großen Flüsse untereinander. Aufgrund der in Lena und Yenisei stärker ausgeprägten Variabilität des Abflusses, sind hier im Jahresverlauf auch höhere Konzentrationsschwankungen zu erwarten, so dass das für die Lena beschriebene Konzentrationsmuster nur bedingt auf den Ob übertragbar ist. Denkbar ist beispielsweise, dass die hohen Kohlenstoffvorräte im Einzugsgebiet des Ob auch im Winter unter Basisabflussbedingungen zu erhöhten DOC-Konzentrationen führen, so dass der Ob im Vergleich zu Yenisei oder Lena vor allem in der Niedrigwasserperiode höhere DOC-Gehalte aufweist.



### 5.1.6 Abschätzung des TOC-Eintrags in die Kara See

Bisherige Veröffentlichungen, die Abschätzungen für den TOC-Export von Ob und Yenisei beinhalten, basieren zumeist auf dem mittleren Jahresabfluss und einer einzigen punktuellen Messung der TOC-Konzentration (z.B. Romankevich und Artemyev, 1985; Telang et al., 1991; Gordeev, et al., 1996; Gordeev und Tsirkunov, 1998). Die TOC-Konzentrationen wurden dabei zumeist im Spätsommer, wenn in den eisfreien Ästuaren der Flüsse eine Beprobung möglich ist, bestimmt. Bei dieser Vorgehensweise wird die starke saisonale Variabilität der  $C_{org}$ -Konzentration jedoch völlig ignoriert. Daten für die Lena (Cauwet and Sidorov, 1996) zeigen, dass die  $C_{org}$ -Konzentrationen arktischer Flüsse stark abflussabhängig sind und somit einer hohen saisonalen Variabilität unterliegen. Aussagekräftige  $C_{org}$ -Exportabschätzungen sind daher nur möglich, wenn die zeitliche Auflösung der  $C_{org}$ -Konzentrationen den Jahresgang der Abflussganglinien angemessen widerspiegelt.

Um der starken saisonalen Variabilität der DOC-Konzentrationen gerecht zu werden, wurde im Rahmen der bestehenden Möglichkeiten eine Abschätzung für den jährlichen Konzentrationsgang der TOC-Konzentrationen abgeleitet (vgl. 5.1.5). Anhand dieser Konzentrationen und der entsprechenden Abflussdaten für jede der betrachteten Zeitspannen wurde der jeweilige  $C_{org}$ -Austrag bestimmt (Tab. 5.3). Die dabei zu Grunde gelegten Abflussdaten basieren auf den monatlichen Mittelwerten des Zeitraums 1980-2000. Da saisonal aufgelöste Jahresgänge von DOC-Konzentrationen in Ob und Yenisei bisher nicht vorliegen und im Rahmen dieser Arbeit nur der Sommer, also der abfallende Ast der Hochwasserwelle, beprobt werden konnte (vgl. Abb. 5.10), musste anhand von eigenen Messungen und Literaturangaben aus anderen arktischen Flüssen ein wahrscheinlicher Jahresgang der Konzentrationen abgeleitet werden. Dabei wurden fehlende Werte für den Ob im Zeitraum Juni bis August interpoliert. Sowohl für den Winter als auch für die Phase der ansteigenden Hochwasserwelle wurden die Konzentrationen geschätzt. Diese Schätzungen basieren auf einem typischen Konzentrationsregime, das in vergleichbaren Sibirischen Flüssen wie etwa in der Lena oder der North Dvina beobachtet werden konnte (Artemyev and Romankevich, 1988; Cauwet and Sidorov, 1996). Aus den zeitlich aufgelösten Konzentrationsdaten (Tab. 5.3) ergeben sich bei entsprechender Gewichtung der monatlichen Abflussdaten mittlere jährliche DOC-Konzentrationen von  $681 \mu\text{M}$  für den Yenisei und  $640 \mu\text{M}$  für den Ob. Da die meisten der bisher vorliegenden Studien Kohlenstoffflüsse auf Basis des gesamten gelösten Kohlenstoffs (TOC) angeben, wurde aus den ermittelten DOC-Flüssen in Tabelle 5.3 im Hinblick auf eine besserer Vergleichbarkeit mit diesen Studien unter Hinzuziehung des POC der TOC-Export berechnet.

Nach diesen Schätzungen beläuft sich der jährliche TOC-Export im Ob auf  $3.43 \cdot 10^{12} \text{ g a}^{-1}$  und im Yenisei auf  $5.03 \cdot 10^{12} \text{ g a}^{-1}$  (Tab. 5.1). Der für den Yenisei geschätzte TOC-Export entspricht dabei exakt der Schätzung von Lobbes et al. (2000;  $5.03 \cdot 10^{12} \text{ g a}^{-1}$ ), andere Schätzungen wie z.B. Gordeev et al. (1996;  $4.59 \cdot 10^{12} \text{ g a}^{-1}$ ) oder Telang et al. (1991;  $4.13 \cdot 10^{12} \text{ g a}^{-1}$ ) lieferten dagegen niedrigere Werte. Für den Ob

liegen die bisher zitierten TOC-Flüsse zwischen  $3.05 \cdot 10^{12} \text{ g a}^{-1}$  (Gordeev et al., 1996) und  $3.69 \cdot 10^{12} \text{ g a}^{-1}$  (Romankevich and Artemyev, 1985).

**Tabelle 5.3:** Abschätzungen für den TOC-Export von Ob und Yenisei (bezogen auf die Stationen Salekhard und Igarka)

<b>Ob</b>	<b>Abfluss<sup>i</sup></b> [km <sup>3</sup> ]	<b>DOC</b> [mgL <sup>-1</sup> ]	<b>DOC-Export</b> [10 <sup>6</sup> t]
Nov.-Apr.	82,8	3,6 <sup>a</sup>	0,30
Mai	39,5	9,0 <sup>b</sup>	0,36
Juni	90,4	10,8 <sup>c</sup>	0,98
Juli	79,6	9,0 <sup>e</sup>	0,72
Aug	53,5	7,7 <sup>f</sup>	0,41
Sep	32,4	6,5 <sup>f</sup>	0,21
Okt	27,9	5 <sup>b</sup>	0,14
<b>jährlich</b>	<b>406</b>	<b>DOC</b>	<b>3,12 10<sup>6</sup>t</b>
		<b>POC<sup>g</sup></b>	<b>0,31 10<sup>6</sup>t</b>
		<b>TOC</b>	<b>3,43 10<sup>6</sup>t</b>
<b>Yenisei</b>	<b>Abfluss<sup>i</sup></b> [km <sup>3</sup> ]	<b>DOC</b> [mgL <sup>-1</sup> ]	<b>DOC-Export</b> [10 <sup>6</sup> t]
Nov.-Apr.	132,5	3,6 <sup>a</sup>	0,48
Mai	77,4	8,5 <sup>b</sup>	0,66
Juni	201,8	10,8 <sup>d</sup>	2,18
Juli	64,3	9,6 <sup>d</sup>	0,62
Aug	41,9	9 <sup>d</sup>	0,38
Sep	41,3	8,3 <sup>c</sup>	0,34
Okt	34,9	5,7 <sup>b</sup>	0,20
<b>jährlich</b>	<b>594</b>	<b>DOC</b>	<b>4,86 10<sup>6</sup>t</b>
		<b>POC<sup>h</sup></b>	<b>0,17 10<sup>6</sup>t</b>
		<b>TOC</b>	<b>5,03 10<sup>6</sup>t</b>

<sup>a</sup> übernommen von Cauwet and Sidorov (1996)

<sup>b</sup> geschätzt, auf Basis der Daten von Cauwet and Sidorov (1996)

<sup>c</sup> eigene Messung

<sup>d</sup> geschätzt, basierend auf Ob Daten und Theoretischer EM Konzentrationen

<sup>e</sup> interpoliert

<sup>f</sup> geschätzt, basierend auf theoretischer EM Konzentrationen

<sup>g</sup> POC-Austrag berechnet nach POC/DOC Verhältnis aus Nestorova (1960)

<sup>h</sup> POC-Austrag nach Lobbes et al. (2000)

<sup>i</sup> Abflussdaten basieren auf monatlichen Mittelwerten der Stationen Salekhard (Ob) und Igarka (Yenisei) in der Periode 1980-1999.

### *Evaluation der TOC-Exportschätzungen*

Angesichts der einheitlichen Datenbasis der Abflussdaten (Roshydromet) ist davon auszugehen, dass die unterschiedlichen Schätzungen der  $C_{\text{org}}$ -Exporte vor allem auf Unsicherheiten in Bezug auf die  $C_{\text{org}}$ -Konzentration zurückzuführen sind. Mehrere Veröffentlichungen, die Daten zum TOC-Export angeben (Telang, 1991; Gordeev et al., 1996; Ludwig and Probst, 1996) zitieren  $C_{\text{org}}$ -Daten von Romankevich and Artemyev (1985). Diese basieren wiederum auf TOC-Messwerten von Nestorova (1960) and Maltseva

(1980). Letztlich beruht also eine Vielzahl unterschiedlicher Veröffentlichungen auf denselben punktuellen Konzentrationsmessungen. Unterschiedliche Schätzungen der  $C_{\text{org}}$ -Exporte dieser Studien ergeben sich dadurch, dass einige Studien sich auf die Abflussstationen Salekhard und Igarka beziehen (z.B. Lobbes et al., 2000) während in anderen Studien Kohlenstoffflüsse für das gesamte Einzugsgebiet durch Extrapolationen angegeben wurden (z.B. Gordeev et al., 1996). Ein weiteres Problem ergibt sich daraus, dass TOC-Konzentration und Abfluss häufig nicht an der gleichen Position gemessen werden. Einige Publikationen (Lobbes et al., 2000; Köhler et al., 2003; im Yenisei) bestimmen  $C_{\text{org}}$ -Exporte durch Multiplikationen der Konzentrationen die im Ästuar gemessen wurden mit Abflussdaten, die mehrere Hundert Kilometer weiter südlich beobachtet wurden. In anderen Veröffentlichungen (Gordeev und Tsirkunov, 1998; Köhler et al., 2003; im Ob) wurden dagegen die  $C_{\text{org}}$ -Konzentrationen direkt an der Pegelstation bestimmt. Ein weiterer potentieller Fehler resultiert daraus, dass häufig einzelne, meist oberflächennahe, Punktmessungen auf einen gesamten Flussquerschnitt übertragen werden. Die im Rahmen dieser Arbeit beprobten Flussquerschnitte in Ob und Yenisei (vgl. 5.1.1.2) deuten jedoch darauf hin, dass dieser Fehler relativ gering ist.

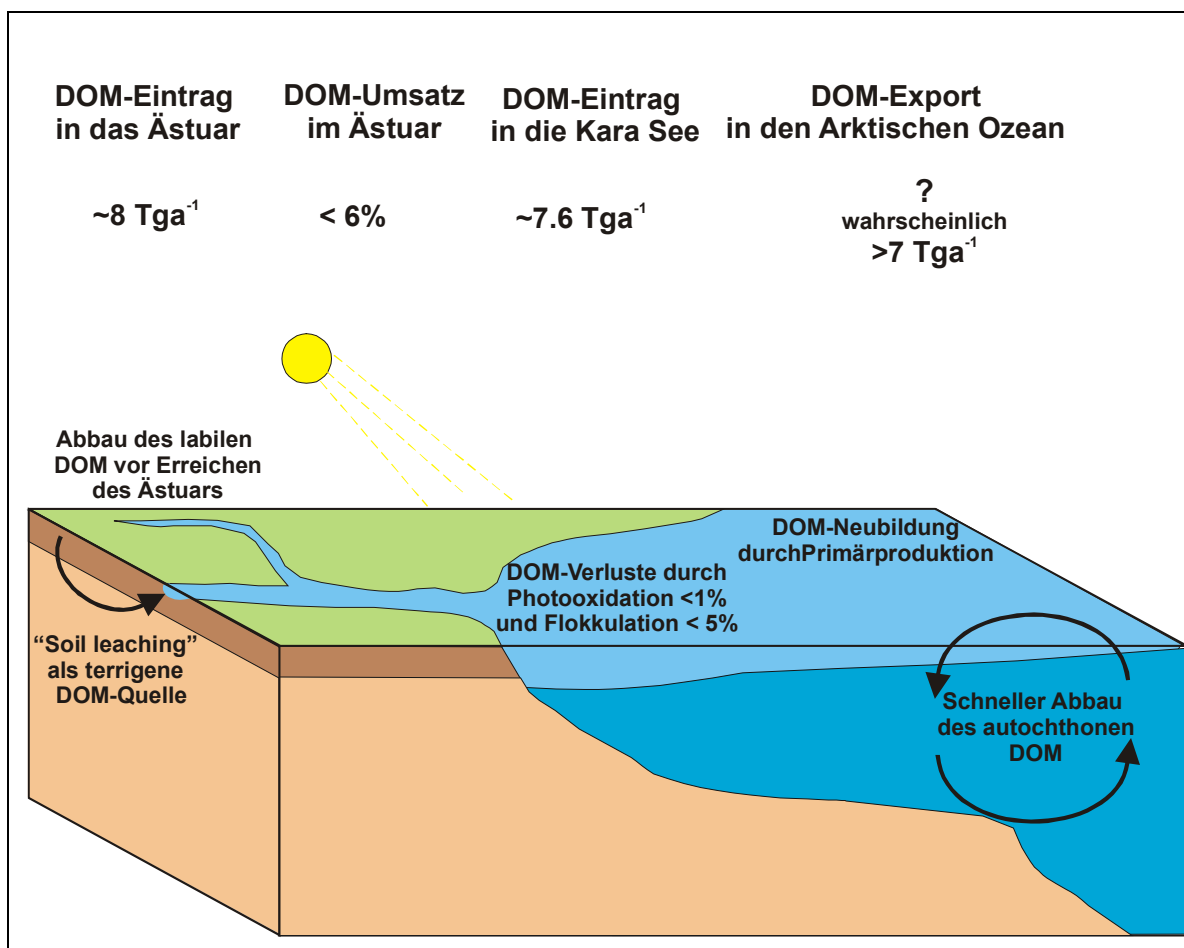
Auch methodische Unsicherheiten in Bezug auf die  $C_{\text{org}}$ -Konzentrationen erschweren den Vergleich der verschiedenen Veröffentlichungen. Vor allem in älteren Studien wurden die TOC-Konzentrationen vielfach noch direkt an den unfiltrierten Proben mit nasschemischen Verfahren bestimmt (z.B. Romankevich and Artemyev, 1985), demgegenüber wurden in rezenten Studien (z.B. Lobbes et al., 2000; Köhler et al., 2003) POC und DOC unabhängig voneinander bestimmt, wobei die DOC-Bestimmung über katalytische Hochtemperaturverbrennung erfolgte. Angesichts dieser vielen Unsicherheiten ist es überraschend, dass die bisher veröffentlichten Daten relativ gut mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Schätzungen für den TOC-Export in Ob und Yenisei übereinstimmen.

### 5.1.7 Implikationen für den $C_{\text{org}}$ -Haushalt der Arktis

In Abbildung 5.12 sind die wichtigsten Prozesse im Hinblick auf die  $C_{\text{org}}$ -Dynamik im Einzugsgebiet der Kara See noch einmal zusammenfassend dargestellt. Wesentliche Quelle für das DOM, das über die Flüsse Ob und Yenisei in die Kara See gelangt sind die Böden im Einzugsgebiet beider Flüsse. Die labilen DOM-Komponenten werden dabei bereits überwiegend innerhalb des Einzugsgebietes umgesetzt, so dass diese Bestandteile den Ästuarbereich zumeist nicht erreichen. Ein geringer Teil des terrigenen DOM wird im Ästuar durch die Sonneneinstrahlung in bioverfügbare Zwischenprodukte umgewandelt und kann so dem DOM-Pool entzogen werden. Beim Zusammentreffen von Fluss- und Seewasser treten im Ästuar starke physikochemische Gradienten auf, die sich auch auf die Beschaffenheit des DOM auswirken. Übergänge von DOM-Bestandteilen in die partikuläre Phase durch Flokkulation finden dabei jedoch nur in geringem Ausmaß statt. Das durch Primärproduktion gebildete DOM ist überwiegend labil und wird demzufolge auch schnell wieder mineralisiert, so dass das DOM in der Kara See vor allem von

refraktärem DOM terrigener Herkunft dominiert wird. Aufgrund seiner raschen biologischen Umsetzung trägt das autochthon in der Kara See gebildete DOM nur unwesentlich zum Export in den Arktischen Ozean bei.

Da in beiden Ästuaren keine wesentlichen Quell- und Senkenprozesse wirksam sind, wird die DOC-Verteilung in der Kara See im wesentlichen von den fluviatilen Einträgen bestimmt, d.h. Abfluss und DOC-Konzentration der Flussendmember steuern den  $C_{org}$ -Eintrag in die Kara See. Aufgrund der ausgeprägten saisonalen Variabilität dieser beiden Parameter unterliegt auch der DOC-Eintrag in die Kara See einer hohen zeitlichen Dynamik. Da im Rahmen dieser Arbeit kein kompletter Jahresgang beprobt werden konnte, sind die hier auf jährlicher Basis angegebenen  $C_{org}$ -Exporte für Ob und Yenisei mit hohen Unsicherheiten behaftet. Mangels eigener Daten für den winterlichen Basisabfluss und den ansteigenden Ast der Hochwasserwelle im Mai musste bei den in Tabelle 5.3. angegebenen Werten zum Teil auf Messwerte anderer Flusseinzugsgebiete zurückgegriffen werden, ohne dass deren Übertragbarkeit überprüft werden konnte.



**Abbildung 5.12:** Zusammenfassende Übersicht der wichtigsten Prozesse, die den  $C_{org}$ -Eintrag in die Kara See steuern.

Um jedoch in Zukunft anthropogen bedingte Auswirkungen auf den Arktischen Kohlenstoffkreislauf überhaupt erkennen zu können, ist eine zuverlässige Erfassung der Kohlenstoffflüsse unter den aktuellen Bedingungen unbedingt erforderlich (Holmes, et al., 2000). Bereits jetzt deuten verschiedene Studien darauf hin, dass die  $C_{org}$ -Frachten in den großen Sibirischen Flüssen anthropogenen Veränderungen unterworfen sind. Maltseva et al. (1980) sowie Romankevich und Artemyev (1985) berichten infolge einer veränderten Landnutzung im Einzugsgebiet von Ob und Yenisei von rückläufigen  $C_{org}$ -Flüssen innerhalb der letzten Jahrzehnte. Auch die wasserbaulichen Eingriffe, allen voran die verschiedenen Flussaufstauungen im Yenisei haben in der Vergangenheit das Abflussregime und damit auch die  $C_{org}$ -Exporte nachhaltig verändert (Shiklomanov et al., 2000). In jüngster Zeit werden zunehmend auch klimatisch bedingte Veränderungen auf den Bodenwasserhaushalt im Einzugsgebiet der Kara See diskutiert (z.B. Savelieva und Semiletov, 2001). Eine Rückbildung des Permafrostbodens, wie sie u.a. von Vörösmarty et al. (2001) für das Einzugsgebiet des Yenisei diskutiert wird, hätte wahrscheinlich auch weitreichende Folgen auf die  $C_{org}$ -Austräge (vgl. Freeman et al., 2001). Solange jedoch Daten zum  $C_{org}$ -Export so bedeutender Flüsse wie Ob und Yenisei nur unvollständig erfasst werden, kann deren Einfluss auf das marine Ökosystem im Zuge eines globalen Wandels nicht befriedigend abgeschätzt werden. Eine biogeochemische Modellierung des Arktischen Systems erfordert u.a. genaue Daten zu Kohlenstoffflüssen - nur so können numerische Modelle im Hinblick auf mögliche anthropogen bedingte Veränderungen in Zukunft sinnvoll eingesetzt werden. Eine saisonal aufgelöste Bestimmung der  $C_{org}$ -Konzentrationen in den wichtigsten Sibirischen Flüssen ist hierfür eine unabdingbare Voraussetzung. Ein verlässlicher Datensatz für den  $C_{org}$ -Export von Ob und Yenisei würde es ermöglichen, großflächig mögliche klimabedingte Auswirkungen, wie etwa Veränderungen im Bodenwasserhaushalt oder der Vegetation, innerhalb großer Arktischer Ökosysteme zuverlässig beurteilen zu können (Dittmar und Kattner, 2003).

Da sich die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit auf die zentrale und südliche Kara See beschränken, bleiben die Prozesse am Schelfrand weitgehend unberücksichtigt, d.h. die Frage nach dem weiteren Verbleib des DOM konnte nicht geklärt werden. Im Hinblick auf die globalen Kohlenstoffflüsse ist das Schicksal des aus den sibirischen Böden stammenden DOM jedoch von großer Bedeutung. Der Arktische Ozean ist eine wichtige Region, in der sich Tiefenwasser bildet, d.h. von hier aus wird das terrigene DOM aus der Kara See in die Tiefsee abgeführt, so dass es auch in niedere Breiten des Atlantiks gelangen kann. Erste Studien, die sich mit dem weiteren Verbleib des DOM aus den Sibirischen Flüssen befassen, deuten darauf hin, dass ein großer Teil des organischen Kohlenstoffs aus den Einzugsgebieten von Ob und Yenisei über den Ostgrönlandstrom bis in den Nordatlantik gelangt (Amon et al., 2003).

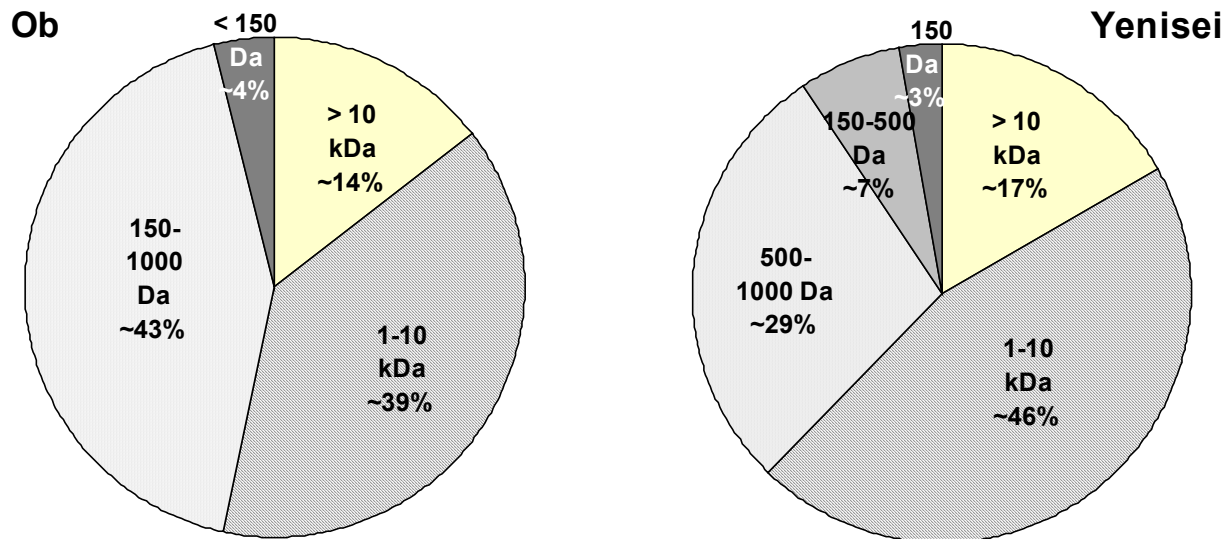
## 5.2 Charakterisierung von DOM-Untereinheiten

### 5.2.1 Molekulargewichtsverteilung von DOM

#### *Molekulargewichtsverteilung im Flusswasser*

Im globalen Mittel ist etwa ein Drittel des gesamten organischen Kohlenstoffs im Flusswasser größer als  $0,45 \mu\text{m}$  und demnach der POC-Fraktion zuzurechnen (Meybeck, 1982). Mit Ausnahme des Mackenzie liegt dieser Anteil in den großen Arktischen Flüssen jedoch deutlich niedriger (Opsahl et al., 1999; Lobbes et al., 2000). Auch in Ob ( $\sim 10\%$ ) und Yenisei ( $\sim 5\%$ ) sind die mittleren POC Anteile am TOC vergleichsweise gering (Nesterova, 1960; Lobbes et al., 2000).

Der Anteil des VHMW DOM (very high molecular weight;  $> 10 \text{ kDa}$ ) ist mit 14 (Ob) bzw. 17% (Yenisei) in beiden Flüssen ebenfalls niedrig (Abb. 5.13). Im Mackenzie liegt der relative Anteil dieser Fraktion ( $> 10 \text{ kDa}$ ) mit etwa 25 % beispielsweise deutlich höher (Whitehouse et al., 1989). Ob und Yenisei weisen mit 47 bzw. 39% noch relativ hohe Anteile an niedermolekularen DOM ( $< 1 \text{ kDa}$ ) auf. Ein Zehntel des gesamten DOM im Yenisei fällt dabei in die Molekulargewichtsklasse  $< 500 \text{ Da}$ . DOC Moleküle  $< 150 \text{ Da}$  tragen in beiden Flüssen mit 3 bzw. 4% dagegen nur noch unwesentlich zum gesamten DOM-Pool bei.



**Abbildung 5.13:** Aufteilung des DOC in Ob (BP-01-72; 0.0 psu) und Yenisei (BP-01-08; 0.0 psu) nach Molekulargewichtsklassen

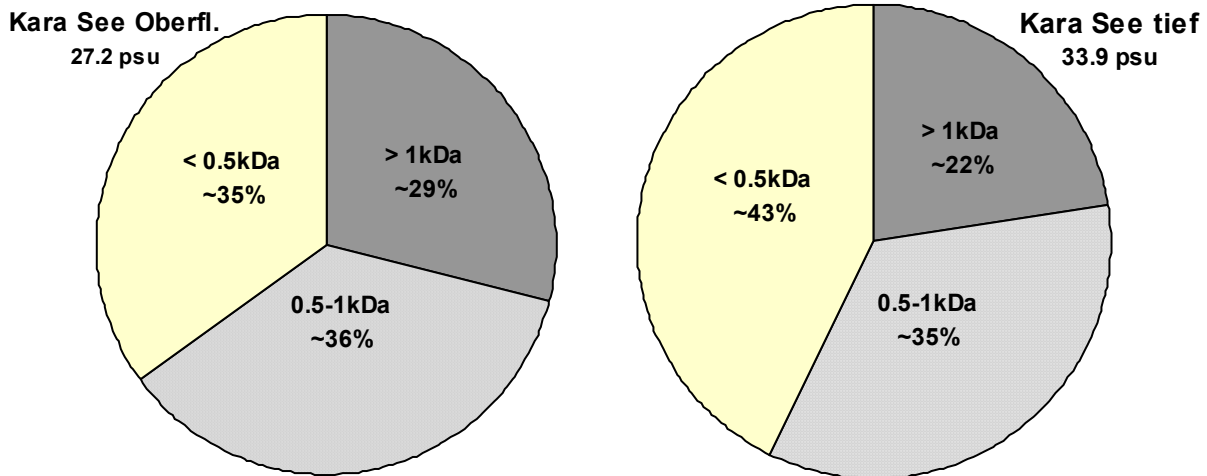
Generell ist der Anteil des HMW DOM ( $> 1 \text{ kDa}$ ) im Yenisei (63%) höher als im Ob (53%). Eine mögliche Erklärung hierfür liegt in der unterschiedlichen Charakteristik beider Flusseinzugsgebiete. Durch das geringe Gefälle und die spezielle Morphologie des Ästuars (vgl. 5.1.5) kommt es im Ob zu extrem langen Transferzeiten des DOM von den terrestrischen Quellen bis in den Ästuar, wo die Beprobung erfolgte. Somit werden im Ob diagenetische Prozesse, die zu einer Verkleinerung des HMW DOM führen begünstigt. Im Yenisei ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt, dennoch ist auch hier der

Anteil des HMW DOM im Vergleich zu kleineren Flüssen eher gering. Das Inkubationsexperiment mit DOM aus dem Yenisei (vgl. Abb. 5.8) macht deutlich, dass die bioverfügbaren Bestandteile bereits vor Erreichen des Ästuars selektiv entfernt wurden. Da das HMW DOM bevorzugt abgebaut wird, verschiebt sich mit einer voranschreitenden Diagenese auch die Molekulargewichtsverteilung des DOM in Richtung der niedermolekularen Bestandteile. Derartige diagenetische Prozesse können in kleinen Einzugsgebieten weniger intensiv ablaufen, so dass sich generell eine Abhängigkeit der mittleren Molekulargewichtsverteilung des DOC von der Einzugsgebietsgröße ergibt (z.B. Egeberg und Christy, 1999; Gjessing et al., 1999). In kleineren Flüssen, insbesondere jedoch in Seen und Sümpfen kann der Anteil des hochmolekularen DOM (>1 kDa) daher bis zu 95% betragen (Tacacs und Alberts, 2001; Alberts et al, 2002).

Amon und Spitzzy (1999) beobachteten ebenfalls höhere Anteile von hochmolekularen DOM (>1kDa) im Ästuar des Yenisei gegenüber dem Ob, allerdings war der HMW Anteil am DOC in dieser Studie (Beprobung September 1997) in beiden Flüssen (Ob bis zu 57%; Yenisei bis zu 72%) höher als während der Beprobung 2001. Neben einer natürlichen Variabilität der Molekulargewichtsverteilung können diese Differenzen auch methodisch bedingt sein. Buesseler et al. (1996) weisen darauf hin, dass Membranen verschiedener Hersteller trotz identischer nomineller Trenngrenze bei der Isolierung von natürlichen DOM z.T. deutlich voneinander abweichende Rückhalteeigenschaften aufweisen können. In einem Ringversuch stellte sich heraus, dass 1 kDa-Membranen der Firma Amicon, die in der Studie von Amon und Spitzzy (1999) eingesetzt wurden einen höheren Anteil an natürlichen DOM zurückhält, als die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Membran der Firma Osmonics (Buesseler et al., 1996).

#### *Molekulargewichtsverteilung in der Kara See*

In der Kara See ist der Anteil des HMW DOC insgesamt deutlich geringer (Abb. 5.14). Dabei nimmt das mittlere Molekulargewicht mit zunehmender Tiefe weiter ab. Im Tiefenwasser der Kara See sind nur noch 22% des gesamten DOC hochmolekular. Die hier beobachtete Tendenz zu einem geringeren Molekulargewicht mit zunehmender Tiefe ist typisch für Meerwasser und wurde bereits in verschiedenen Studien beobachtet (z.B. Guo and Santschi, 1997). Ursache für die tiefenabhängige Molekulargewichtsverteilung des DOM im Meerwasser ist normalerweise die oberflächennahe Neubildung von HMW DOM durch Primärproduktion. Dieses Material wird auf dem Transport in größere Tiefen zunehmend abgebaut und somit verkleinert (Guo und Santschi, 1997).



**Abbildung 5.14:** Tiefenabhängige Verteilung des DOC nach Molekulargewichtsklassen in der Kara See

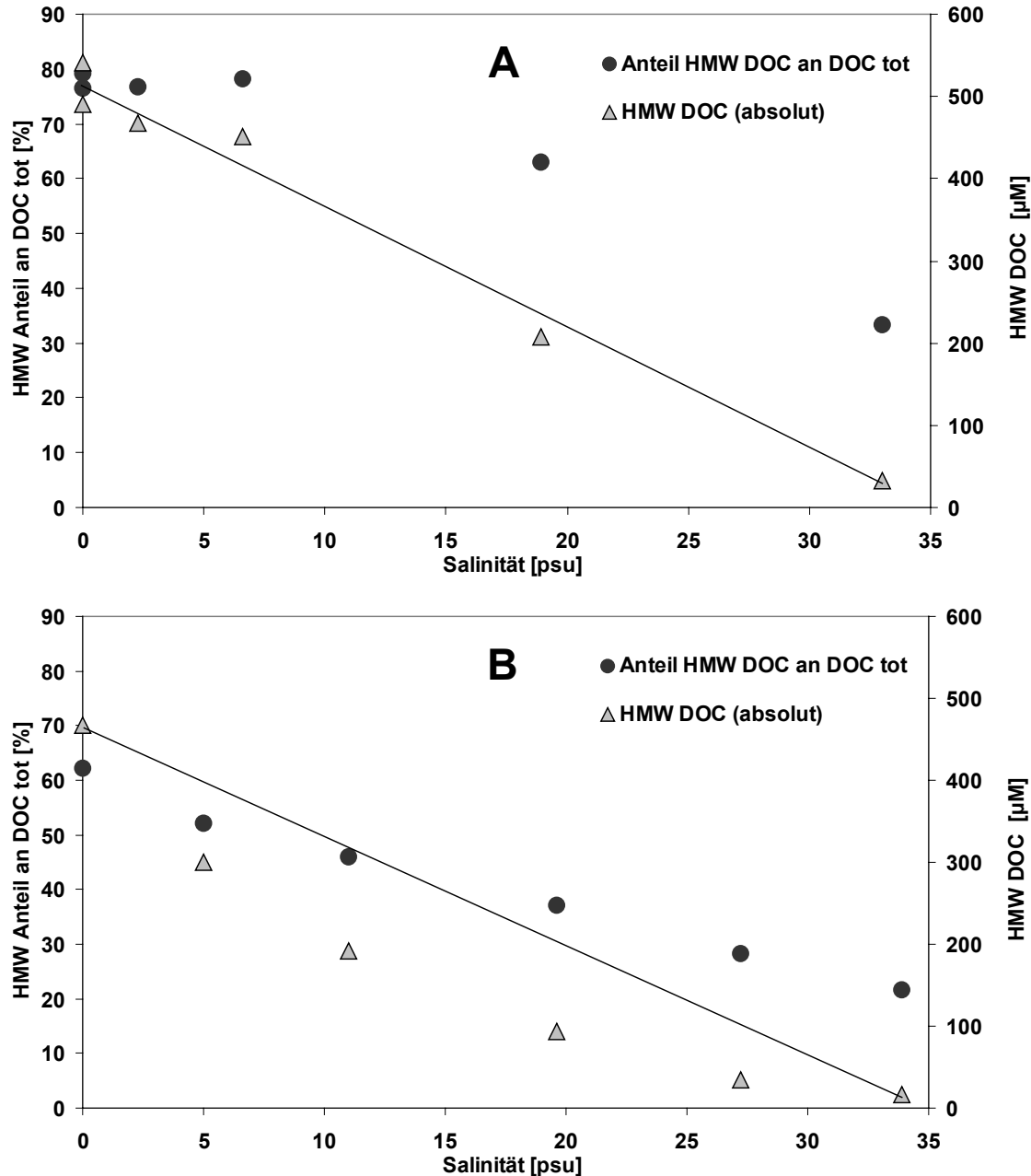
In der Kara See ist das Oberflächenwasser im Spätsommer jedoch noch stark vom Flusswassereintrag beeinflusst. Das im Vergleich zur Tiefenwasserprobe (33.9 psu) höhere mittlere Molekulargewicht der Oberflächenprobe (27.2 psu) ist somit vor allem auf den höheren Beitrag von terrigenen DOM zurückzuführen. Die oberflächennahe Neubildung von HMW DOM durch Primärproduktion spielt demgegenüber wahrscheinlich nur eine untergeordnete Rolle.

#### *Molekulargewichtsverteilung entlang des Salinitätsgradienten*

Die Molekulargewichtsverteilung des DOM unterliegt im Flusswasser des Yenisei (0 psu) offenbar einer interannuellen Variabilität. Während im August 2001 der Anteil des HMW DOM (> 1kDa) nur bei 63% lag, konnten im September 2000 mit bis zu 78% deutlich höhere Anteile am hochmolekularen DOM (> 1kDa) innerhalb des Frischwasserendmembers beobachtet werden (Abb. 5.15).

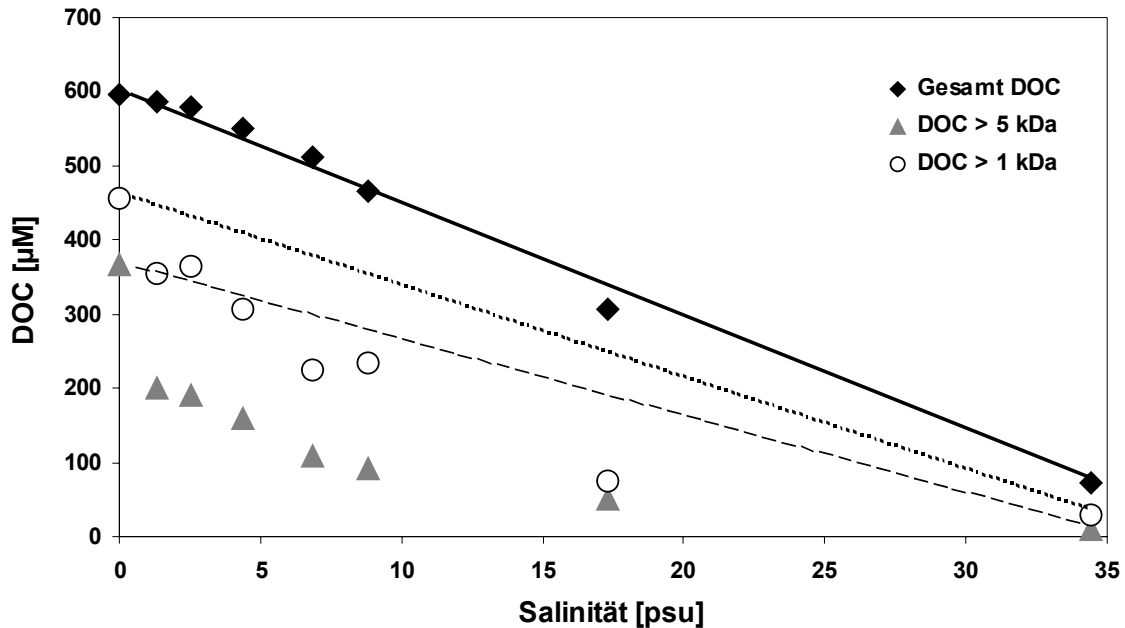
Während die Daten für die Beprobung im September 2000 (5.15 A) auf ein konservatives Einmischen hindeuten, weist die Verteilung im darauffolgenden Jahr auf leichte Verluste des HMW DOC hin. Mit zunehmender Salinität sinkt neben der Konzentration des HMW DOC auch der relative Anteil des HMW DOC (>1kDa) am gesamten DOC. Während im reinen Flusswasser noch 78 % (September 2000) bzw. 63% (August 2001) des DOM der HMW-Fraktion zuzurechnen sind, sinkt dieser Anteil im Tiefenwasser auf dem Kara See Schelf auf 33 bzw. 22%. Diese Verschiebung des Molekulargewichtsspektrums resultiert aus dem zunehmenden Anteil von marinem DOM, welches überwiegend niedermolekular ist. So fanden Benner et al. (1992) im Ästuar des Mississippi mit 45% deutlich höherer Anteile an HMW DOM als im offenen Golf von Mexiko (27%). Auch Guo et al. (1995) beobachteten in der Galveston Bay mit zunehmender Entfernung von der Küste eine relative Abnahme des HMW DOM.





**Abbildung 5.15:** Verteilung des HMW DOC (>1kDa) entlang des Salinitätsgradienten im Yenisei Ästuar während der Beprobungsjahre 2000 (A) und 2001 (B).

Inwieweit die nicht-konservative Verteilung des HMW DOM (Abb. 5.15 B) auf Transformationsprozesse zurückzuführen ist, bleibt angesichts der geringen Abweichungen in dem dynamischen Ästuarsystem des Yenisei unklar. In verschiedenen Ästuaren wurden im niedrigrsalinen Bereich Koagulationsprozesse von LMW DOM zu HMW DOM während des Mischungsprozesses beobachtet (Cauwet and Sidorov, 1996; van Heemst et al., 2000). Um auch derartige Transformationsprozesse unter klar definierten Randbedingungen untersuchen zu können wurde ein Mischungsexperiment mit Trenngrenzen im kolloidalen Bereich durchgeführt (vgl. 4.5).



**Abbildung 5.16:** Konzentrationen von DOC und COC nach Mischung von Wasser aus dem Ob (0 psu) mit hochsalinem Tiefenwasser aus der Kara See (>33 psu). Der kolloidale DOC ist unterteilt in die Fraktionen > 1kDa und > 5kDa. Die Geraden repräsentieren die konservativen Mischungslinien.

Die Ergebnisse dieses Experiments zeigen, dass sich der Anteil des hochmolekularen DOM im Flusswasser unter dem Einfluss des Meerwassers verringert (Abb. 5.16). Eine Koagulation von LMW DOM zu HMW DOM konnte somit nicht nachgewiesen werden. Da das hier durchgeführte Mischexperiment jeweils mit filtrierten (0.2 µm) Wasserproben beider Endmember durchgeführt wurde (vgl. 4.5), können die in der Natur ablaufenden Prozesse jedoch nur ansatzweise simuliert werden. So werden beispielsweise die Wechselwirkungen organischer Moleküle mit mineralischen oder organischen Partikeln mit dem hier angewandten experimentellen Ansatz nicht erfasst.

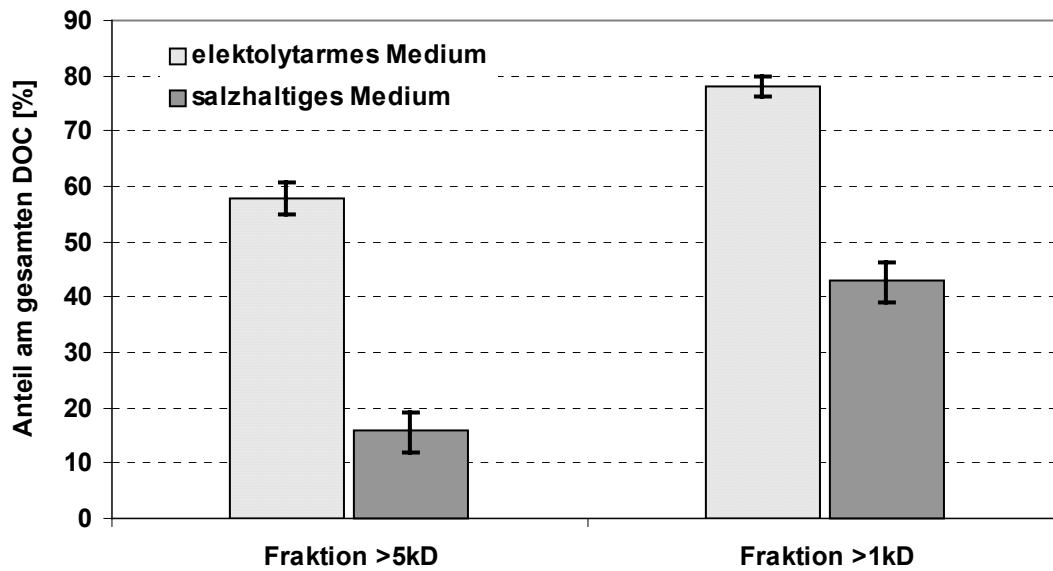
Die in Abbildung 5.16 erkennbare Tendenz, dass sich der relative Anteil des HMW DOM bereits bei geringen Salzgehalten (ab 1.5 psu) deutlich reduziert, ist möglicherweise auf eine Agglomeration von Huminstoffen zurückzuführen. Verschiedene Studien weisen darauf hin, dass sich mit zunehmendem Elektrolytgehalt eines Gewässers die Molekülgröße der darin gelösten Huminstoffmoleküle stark verringert (z.B. Ghosh und Schnitzer, 1980; Myneni et al., 1999; Wolf et al., 2001). Dieses Verhalten beruht auf den ionischen Strukturbereichen innerhalb der Huminstoffmoleküle. Da sich die negativen Ladungen der deprotonierten funktionellen Gruppen gegenseitig abstoßen, kommt es bei geringen Elektrolytgehalten eines Gewässers zu einer Aufweitung der Molekülcluster. Bei einer Erhöhung der Ionenstärke werden die ionogenen Wechselwirkungen innerhalb der molekularen Strukturen dagegen verkleinert, da die Ladungen der deprotonierten funktionellen Gruppen durch anorganische Kationen kompensiert werden. In diesem Fall ballen sich die Huminstoff-Moleküleinheiten zu kleineren „Knäueln“ zusammen. Durch die kompaktere Struktur der Moleküle permeieren diese leichter durch die Membranen,

so dass sich die mittels Membranfiltration bestimmte Molekulargrößenverteilung insgesamt in Richtung der LMW-Komponenten verschiebt, ohne dass sich dabei das Molekulargewicht im Sinne der Definition als Masseneinheit ändert. Es kommt also lediglich zu einer Kompaktierung der einzelnen Moleküle und somit auch nicht zu einem Verlust von Kohlenstoff. Aufgrund des hohen Huminstoffanteils des DOM im Flusswasser ( $\sim 2/3$ ; vgl. 5.2.3) wirkt sich dieser Effekt auch auf das gesamte DOM deutlich aus. Beim Vergleich von Molekulargrößenspektren aus dem Flusswasser von Ob und Yenisei und deren Ästuaren muss die Abhängigkeit der Molekulargröße von dem umgebenden Ionenmilieu daher unbedingt beachtet werden.

Die Ergebnisse des Mischungsexperiments bestätigen somit prinzipiell die in Abbildung 5.15 B dargestellte nicht-konservative Verteilung des HMW DOC. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Dai und Martin (1995), die in ihrer Studie in den Ästuaren von Ob und Yenisei (Beprobung September 1993) ebenfalls Verluste des kolloidalen DOM in Relation zur konservativen Mischungslinie beobachteten. Da im Laborexperiment (Abb. 5.16) der Flussendmember des Ob herangezogen wurde, lässt sich der beobachtete „Mischungseffekt“ nur ansatzweise auf die im Ästuar des Yenisei beobachtete Verteilung übertragen. Unter der Annahme, dass sich DOM aus Ob und Yenisei ähnlich verhalten, kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die in Abb. 5.15 B gezeigte Verteilung im wesentlichen auf dem oben beschriebenen Agglomerationseffekt beruht, zumindest liegen die Abweichungen von der theoretischen konservativen Mischungslinie in Abbildung 5.15 B und 5.16 mit etwa 100-150  $\mu\text{M C}$  in einer ähnlichen Größenordnung.

Inwieweit sich der Mischungseffekt bei der in Abbildung 5.15 A beobachteten konservativen Verteilung des HMW DOC, dass sowohl vom Mischungsverhalten in 5.15 B als auch von der bei Dai und Martin (1995) dargestellten Verteilung abweicht auswirkt, bleibt unklar. Möglicherweise wirken sich die unterschiedlich hohen Abflussganglinien der Jahre 2000 und 2001 in qualitativer Hinsicht auf das DOM aus, so dass das unterschiedliche Mischungsverhalten des HMW DOC im Yenisei (Abb. 5.15 A und 5.15 B) auf der interannuellen Variabilität des Abflusses in diesen Jahren (Abb. 3.4) beruht.

Um das Verhalten der Huminstoffe in salzhaltigem Medium separat untersuchen zu können, wurde ein weiteres Experiment durchgeführt. Dabei wurde ein aus dem Flusswasser des Ob isolierter Huminstoffextrakt in unterschiedlichen Medien (Süss- und Salzwasser) gelöst und anschließend hinsichtlich der Molekulargrößenverteilung untersucht (vgl. 4.5). Die Ergebnisse dieses Experiments (Abb. 5.17) verdeutlichen, dass der Anteil des hochmolekularen Huminstoffs sich beim Einmischen in eine Meerwasserlösung deutlich reduziert. Damit wird die oben angeführte These, wonach sich die stark verzweigten Huminstoffmoleküle unter dem Einfluss von Meerwasser in kompaktere Einheiten zusammenziehen und so ihr Molekulargewicht scheinbar verringern, bekräftigt.

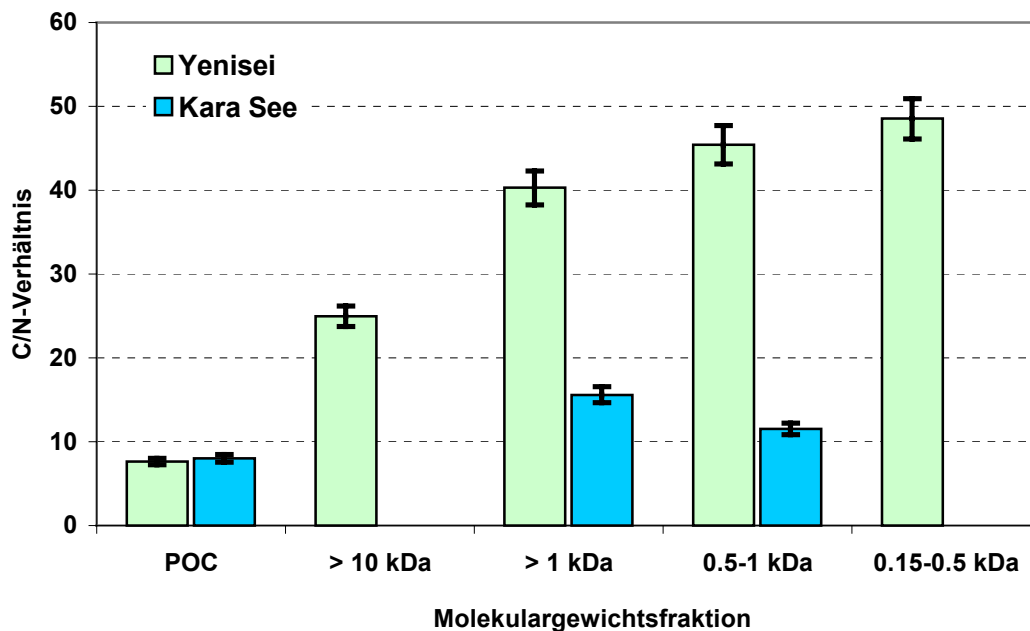


**Abbildung 5.17:** Anteil der hochmolekularen Fraktionen (>5kDa; bzw. >1kDa) am Gesamt-DOC in Huminstofflösungen unterschiedlichen Elektolytgehaltes. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichung der 4 Einzelmessungen.

## 5.2.2 Charakterisierung der Molekulargrößenfraktionen

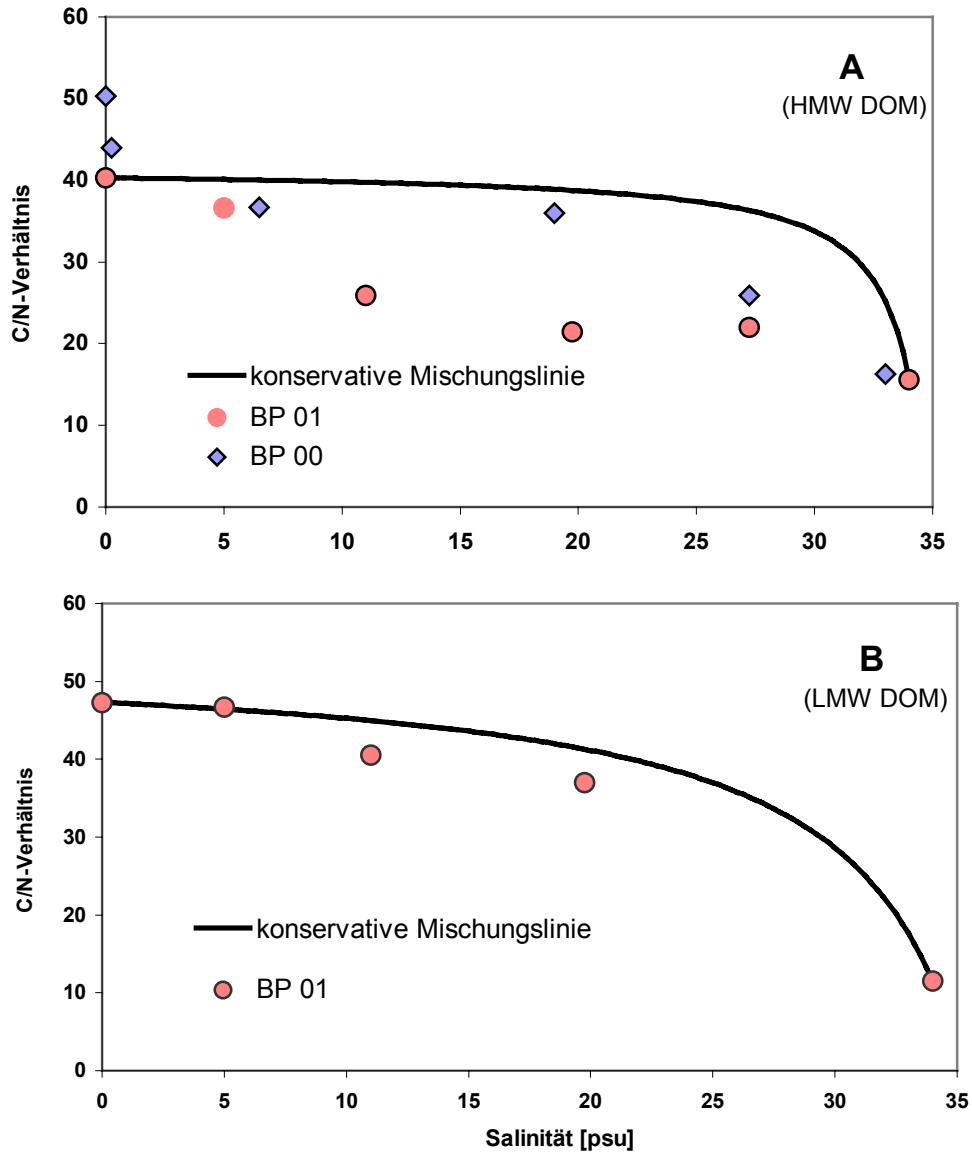
### 5.2.2.1 Elementaranalysen

Die elementare Verteilung von C und N in den einzelnen Molekulargewichtsklassen ist sehr heterogen (Abb. 5.18). Im Flusswasser des Yenisei steigen die  $C/N_{(a)}$ -Verhältnisse kontinuierlich von 8 für das partikuläre Material bis auf 49 für das niedermolekulare DOM (<0.5 k Da). D.h. mit einer Verringerung der Molekülgröße sinkt auch der relative N-Gehalt des DOM. Die unterschiedliche Relation der Elemente C und N in den verschiedenen Größenklassen lässt sich dadurch erklären, dass N-reiche Verbindungen zumeist bevorzugt mineralisiert werden (vgl. Sun et al., 1997; Benner, 2002). Demzufolge verläuft die Richtung des Abbaus des organischen Materials von Partikeln über kolloidales DOM bis hin zur niedermolekularen Ebene. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Takács und Alberts (2001), die in verschiedenen Flüssen in Georgia bei  $C/N$ -Verhältnissen zwischen 17 und 54 ebenfalls deutlich höhere Werte in den niedermolekularen Fraktionen fanden. Auch in der Studie von Guo und Santschi (1997) in der Galveston Bay wurde mit abnehmender Molekülgröße eine relative Abnahme des N-Gehalts im DOM beobachtet.



**Abbildung 5.18:**  $C/N_{(a)}$ -Verhältnisse des DOM verschiedener Molekulargewichtsfractionen im Flusswasser (Yenisei, BP-01-08; 0.0 psu) und der Kara See (BP-01-38; 33.9psu). POC-Daten nach B. Gaye-Haake, pers. Mttlg.; die Fehlerbalken repräsentieren den methodischen Fehler.

In der Kara See Probe ist der generelle Trend, dass der relative N-Anteil am DOM mit abnehmendem Molekulargewicht bzw. fortschreitender Diagenese sinkt, nicht mehr so deutlich erkennbar (Abb. 5.18). Zwar weisen beide Molekulargewichtsklassen im Vergleich zum POC deutlich geringere relative N-Gehalte auf, das HMW DOM ist hier jedoch im Vergleich zur Fraktion 0,5-1 kDa etwas ärmer an Stickstoff. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass das DOM der Kara See Probe nur teilweise mariner Natur ist. Der terrestrische Einfluss (geringer N-Anteil) spiegelt sich beim HMW DOM offenbar stärker wider als in der Fraktion 0,5-1 kDa, so dass das niedermolekulare DOM aufgrund des höheren marinen Anteils stickstoffreicher ist.



**Abbildung 5.19:** C/N-Verhältnisse des HMW DOM (>1kDa) (A) und LMW DOM (0,15-1 kDa) (B) entlang des Salinitätsgradienten im Ästuar des Yenisei (BP01). In (A) sind zusätzlich die Proben aus dem Yenisei Ästuar von September 2000 dargestellt. Bei der Probe aus der Kara See in (B) (33,9 psu) ist nur das LMW DOM von (0,5-1 kDa) berücksichtigt.

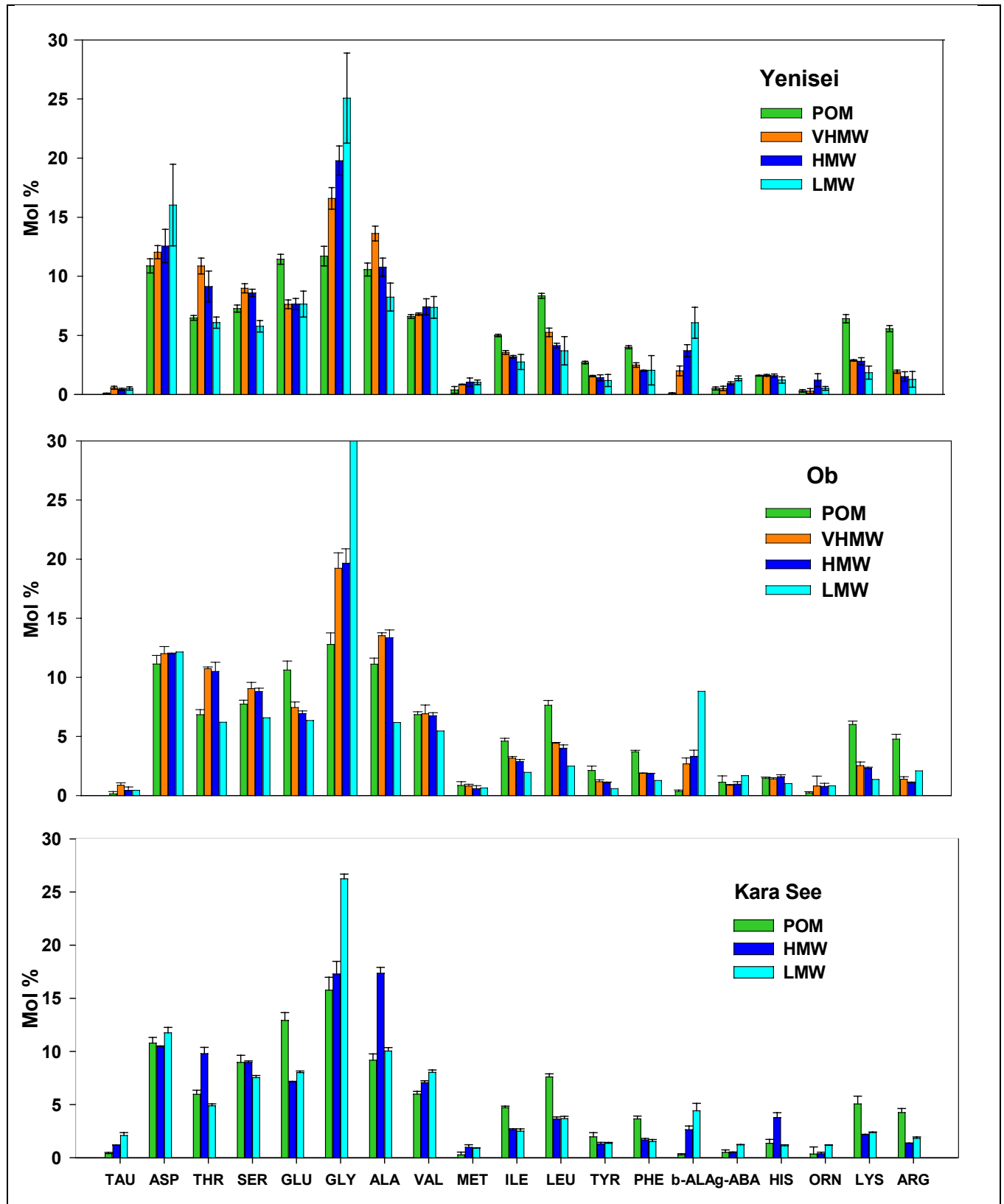
Im Gegensatz zum gesamten (Abb. 5.9) und zum niedermolekularen DOM (Abb. 5.19 B), deren C/N-Verhältnisse sich weitgehend konservativ in das Ästuar einmischen, ergeben sich beim HMW DOM deutliche Abweichungen der C/N-Verhältnisse von der konservativen Mischungslinie (Abb. 5.19 A). Diese Verteilung deutet auf eine relative Anreicherung von Stickstoff im Ästuar hin. Die nicht-konservative Mischungslinie ist möglicherweise auf einen bevorzugten Entzug von N-armen Bestandteilen aus der HMW-Fraktion durch den oben beschriebenen Kompaktierungseffekt (vgl. Abb. 5.16) zurückzuführen. Angesichts der am gleichen Probenmaterial bestimmten Kohlenstoffisotope, die auf ein konservatives Einmischen hindeuten (vgl. 5.2.2.3) erscheint eine oberflächennahe DOM-Neubildung demgegenüber unwahrscheinlich.

### 5.2.2.2 Aminosäuren

Aminosäuren haben sich bereits in zahlreichen Studien als wichtiges Hilfsmittel erwiesen, um den diagenetischen Zustand von organischem Material zu charakterisieren (z.B. Ittekkot et al., 1984; Cowie und Hedges, 1992; Jennerjahn und Ittekkot, 1997; Dauwe, et al, 1999). Der Schwerpunkt der bisherigen Arbeiten lag dabei jedoch vor allem in der Untersuchung von Sinkstoffen und Sedimentproben. Studien, in denen Aminosäurespektren von POM und verschiedenen Untereinheiten des DOM vergleichend gegenübergestellt werden, sind demgegenüber selten und beschränken sich zudem meist auf das POM und das hochmolekulare DOM (Mannino und Harvey, 2000). Da im Rahmen dieser Arbeit auch niedermolekulares DOM (<1 kDa) isoliert wurde, konnte nahezu das komplette Spektrum des partikulären und gelösten organischen Materials auf Aminosäurebasis im Hinblick auf diagenetische Veränderungen untersucht werden.

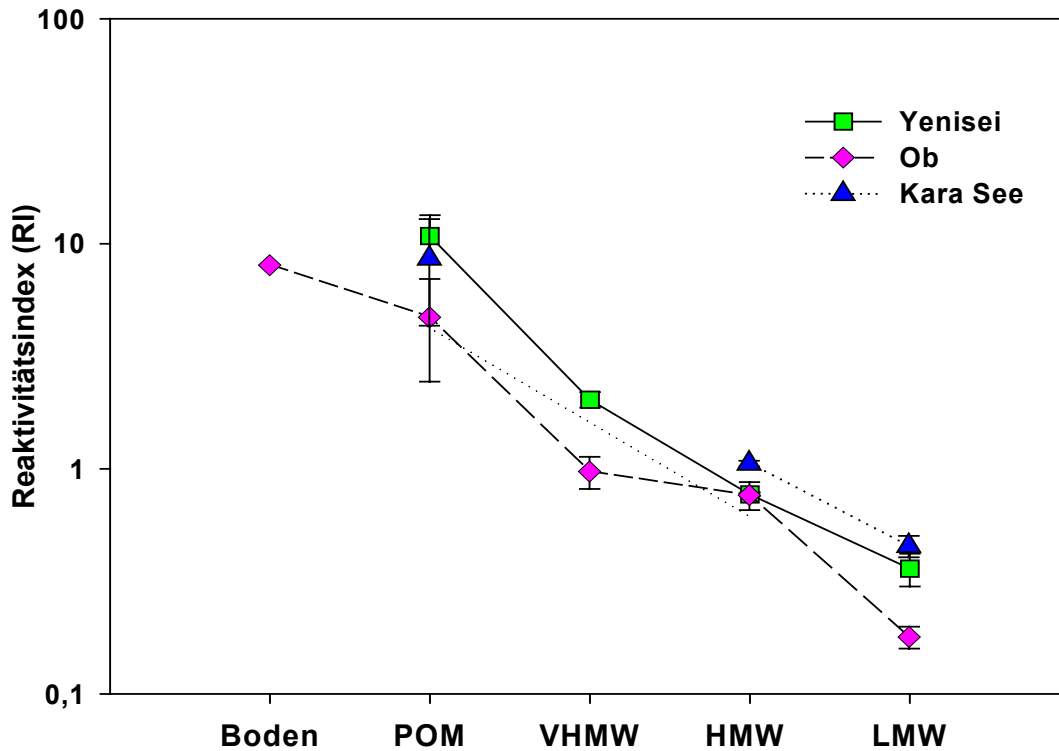
Abbildung 5.20 zeigt die relativen Anteile der einzelnen Aminosäurespezies in den verschiedenen Molekulargewichtsfractionen der Endmemberproben von Ob, Yenisei und Kara See. In nahezu allen Proben traten Glycin, Asparaginsäure und Alanin mit molaren Anteilen von deutlich über 10% am häufigsten auf. Dennoch sind zwischen den einzelnen Molekulargewichtsklassen deutliche Unterschiede im Aminosäurespektrum erkennbar. So kann bei Glycin und  $\beta$ -Alanin eine deutliche Zunahme mit abnehmender Molekulargröße beobachtet werden. Demgegenüber geht der relative Anteil an Leucin und Isoleucin vom POC bis zum LMW DOM kontinuierlich zurück. Einen ähnlichen Trend zeigen Glutaminsäure sowie die aromatischen Aminosäuren Tyrosin und Phenylalanin, die vor allem im leicht abbaubaren Zellplasma vorkommen. Die relative Verteilung der einzelnen Aminosäuren spiegelt also die unterschiedliche Reaktivität der einzelnen Spezies deutlich wider. Im Zuge des bakteriellen Abbaus gehen die labilen Komponenten sukzessive verloren, während sich resistenter Bestandteile selektiv anreichern, bzw. im Zuge der Diagenese neu gebildet werden. Somit lassen sich aus der spezifischen Zusammensetzung des Aminosäurespektrums, Rückschlüsse auf den Abbaugrad des organischen Materials ziehen.

Cowie und Hedges (1992) konnten nachweisen, dass fast alle potentiellen DOM Quellsubstanzen nur Spuren an  $\beta$ -Alanin und  $\gamma$ -Aminobuttersäure enthalten. Diese beiden Aminosäuren entstehen erst nach bakteriellem Abbau von organischer Substanz aus ihren „Vorläufersubstanzen“ Glutaminsäure und Asparaginsäure (z.B. Lee und Cronin 1984; Cowie und Hedges 1994). Die relativen Anteile an  $\beta$ -Alanin und  $\gamma$ -Aminobuttersäure wurden daher in verschiedenen Studien als Kriterium herangezogen, um den Abbaugrad von organischem Material zu charakterisieren (Haake et al., 1992; Haake et al., 1993; Ittekkot et al, 1994; Cowie und Hedges, 1994). Jennerjahn und Ittekkot (1997) definierten basierend auf dem Verhältnis der aromatischen Aminosäuren zu den nicht-proteinogenen Aminosäuren ( $\beta$ -Alanin und  $\gamma$ -Aminobuttersäure) einen sogenannten Reaktivitätsindex (RI), der als Maß für die Reaktivität bzw. den diagenetischen Status des organischen Materials interpretiert werden kann.



**Abbildung 5.20:** Aminosäurespektrum verschiedener Molekulargrößenklassen der Endmember von Yenisei, Ob und Kara See. POM Daten nach B. Gaye-Haake, (pers. Mtlg.). (Abkürzungen: TAU, Taurin; ASP, Asparaginsäure; THR, Threonin; SER, Serin; GLU, Glutaminsäure; GLY, Glycin; Ala, Alanin; Val, Valin; MET, Methionin; ILE, Isoleucin; LEU, Leucin; TYR, Tyrosin; PHE, Phenylalanin; b-ALA,  $\beta$ -Alanin; g-ABA,  $\gamma$ -Aminobuttersäure; HIS, Histidin; ORN, Ornithin; LYS, Lysin; ARG, Arginin)

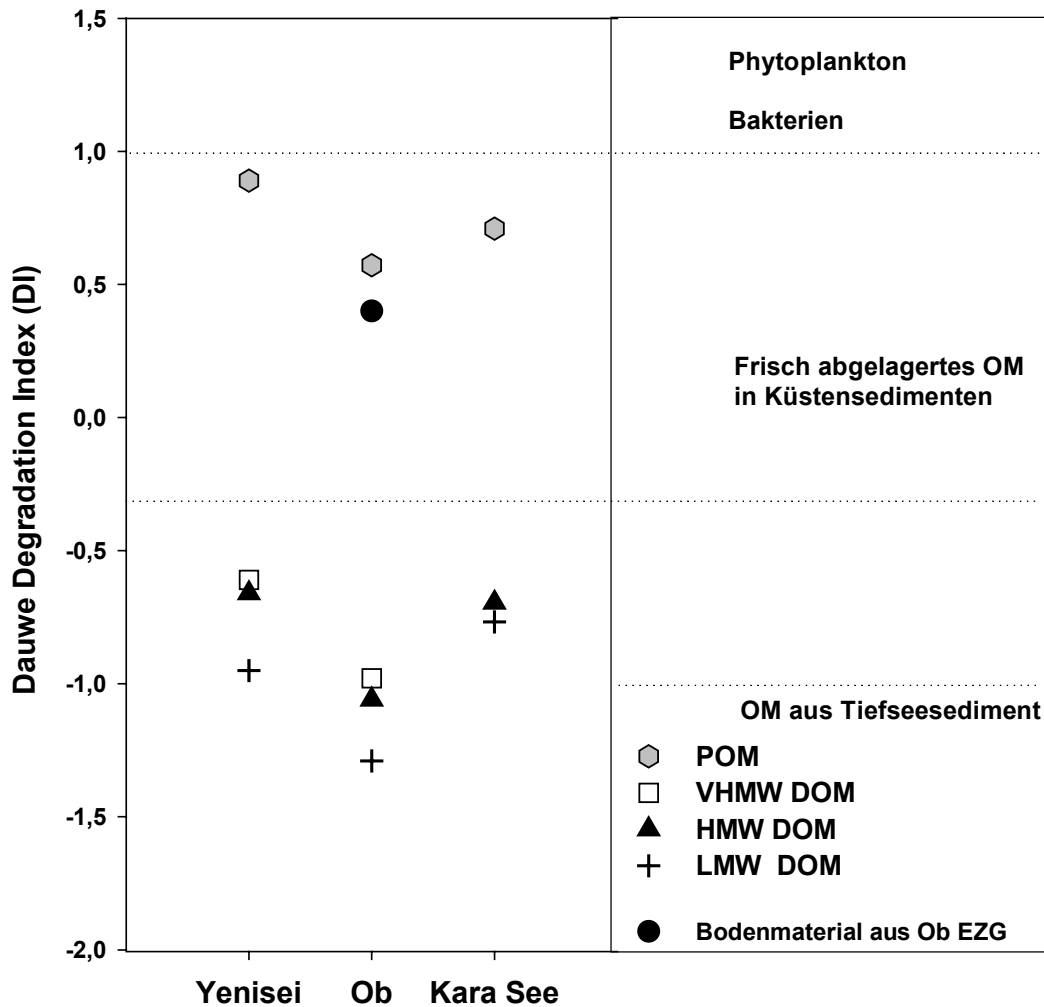




**Abbildung 5.21:** Reaktivitätsindex RI nach Jennerjahn und Ittekkot (1997) verschiedener Molekulargewichtsklassen in Ob, Yenisei und Kara See. Dargestellt sind Mittelwerte und Standardabweichung der Endmemberproben. Zum Vergleich ist der RI-Wert für eine bei Salekhard entnommene Bodenprobe (vgl. Unger et al., in Vorb.) ebenfalls dargestellt.

Anhand der in Abbildung 5.21 dargestellten Reaktivitätsindices für die verschiedenen Molekulargrößenklassen ist ein eindeutiger Trend zwischen Molekulargröße und diagenetischem Zustand des organischen Materials erkennbar. Demnach ist partikuläres Material leichter abbaubar als DOM, wobei die Reaktivität innerhalb des DOM-Spektrums mit abnehmender Molekulargröße weiter zurückgeht. Neben dem Reaktivitätsindex RI nach Jennerjahn und Ittekkot (1997), der vor allem frühdiagenetische Veränderungen im organischen Material widerspiegelt (Unger et al, in Vorb.), wurde von Dauwe et al. (1999) ein weiterer Abbauidikator auf Aminosäurebasis entwickelt, der auch Veränderungen einer fortgeschrittenen Diagenese detailliert erfasst und daher vor allem bei der Charakterisierung von organischen Material aus Sedimenten Anwendung findet. Die Werte für diesen sogenannten Degradationsindex (DI) liegen zwischen 1 bis 1.5 für frisches Material wie z.B. Phytoplankton und -1 bis -2.2 für organisches Material aus Tiefseesedimenten (vgl. Abb. 5.22). Gemessen an dem DI steht das POC im Untersuchungsgebiet diagenetisch nur leicht unterhalb der für marines DOM typischen Quellsubstanzen wie Phytoplankton (Abb. 5.22). Das partikuläre Material des Ob Endmembers, weist im Vergleich zu einer Bodenprobe, die nahe Salekhard entnommen wurde (vgl. Unger et al., in Vorb.) einen etwas höheren DI auf, was ein Hinweis darauf sein könnte, dass das POM neben terrigenen auch autochthone Quellen hat.

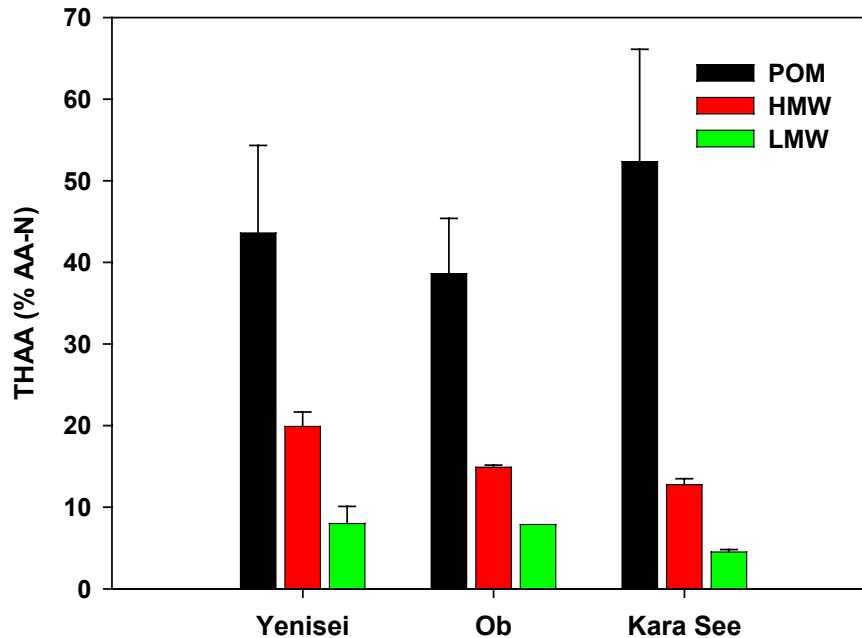
Das DOM weist in allen Fraktionen deutlich negative DI-Werte auf, steht also diagenetisch weit unterhalb des POM etwa auf einer Stufe mit organischem Material aus Sedimenten. Die DI-Werte der einzelnen DOM-Fraktionen unterscheiden sich zwar nur geringfügig voneinander, dennoch ist auch anhand des Dauwe-Index das Schema, wonach niedermolekulares DOM diagenetisch unterhalb des hochmolekularen DOM steht bei allen Proben deutlich erkennbar.



**Abbildung 5.22:** Abbauiindex DI (nach Dauwe et al., 1999) verschiedener Molekulargewichtsklassen in Ob, Yenisei und der Kara See. Zum Vergleich sind typische organische Substanzen aus Dauwe et al., (1999) angegeben.

Cowie und Hedges (1992) bestimmten den Anteil des in Aminosäuren gebundenen Stickstoff (AA-N) am gesamten organischen Stickstoff in verschiedenen Substanzen, die als potentielle DOM Quellen gelten. Mit Ausnahme von bereits verholzten Bestandteilen einiger Gefäßpflanzen wiesen dabei alle untersuchten Materialien (u.a. Phytoplankton, Zooplankton, Bakterien, Pilze, Makrophyten sowie

Rückstände von Gefäßpflanzen) einen AA-N Anteil zwischen 38 und 84% auf. Werte von unter 38% erklären sich nach Cowie und Hedges (1992) allein durch diagenetische Veränderungen im organischen Material. Da der Anteil des in Aminosäuren gebundenen Stickstoff während der meisten diagenetischen Prozesse deutlich sinkt, gilt der Parameter AA-N als sensitiver Indikator, um organisches Material im Hinblick auf dessen diagenetischen Zustand zu charakterisieren (Cowie und Hedges, 1992).



**Abbildung 5.23:** Anteil des in Aminosäuren gebundenen Stickstoff (THAA-N) am gesamten organischen Stickstoff im POM, HMW DOM (>1 kDa) und LMW DOM (<1 kDa) der Endmemberproben von Ob, Yenisei und Kara See.

Abbildung 5.23 bestätigt auch anhand des THAA-N den bereits an den Aminosäurespektren erkennbaren Trend, wonach mit abnehmender Molekulargröße der Abbaugrad des organischen Materials zunimmt. Das POC ist demnach mit prozentualen THAA-N Anteilen von 40% bis 50% offenbar in wesentlich geringerem Ausmaß diagenetisch verändert als das gelöste Material. Innerhalb der DOM-Fraktion ist wieder der gleiche Trend, wonach das LMW DOM deutlich stärker diagenetisch verändert ist als das HMW DOM klar erkennbar.

Im Untersuchungsgebiet ist ein wesentlicher Anteil des DOM terrigener Herkunft (vgl. 5.1.3). Somit ist zu beachten, dass der diagenetische Zustand des organischen Materials nicht nur auf Prozesse innerhalb der Wassersäule zurückzuführen ist, sondern auch die Abbauhistorie des organischen Materials vor Erreichen des Wasserkörpers widerspiegelt. Die Auswertung verschiedenartiger Pflanzen- und Bodenproben, die während der Landexpedition bei Salekhard 2000 genommen wurden, unterstreichen diesen Sachverhalt. Pflanzenmaterial, das für die Region Salekhard typisch ist, weist AA-N Werte von

etwa 51% auf, das bereits humifizierte Bodenmaterial des gleichen Standorts zeigte mit einem AA-N Anteil von 37% dagegen bereits deutliche diagenetische Veränderungen (vgl. Unger et al, in Vorb.).

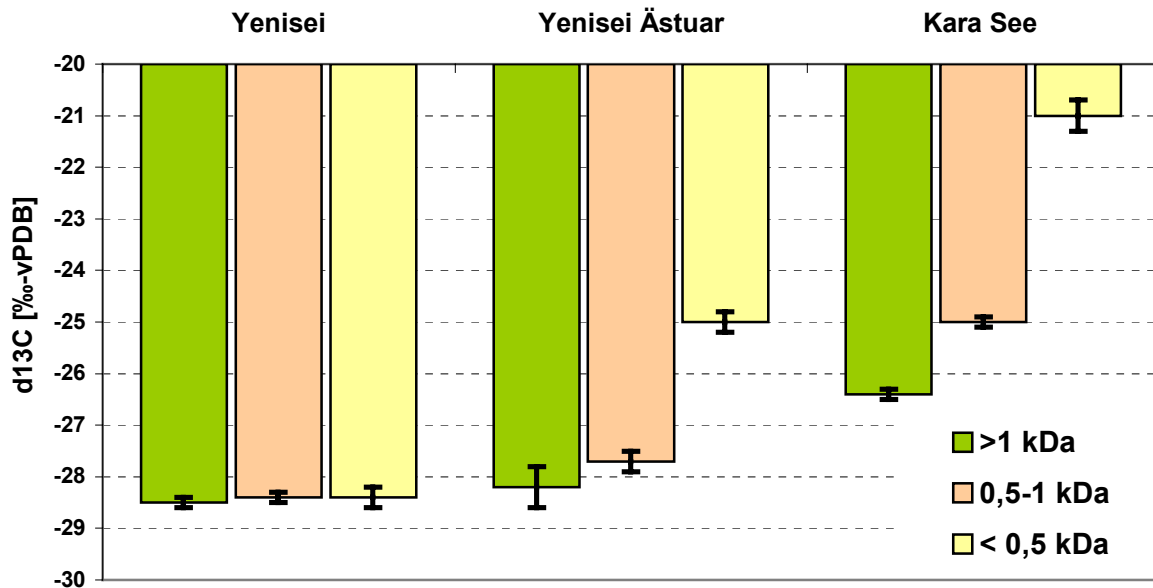
Vergleicht man das organische Material aus dem Oberboden des Ob Einzugsgebietes mit dem im Ästuar beprobten DOM, so wird deutlich, dass das DOM sich diagenetisch stark von dem organischen Bodenmaterial unterscheidet, obwohl es letztlich überwiegend den Böden der Einzugsgebiete entstammt (Abb. 5.21, 5.22). Daraus kann gefolgert werden, dass das organische Material auf dem Weg von seiner terrestrischen Quelle bis in das Ästuar stark zersetzt wird. Durch die z.T. sehr langen Transferzeiten des DOM in den großen Einzugsgebieten von Ob und Yenisei wird der Abbau offenbar begünstigt. Betrachtet man die beiden Indices RI und DI am Beispiel der von Hedges et al. (2000) publizierten Aminosäurespektren für den Amazonas, so werden die diagenetischen Veränderungen innerhalb großer Flusssysteme besonders deutlich. Auf einer Distanz von etwa 3000 km ergeben sich sowohl beim DI (von 0.72 auf 0.02) als auch beim RI (von 2.53 auf 0.67) für das HMW DOM deutlich abnehmende Werte. Es ist somit zu erwarten, dass auch das DOM in den Quellbereichen der Einzugsgebiete von Ob und Yenisei in deutlich geringerem Ausmaß diagenetisch verändert ist, als dies im Mündungsbereich beider Flüsse der Fall ist.

Beim Vergleich der RI- und DI-Werte der drei Endmemberproben fällt auf, dass das DOM aus dem Ob einen höheren Abbaugrad aufweist, als das des Yenisei. Dies ist möglicherweise auf das geringere Gefälle und die damit in Zusammenhang stehende längere Verweilzeit des DOM im Einzugsgebiet zurückzuführen. Das terrigene DOM in der Kara See ist zwar diagenetisch noch stärker verändert als das in den Ästuaren beprobte DOM, da das DOM der Kara See neben terrestrischen jedoch auch autochthone Quellen hat, verschieben sich die Abbauindices durch das autochthon gebildete DOM in Richtung des frischen Materials.

Beide Abbauindices (RI und DI) sowie der Parameter AA-N zeigen einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Abbaugrad des organischen Materials und Molekulargröße. Eine diagenetische Sequenz vom POC mit einem niedrigen Abbaugrad über VHMW DOM und HMW DOM bis zum stark diagenetisch veränderten LMW DOM ist somit klar erkennbar. Die größten diagenetischen Veränderungen treten dabei bei dem Übergang von POC zu der VHMW DOM-Fraktion auf. Das hier beobachtete Schema stimmt somit sehr gut mit dem "size-reactivity continuum model" (Amon and Benner, 1996a), welches von einer Molekulargrößenreduzierung mit zunehmender Diagenese und chemischer Veränderung ausgeht, überein. Demzufolge verläuft der Abbau des organischen Materials in aquatischen Systemen vornehmlich von bioreaktiven organischen Partikeln über Makromoleküle bis zu refraktären niedermolekularen Verbindungen.

### 5.2.2.3 Stabile Kohlenstoffisotope

Stabile Kohlenstoffisotope haben sich in vielen Studien als nützliche Tracer erwiesen, um Herkunft und Transportwege von DOM in Ästuaren zu untersuchen (z.B. Raymond und Bauer, 2001b). Es gibt jedoch kaum  $\delta^{13}\text{C}$ -Daten unterschiedlicher Molekulargrößenklassen. Studien im offenen Ozean zeigen, dass die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des HMW DOM (ca. -21 ‰) sich kaum von den Werten des gesamten DOM unterscheiden (Guo und Santschi, 1997). Da in stark frischwasserbeeinflussten Schelfmeeren wie der Kara See neben autochthonen auch verstärkt allochthone DOM-Quellen auftreten, können sich hier in den einzelnen Molekulargewichtsklassen jedoch deutliche Unterschiede in den  $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen ergeben.

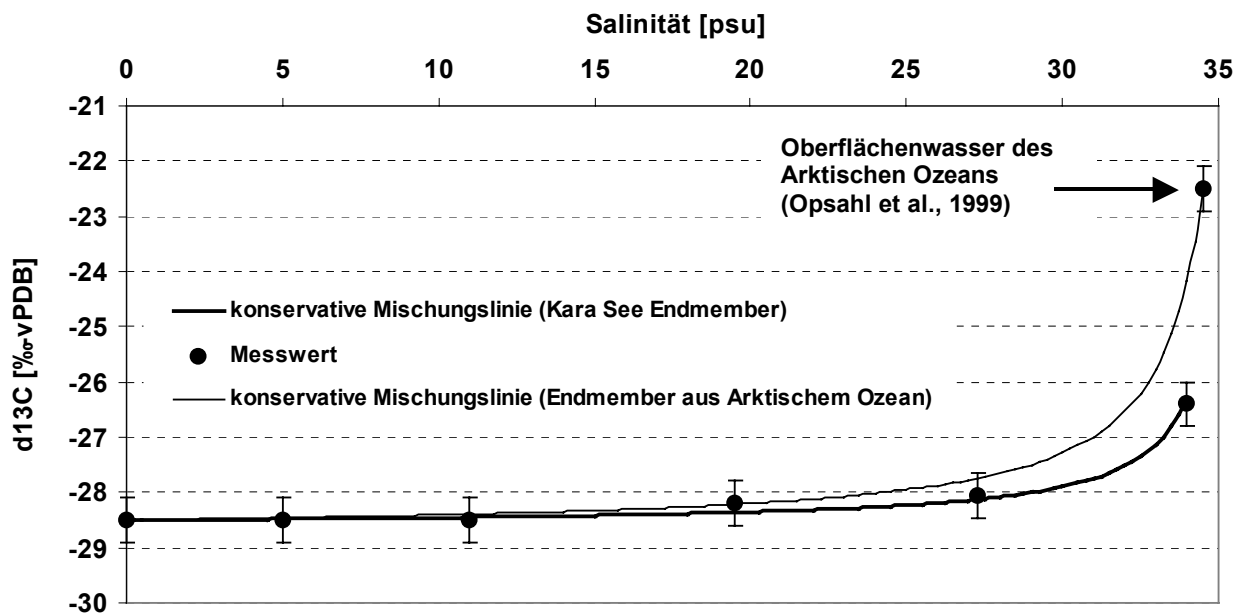


**Abbildung 5.24:**  $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen verschiedener Molekulargewichtsfractionen in Abhängigkeit der Salinität (Yenisei; BP-01-08; 0.0 psu; Yenisei Ästuar; BP-01-65; 19,6 psu; Kara See; BP-01-38; 33.9 psu). Die Messungen an der Fraktion <0.5 kDa erfolgten an den Permeaten, die übrigen Fraktionen anhand der Retentate (Daten nach Spitzzy et al., 2002).

Im Flusswasser des Yenisei sind die Kohlenstoffisotope des DOM mit  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten um -28,4 ‰ einheitlich über die einzelnen Molekulargewichtsklassen verteilt (Abb. 5.24). In der Kara See unterscheiden sich dagegen die  $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen der einzelnen Molekulargewichtsklassen deutlich voneinander. Das HMW DOM (>1kDa) ist hier isotopisch leichter (-26,4‰) als das niedermolekulare DOM. Das DOM der Molekulargewichtsklasse <0.5 kDa weist dabei mit einem Wert von -21‰ ein rein marines Signal auf. Die beiden übrigen Fraktionen der Kara See Probe, sowie sämtliche Fraktionen der Probe aus dem Ästuar (19,6 psu) sind dagegen deutlich von dem terrigenen Isotopensignal des Yenisei Endmembers überprägt.

Offenbar findet sich das terrigene, überwiegend hochmolekulare DOM vor allem in den größeren Molekulargewichtsklassen des DOM der Kara See wieder. Dieses Verteilungsmuster reflektiert den überwiegend refraktären Charakter des allochthonen DOM. Solange sich das terrigene DOM im Schelfbereich der Kara See befindet (~ 2-5 Jahre; Schlosser et al., 1994) kann dieses offenbar nicht soweit

durch Abbauprozesse verkleinert werden, dass daraus DOM-Komponenten  $<0.5$  kDa entstehen. Auf der anderen Seite werden die hochmolekularen Bestandteile des durch Primärproduktion gebildeten DOM durch Abbauprozesse schnell in kleinere Moleküle umgewandelt, so dass sich der refraktäre Rest des autochthonen Materials wahrscheinlich überwiegend in den niedermolekularen Fraktionen wiederfindet. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen allein erlauben jedoch nur begrenzt Rückschlüsse im Hinblick auf den Verbleib des autochthonen DOM, da anhand der  $\delta^{13}\text{C}$ -Daten eine Differenzierung zwischen marinem „background-DOC“ und frischen Abbauprodukten des autochthonen Materials nicht möglich ist. Letztlich kann nur eine Kombination aus Ursprungsindikator ( $\delta^{13}\text{C}$ ) und Altersdatierung ( $^{14}\text{C}$ ) die DOM-Dynamik in den komplexen Ästuarsystemen von Ob und Yenisei detailliert aufklären (vgl. Raymond und Bauer, 2001 a,b).



**Abbildung 5.25:**  $\text{DO}^{13}\text{C}$  des HMWDOM ( $>1\text{kDa}$ ) als Funktion der Salinität. Die Linien repräsentieren konservative Mischung von Wasser aus dem Yenisei ( $-28,5$  ‰) und Tiefenwasser der Kara See ( $-26,4$  ‰) bzw. dem Arktischen Ozean. (Daten nach Opsahl et al., 1999 und Spitzky et al., 2002)

In Abbildung 5.25 ist die theoretische konservative Mischungskurve des  $\delta^{13}\text{C}$  von terrestrischem und marinem HMW DOM dargestellt. Durch das gesamte Ästuar bis hin zu Salzgehalten von 30 psu ist kein signifikanter Anstieg der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu erkennen, da hier das hochmolekulare DOM fast ausschließlich aus terrigenem Material besteht. Lediglich bei der Tiefenprobe aus der Kara See ( $\delta^{13}\text{C}$   $-26,4$  ‰) ist eine Beimischung von marinem HMW DOM erkennbar. Dennoch besteht das HMW DOM auch in dieser Probe (33,9 psu) noch immer zu etwa 2/3 aus allochthonem Material. Im Oberflächenwasser des Arktischen Ozeans ist das HMW DOM offenbar ebenfalls noch terrigen beeinflusst, zumindest ist das HMW DOM hier mit Werten um  $-22,5$  ‰ (Opsahl et al., 1999) isotopisch leichter als das HMW DOM in Atlantik oder Pazifik, für das Werte um  $-21$  ‰ publiziert wurden (Trumbore und Druffel, 1995; Bauer, 2002). Der gegenüber dem Arktischen Ozean ( $-22,5$  ‰, Opsahl et al., 1999) deutlich geringere  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert

in der Kara See (-26.4 ‰) deutet darauf hin, dass infolge der kontinuierlichen Zufuhr von überwiegend hochmolekularen terrigenen DOM, das HMW DOM in der Kara See akkumuliert. Diese Akkumulation von terrigenem DOM spiegelt sich auch in Abbildung 5.25 wieder: Die konservative Mischungslinie zwischen Yenisei und Arktischem Ozean repräsentiert dabei den hypothetischen Fall einer Null-Akkumulation. Der Kara See Endmember würde nur für den theoretischen Fall, dass die Konzentration des marinen HMW DOC etwa 4  $\mu\text{M}$  beträgt, auf der konservativen Mischungslinie zwischen Yenisei und Oberflächenwasser des Arktischen Ozeans liegen. Ein derart geringer Wert ist jedoch unrealistisch, nach Opsahl et al. (1999) beträgt die Konzentration des HMW DOC  $> 12 \mu\text{M}$ . Somit kann anhand der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte indirekt nachgewiesen werden, dass terrigenes HMW DOM während der mittleren Verweildauer der Wassermassen in der Kara See akkumuliert. Dies folgt zwangsläufig aus dem jährlichen konservativen Einmischen von refraktärem Fluss-DOC in ein Wasserreservoir, das sich nur alle 2-5 Jahre erneuert.

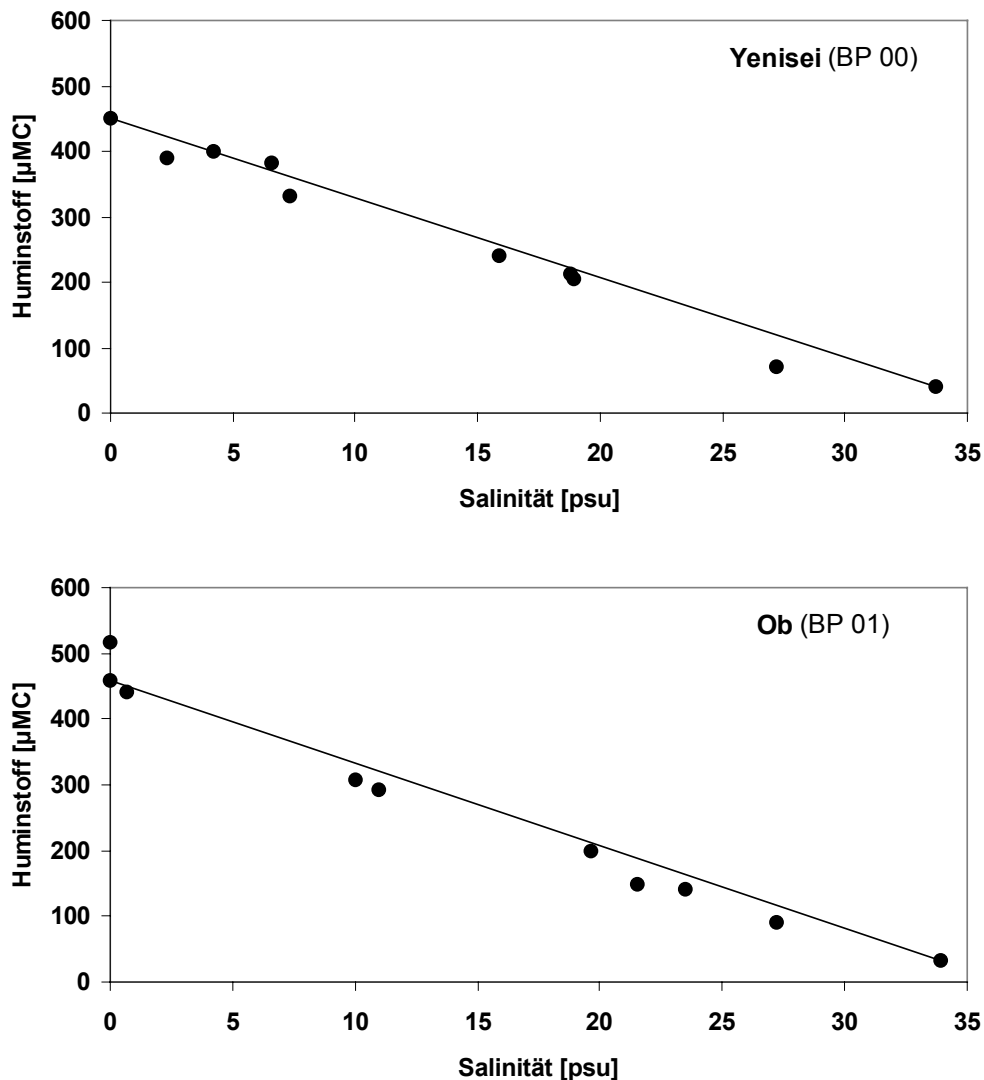
Im Gegensatz zum marinen Endmember der Kara See ist der Endmember des Yenisei mit einem Wert von -28.5 ‰ typisch für HMW DOM in Flüssen. Ähnliche Werte für HMW DOM wurden beispielsweise auch für die Ems ( $\delta^{13}\text{C}$  -28.5 ‰), den Amazonas und den York-River gemessen (van Heemst et al., 2000; Raimond und Bauer, 2001 a,b).

Das weitgehend konservative Mischungsverhalten des HMW  $\text{DO}^{13}\text{C}$  (Abb. 5.25) ist ein weiteres Indiz dafür, dass im Ästuar keine bedeutenden Quellen- oder Senkenprozesse stattfinden (vgl. 5.1.4). Studien im Golf von Mexiko (Benner et al., 1992; Santschi et al., 1995) und der Ems (van Heemst et al., 2000) deuten ebenfalls auf ein konservatives Verhalten des HMW  $\text{DO}^{13}\text{C}$  hin. Ein Beispiel für nicht konservatives Verhalten von  $\delta^{13}\text{C}$  am HMW DOM geben (Guo et al. 1996) in ihrer Studie in der Mittelatlantischen Bucht (Cape Hatteras). Bei einem beobachteten Salinitätsgradienten von 5 bis 35 psu wurden die niedrigsten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (-30.8 ‰) bei mittleren Salzgehalten gemessen. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte beider Endmember (-24.9 ‰ bzw. -22.9 ‰) lagen deutlich darüber.

## 5.2.3 Huminstoffe

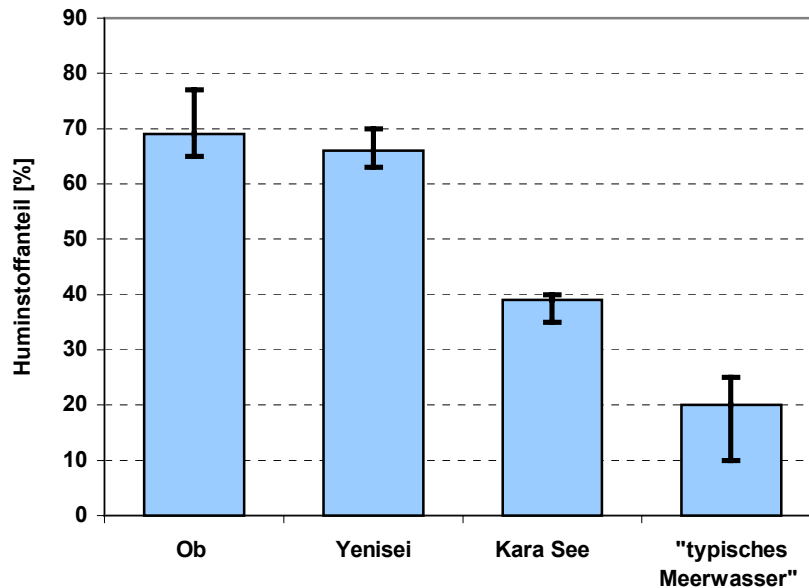
### 5.2.3.1 Huminstoffgehalt entlang des Salzgradienten

Ähnlich wie der gesamte DOC (vgl. 5.1.4) zeigt auch der in Huminstoffen gebundene C im Yenisei ein weitgehend konservatives Mischungsverhalten (Abb. 5.26). Im Ästuar des Ob zeigen die Daten dagegen kein eindeutiges Bild. Wird, wie in Abbildung 5.26 die im mittleren Obbusen gelegene Station (BP-01-72; 0.0 psu) als Endmember herangezogen, kann das Mischungsverhalten, angesichts der nur marginalen Verluste, die etwa im Bereich der Messgenauigkeit liegen, noch als weitgehend konservativ angesehen werden, betrachtet man dagegen die südlich der Taz Bay gelegene Station (BP-01-78) als Endmember, ergeben sich geringe Verluste. Angesichts der hohen Variabilität der Huminstoffkonzentrationen innerhalb des Obbusens erlauben die vorliegenden Daten somit keine eindeutigen Aussagen über signifikante Abweichungen von einer konservativen Mischung.



**Abbildung 5.26:** Huminstoffkonzentrationen in Abhängigkeit der Salinität in den Ästuaren von Yenisei und Ob. Die Linien repräsentieren konservatives Mischen.



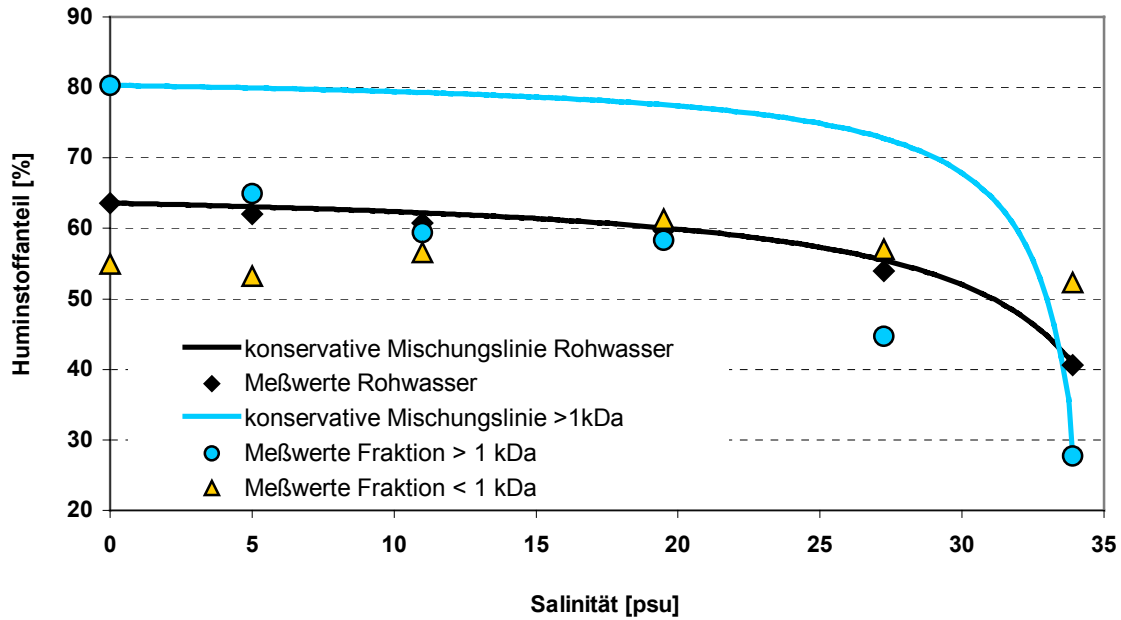


**Abbildung 5.27:** Relativer Huminstoffanteil in den Endmemberproben von Ob (0.0 psu); Yenisei (0.0 psu) und Kara See (>33psu), sowie in „typischen Meerwasser“ (Druffel et al., 1992). Angegeben sind die Mittelwerte aus verschiedenen Beprobungsjahren sowie die Verteilung der einzelnen Messwerte.

Der relative Anteil des Huminstoff-C am gesamten DOC ist mit Werten zwischen 61-77% im Flusswasser deutlich höher als in den Proben aus der Kara See (35-40%; Abb. 5.27). Die größeren Huminstoffanteile im DOM des Ob gegenüber dem Yenisei sind vermutlich auf den höheren Mooranteil des Ob Einzugsgebietes zurückzuführen. Im Vergleich zu anderen Meerwasserproben (vgl. Druffel et al., 1992) ist der DOC der Kara See vergleichsweise reich an Huminstoffen. Hierin spiegelt sich der hohe Anteil an terrestrischen DOM in der Kara See wieder (vgl. 5.1.3).

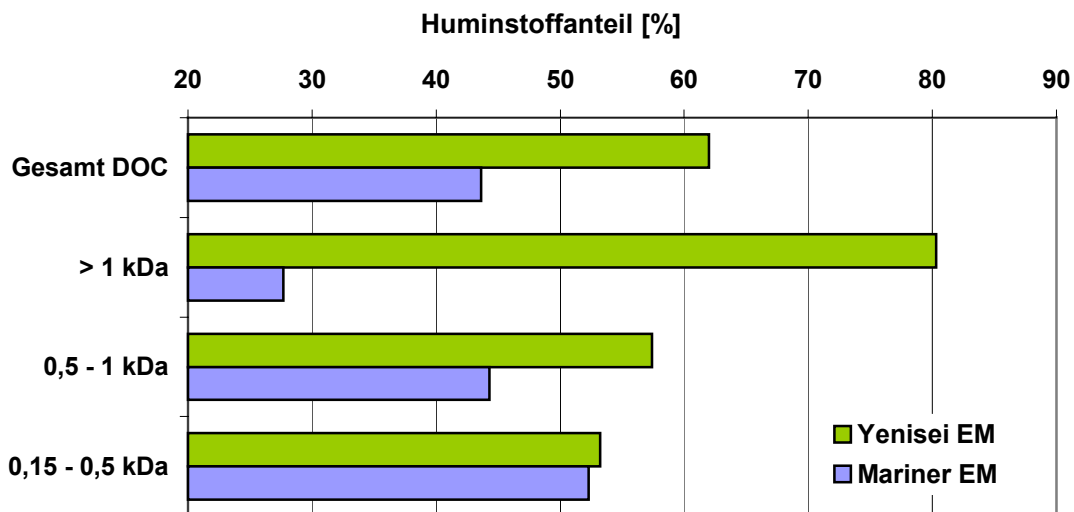
### 5.2.3.2 Huminstoffgehalt in Abhängigkeit des Molekulargewichts

Aufgrund der variablen strukturellen Zusammensetzung umfassen Huminstoffe ein breites Molekulargewichtsspektrum mit Molmassen von einigen Hundert bis weit über 10.000 Da (Thurman, 1985). Dabei kann die Molekulargröße der Huminstoffe in Abhängigkeit der Randbedingungen wie pH, Salinität und dem Gehalt von komplexierungsfähigen Metallionen stark variieren (Ghosh und Schnitzer, 1980; Myneni, et al., 1999; Wolf et al., 2001). Da sich diese Faktoren bei Zusammentreffen von Fluss- und Meerwasser drastisch verändern, ist in Ästuaren auch dann mit einer Verschiebung des Molekulargrößenspektrums der Huminstoffe zu rechnen, wenn die Huminstoffe sich insgesamt weitgehend konservativ in das Ästuar einmischen. Der relative Huminstoffanteil am gesamten DOC geht von 64% im Yenisei auf etwa 40% im Tiefenwasser der Kara See zurück (Abb. 5.28). Betrachtet man dagegen die niedermolekulare DOM Fraktion, so ist der Huminstoffanteil mit ca. 55% über den gesamten Salinitätsbereich weitgehend konstant. Der Huminstoffanteil des hochmolekularen DOC unterscheidet sich dagegen deutlich zwischen Fluss- und Meerwasser (Abb. 5.28) und weist infolge des „Kompaktierungseffekts“ (vgl. Abb. 5.17) eine nicht-konservative Verteilung auf.



**Abbildung 5.28:** Huminstoffanteil am gesamten, nieder- und hochmolekularem DOC in Abhängigkeit der Salinität (Yenisei Ästuar BP01)

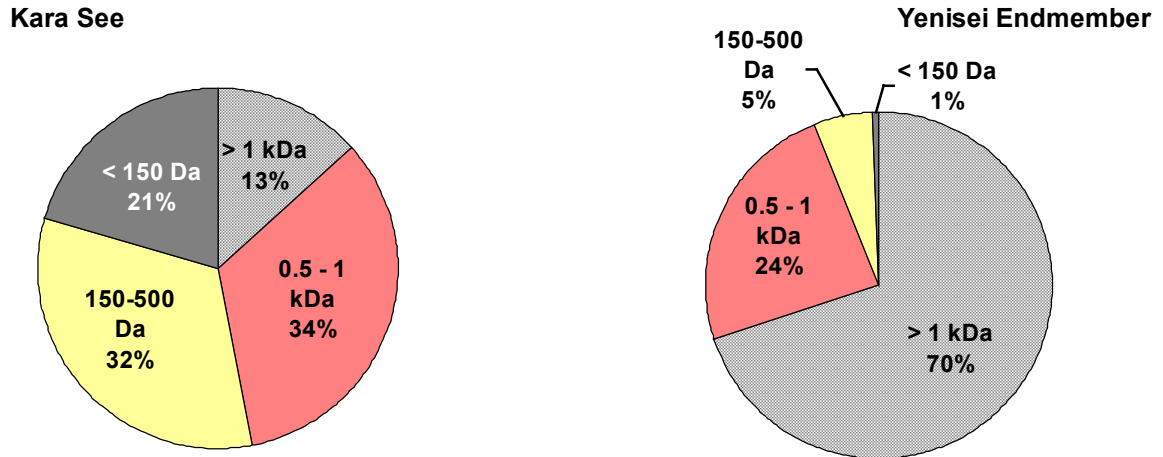
Ein direkter Vergleich der beiden Endmemberproben macht die Unterschiede zwischen Fluss- und Meerwasser noch deutlicher (Abb. 5.29). In der Yenisei Probe besteht das hochmolekulare (>1kDa) DOM zu 80% aus DHM, demgegenüber ist der Huminstoffanteil des hochmolekularen marinen DOM mit 28% vergleichsweise gering. In der Größenklasse zwischen 150 und 500 Da unterscheiden sich beide Endmemberproben kaum noch hinsichtlich ihres Huminstoffanteils. Im Flusswasser sinkt somit der relative Huminstoffanteil mit abnehmendem Molekulargewicht, im Meerwasser nimmt der DHM-Anteil dagegen in den niedermolekularen Fraktionen zu.



**Abbildung 5.29:** Anteil [%] des Huminstoff-C am Gesamt DOC in Rohwasser und Retentaten verschiedener Größenklassen in Yenisei (BP-01-08) und Kara See (BP-01-38).

Die Tatsache dass der Huminstoffanteil in der Kara See in den Fraktionen 0.15-0.5 Da und 0.5-1 kDa höher ist als in der HMW-Fraktion (>1kDa) erscheint zunächst überraschend, da die HMW-Fraktion besonders stark von terrestrischem, huminstoffreichen, DOM geprägt ist (vgl. 5.2.2). Eine authochthone Bildung von Huminstoffen aus dem Um- und Abbau von ligninfreiem Algenmaterial wie sie im offenen Ozean vorkommt, dürfte in der Kara See nur eine untergeordnete Rolle spielen, da auf dem kontinentalen Schelf die Hauptmenge der Huminstoffe von Ligninabkömmlingen gestellt wird (Moran und Hodson, 1994; Lara und Thomas, 1995). Da sich die Huminstoffe jedoch insgesamt konservativ durch das Ästuar des Yenisei in die Kara See einmischen (Abb. 5.26) und auch die Mischungsexperimente (Abb. 5.7) nicht auf Verluste von DHM hindeuten, ist die beobachtete Verteilung der Huminstoffe in den einzelnen Molekulargrößenklassen vermutlich zu einem großen Teil methodisch bedingt (vgl. 5.2.1, Abb. 5.17). Die in Abbildung 5.28 und 5.29 dargestellte Verteilung des Huminstoffanteils innerhalb der einzelnen Fraktionen wurde anhand der Retentate bestimmt. Da es bei der Membranfiltration auf der Retentatseite zu einer Anreicherung von Salzen kommt (vgl. 4.2.3.3), und die Größe der Huminstoffmoleküle in hohem Maße von der Ionenstärke in der wässrigen Lösung abhängt (Abb. 5.17) permeieren die Huminstoffe der Meerwasserprobe im Vergleich zum Flusswasser leichter durch die Membran, so dass sich das Molekulargewichtsspektrum der Huminstoffe im salzhaltigem Medium tendenziell in den niedermolekularen Bereich verschiebt. Die durch Membranfiltration bestimmten Molekulargewichtsspektren der Huminstoffe in Fluss- und Meerwasser sind daher auch nur bedingt kompatibel.

Ein weiterer potentieller Erklärungsansatz für den relativ hohen Huminstoffanteil in den niedermolekularen Fraktionen der Kara See Probe beruht auf der Umwandlung von hochmolekularen DHM in niedermolekulare DHM. Dieser Ansatz würde mit dem konzeptionellen Modell, wonach die Bioreaktivität von organischer Materie entlang eines Größenkontinuums von großen zu kleinen Molekülen hin abnimmt, übereinstimmen (vgl. Amon und Benner, 1994; Amon und Benner, 1996a; Steinberg, 2001). Demnach könnten die aus dem Yenisei eingetragenen Huminsäuren auf dem Schelf der Kara See in Fulvosäuren umgewandelt werden. Diese Theorie deckt sich auch mit dem Abbaumodell von Hatcher und Spiker (1988,) wonach Fulvosäuren diagenetisch unterhalb von Huminsäuren stehen. Angesichts einer mehrjährigen Verweilzeit des terrestrischen DOM (vgl. 3.1) erscheint der oxidative Abbau von hochmolekularen Huminsäuren zu niedermolekularen Fulvosäuren auf dem Schelf nicht ausgeschlossen, aufgrund des refraktären Charakters der DHM dürfte der Umbau von Huminsäuren in kleinere Untereinheiten dennoch nur eine untergeordnete Rolle spielen. Auch die vergleichsweise hohen  $\text{DO}^{13}\text{C}$ -Signaturen in der niedermolekularen Fraktion des Kara See DOM (Abb. 5.24) sprechen gegen einen signifikanten Umbau von terrigenen DHM in niedermolekulare DHM wie z.B. Fulvosäuren.



**Abbildung 5.30:** Molekulargewichtsspektrum der Huminstoffe in Kara See (BP-01-38; 33.9 psu) und Yenisei (BP-01-08; 0.0 psu).

Das Molekulargewichtsspektrum der Huminstoffe, unabhängig von ihrem relativen Beitrag zum gesamten DOM ist in Abbildung 5.30 dargestellt. Generell zeigt sich, dass DHM im Flusswasser überwiegend hochmolekularer und im Meerwasser überwiegend niedermolekularer Natur sind. Dabei liegt der Anteil der hochmolekularen Huminstoffe (>1 kDa) im Yenisei mit 70% im Vergleich zu anderen Studien noch vergleichsweise niedrig. Nach Gjessing (1970) sind im allgemeinen nur etwa 10% der aquatischen Huminstoffe niedermolekular (< 1 kDa). In der Sagelva, einem huminstoff-reichen Fluss in Norwegen, betrug der Anteil der Huminstoffe >5 kDa beispielsweise 72% (Ødegaard und Koottatep, 1982). Das geringere mittlere Molekulargewicht der Huminstoffe im Yenisei beruht möglicherweise auf der Wirksamkeit von Prozessen, die zu einer Verkleinerung von Huminstoffen führen. Angesichts des immens großen Einzugsgebietes des Yenisei, verbunden mit langen Verweilzeiten der Stoffe von der Quelle (Böden des Einzugsgebietes) zum Ästuar (wo beprobt) wurde ist ein Abbauprozess, der eine Verkleinerung der Huminstoffmoleküle bewirkt, durchaus möglich (vgl. 5.2.2). In deutlich kleineren Einzugsgebieten, wie etwa dem der Sagelva ist dieser Effekt dagegen wesentlich schwächer ausgeprägt.

Im Gegensatz zu früheren Veröffentlichungen (z.B. Gjessing, 1966; Orlov et al., 1971) in denen die untere Molekulargewichtsgrenze für aquatische Huminstoffe mit etwa 300 Da angegeben wurde, konnte in der Kara See Probe ein Anteil von etwa 20% an Huminstoffen mit sehr geringen Molekulargewichten (< 0.15 kDa) nachgewiesen werden. Hierbei ist jedoch wiederum zu beachten, dass das mittels Membranfiltration bestimmte Molekulargewicht aufgrund der starken Abhängigkeit vom umgebenden Medium wahrscheinlich nur bedingt der tatsächlichen Molekulargewichtsverteilung entspricht. Bisher sind Studien zur Molekulargewichtsverteilung von Huminstoffen in Meerwasser selten. Fengler (1996) beobachtete einen Anteil des niedermolekularen Huminstoff-C (< 300 Da) am gesamten DOC von 20% im nordwestlichen Mittelmeer. Anhand von IR-Spektren wurden die niedermolekularen marinen Huminstoffe dabei als aliphatische Kohlenstoffverbindungen mit verzweigten Ethylenstrukturen, terminalen Methylgruppen und Carbonsäuren charakterisiert (Fengler, 1996).

### 5.2.3.3 C/N-Verhältnisse und $\delta^{13}\text{C}$ der Huminstoffe

Da im Verlauf der Humifizierung stickstoffreiche Verbindungen wie etwa Proteine bevorzugt abgebaut werden, führt eine fortschreitende Diagenese des organischen Materials normalerweise zu einer selektiven Anreicherung von C und somit zu einer Erhöhung der C/N-ratio (z.B. Benner 1998). Hinzu kommt, dass der organische Stickstoff häufig in polaren DOM-Einheiten mit überwiegend hydrophilen Eigenschaften vorkommt, so dass diese Bestandteile des DOM, die definitionsgemäß nicht zu den Huminstoffen zählen, zumeist stickstoffhaltiger als das gesamte DOM sind (Benner, 2002).

In allen untersuchten Proben weisen die Huminstoffe in Relation zum gesamten DOM einen geringeren Stickstoffgehalt auf (Tab. 5.4). Die Huminstoffe der Flusswasserproben, die letztlich aus den Abbauprodukten von terrestrischen Gefäßpflanzen stammen, weisen meist nur noch geringe Stickstoffgehalte auf. Die für Ob und Yenisei beobachteten C/N-Verhältnisse von etwa 55 liegen in einer Größenordnung, die für Huminstoffe aus Flüssen charakteristisch ist. Die für die DHM aus der Kara See beobachteten C/N-Verhältnisse liegen mit Werten um 35 in dem für marine Huminstoffe typischen Bereich von 25-50 (Druffel et al, 1992; Hedges et al., 1992; Lara et al., 1993).

**Tabelle 5.4:** Vergleich der  $\text{C}/\text{N}_{(\text{a})}$ -Verhältnisse von Huminstoff und gesamten DOM (Mittelwerte der Endmemberproben der Expeditionen BP 99, BP 00 und BP 01)

Probe	gesamt DOM	HMW DOM	Huminstoff
Yenisei EM	46 ± 6	43 ± 5	58 ± 3
Ob EM	43 ± 4	34 ± 5	54 ± 4
Kara See EM	19 ± 5	16 ± 2	36 ± 4

Die Unterschiede im C/N-Verhältnis zwischen Fluss- und Meerwasser sind beim gesamten DOM stärker ausgeprägt als bei den Huminstoffen. Die vergleichsweise einheitliche elementare Zusammensetzung der Huminstoffe in Fluss- und Meerwasser deutet auf eine relativ geringe Reaktivität hin und ist ein weiterer Beleg dafür, dass auch die DHM aus dem Tiefenwasser der Kara See zum großen Teil aus terrestrischen Quellen stammen.

**Tabelle 5.5:** Vergleich der  $\text{DO}^{13}\text{C}$  Signaturen von Huminstoff und gesamten DOM [‰ vs. PDB]

Probe	Salinität	$^{13}\text{C}$ am Gesamt-DOC	$^{13}\text{C}$ am Huminstoff-C	Differenz $\Delta \delta^{13}\text{C}$
BP-01-04	0.0	-28.1	-30	1.9
BP-01-41	23.5	-27.3	-28.9	1.6
BP-00-05	33.8	-23.7	-25.6	1.9
BP-00-19	0.0	-27.6	-28.2	0.6

Auch in der Isotopensignatur unterscheidet sich DHM deutlich vom gesamten DOM. An allen untersuchten Stationen ist der Huminstoff-C ärmer an  $^{13}\text{C}$  als der gesamte DOC. Demzufolge müssen die hydrophilen Substanzen bzw. die Nicht-Huminstoffe einen überdurchschnittlich hohen  $^{13}\text{C}$ -Gehalt aufweisen. Ähnlich wie beim gesamten DOM und dem HMW-DOM unterscheiden sich Fluss- und Meerwasserproben auch bei den Huminstoffen hinsichtlich ihrer Isotopensignatur. Der Huminstoff-C der Kara See Probe ist reicher an  $^{13}\text{C}$  als die Huminstoffe aus dem Flusswasser. Angesichts einer für marine Huminstoffe typischen Größenordnung von -23,3 bis -20,4 (Druffel et al., 1992) erscheint der Huminstoff der Kara See Probe mit -25,6 dennoch isotopisch relativ leicht. Nach einer auf dem  $\text{DO}^{13}\text{C}$  basierenden Mischungsrechnung sind etwa 50% der DHM in der Kara See terrigenen Ursprungs, die übrigen 50% wären demnach auf autochthone Produktion von DHM zurückzuführen.

## 6 Zusammenfassung

In den Böden des Einzugsgebietes der Kara See befinden sich immense Mengen an organischen Kohlenstoff ( $C_{org}$ ), die bisher noch weitgehend den aktiven Stoffkreisläufen entzogen sind. Klimamodelle deuten jedoch darauf hin, dass diese Kohlenstoffvorräte im Zuge einer globalen Erwärmung zunehmend freigesetzt werden und so zu bisher kaum überschaubaren Rückkopplungseffekten im Arktischen Ökosystem führen können. Da große Flüsse wie Ob und Yenisei sämtliche ökosysteminternen Prozesse ihrer Einzugsgebiete integrieren, können Menge und Beschaffenheit der darin gelösten organischen Substanzen genutzt werden, um großflächig den Austausch zwischen terrestrischen und ozeanischen Kohlenstoffreservoirs zu überwachen. Voraussetzung für eine zukünftige Bewertung eines klimabedingten Wandels des Stoffhaushalts großer Sibirischer Flusseinzugsgebiete ist jedoch eine genaue Analyse der aktuellen Verhältnisse. Ein wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, den Eintrag von organischem Kohlenstoff in die Kara See zu quantifizieren und das Verständnis der Prozesse, die die Dynamik des DOM steuern zu verbessern.

Im Rahmen des bilateralen Russisch-Deutschen Verbundprojektes „SIRRO“ (Siberian River Runoff) wurden die Ästuare von Ob und Yenisei, sowie der angrenzende Schelfbereich der Kara See jeweils während des Spätsommers der Jahre 1999, 2000 und 2001 beprobt. Neben der direkten Bestimmung von Basisparametern wie DOC und DON (gelöster organischer Kohlenstoff bzw. Stickstoff) wurde gelöstes organisches Material (DOM) an ausgewählten Stationen aus der wässrigen Lösung angereichert, um detailliertere Analysen an diesem Material durchführen zu können. Zur Isolierung von DOM wurde dabei neben der XAD-Extraktion ein Membranfiltrationsverfahren, das neben der Anreicherung von DOM gleichzeitig eine Fraktionierung in verschiedene Molekulargrößenklassen ermöglicht, eingesetzt.

Die DOC-Konzentrationen im Oberflächenwasser des Untersuchungsgebietes lagen zwischen 151  $\mu\text{M}$  in der nördlichen Kara See und 939  $\mu\text{M}$  im Flusswasser des Ob. Bedingt durch die starke saisonale Variabilität des Abflusses von Ob und Yenisei unterliegen die DOC-Konzentrationen beider Flüsse aufgrund eines „flush-effects“ einem ausgeprägtem Jahresgang. Dadurch ist auch die oberflächennahe DOC-Verteilung in der Kara See von einer hohen saisonalen Variabilität gekennzeichnet. Infolge der sommerlichen Stratifizierung der Wassersäule kommt es in der südlichen und zentralen Kara See zu stark ausgeprägten vertikalen Gradienten der DOC-Konzentrationen, wobei die Werte in der frischwasserbeeinflussten, oberflächennahen Wassermasse deutlich höher sind, als jene im salinen Tiefenwasser.

$C/N_{(a)}$ -Verhältnisse zwischen 19 und 51, sowie stabile Kohlenstoffisotope mit  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von -29 ‰ bis -23.5 ‰ deuten darauf hin, dass das DOM in weiten Teilen des Untersuchungsgebietes terrigenen Ursprungs ist. Wesentliche Quelle für das DOM im Untersuchungsgebiet sind die  $C_{org}$ -reichen Böden im

Einzugsgebiet beider Flüsse. Lediglich im Tiefenwasser der Kara See tritt neben dem terrigenen DOM auch marines DOM als bedeutende Quelle hinzu.

Insgesamt mischt sich der DOC weitgehend konservativ durch die Ästuar von Ob und Yenisei in die Kara See ein. Neben dem Mischungsverhalten deuten auch die Ergebnisse eines Inkubationsexperimentes darauf hin, dass das terrigene DOM überwiegend refraktärer Natur ist. Aufgrund der langen Translationszeiten innerhalb der Einzugsgebiete werden die labilen DOM-Bestandteile wahrscheinlich bereits vor dem Erreichen der Ästuar bakteriell umgesetzt, so dass die refraktären Komponenten sich in den Flusssystemen von Ob und Yenisei selektiv anreichern. Ein geringer Teil des terrigenen DOM wird im Ästuar durch Photooxidation in bioverfügbare Zwischenprodukte umgewandelt und kann so dem DOM-Pool entzogen werden. Dieser Prozess wird im arktischen Sommer dadurch begünstigt, dass sich das Flusswasser als dünne Süßwasserlinse über dem Seewasser großflächig ausbreitet, dennoch kommt es bedingt durch die geringe Eindringtiefe der Sonneneinstrahlung in die Wassersäule insgesamt nur zu Verlusten im Bereich von 1% durch photochemischen Abbau. Beim Zusammentreffen von Fluss- und Seewasser treten starke physikochemische Gradienten auf, die sich auch auf die Beschaffenheit des DOM auswirken. Ein Übergang von DOM-Bestandteilen in die partikuläre Phase durch Flokkulation findet in den Ästuaren jedoch nur in geringem Ausmaß (<5%) statt. Wesentliche DOM-Einträge durch Primärproduktion konnten während der Beprobungsphasen nicht nachgewiesen werden. Das autochthon gebildete DOM wird offenbar in einem internen Kreislauf rasch bakteriell umgesetzt, demzufolge spielt es bei der Betrachtung des DOC-Exports nur eine untergeordnete Rolle. Durch das konservative Einmischen von refraktärem Fluss-DOM in ein Wasserreservoir, das sich etwa alle 3-5 Jahre erneuert, kommt es zu einer Akkumulation von terrigenem DOM in der Kara See. Der jährliche DOC-Eintrag in die Kara See durch die Flüsse Ob und Yenisei beläuft sich auf etwa 8 Tg C. Der überwiegende Teil davon passiert wahrscheinlich ohne große Verluste den Schelf der Kara See und gelangt somit in den Arktischen Ozean.

Der Anteil des hochmolekularen DOC (HMW; >1 kDa) ist im Yenisei mit 63% höher als im Ob (53%), im Tiefenwasser der Kara See sinkt dieser Anteil auf bis zu 22%. Die Verschiebung des Molekulargrößenspektrums in Richtung der niedermolekularen Bestandteile mit zunehmendem Salzgehalt spiegelt die unterschiedliche Charakteristik des DOM wieder. Die terrigenen Bestandteile des DOM sind überwiegend hochmolekular und dominieren das Flusswasser-DOM, sowie den überwiegenden Anteil des HMW DOM in der Kara See. Das in-situ gebildete, autochthone DOM wird schnell zu kleineren Einheiten abgebaut, so dass es sich ebenso wie das marine „background-DOM“ vor allem in den niedermolekularen (LMW) Fraktionen des DOM in der Kara See wiederfindet. Beim Zusammentreffen des DOM-reichen Flusswassers mit dem stark elektrolythaltigen Meerwasser kommt es insbesondere bei Huminstoffen zu einer Kompaktierung einzelner Makromoleküle. Dadurch wird das Molekulargrößenspektrum des DOC im Ästuar zusätzlich in Richtung der niedermolekularen Bestandteile verschoben.



Die Analyse der mittels Membranfiltration isolierten Größenfraktionen ergab charakteristische Unterschiede in Abhängigkeit des Molekulargewichts. So steigen die C/N-Verhältnisse im Flusswasser kontinuierlich von 8 für das partikuläre organische Material (POM) bis auf 49 für die Fraktion < 0,5 kDa. Stabile Kohlenstoffisotope deuten darauf hin, dass lediglich das niedermolekulare DOM im Tiefenwasser der Kara See überwiegend marinen Ursprungs ist. Die hochmolekularen Bestandteile des Kara See DOM, sowie sämtliche Molekulargewichtsfractionen des Flusswassers werden dagegen klar von terrigenen Quellen dominiert, stammen also letztlich von Abbauprodukten terrestrischer Gefäßpflanzen. Das  $\delta^{13}\text{C}$  des HMW DOC eignet sich damit als Tracer für terrigenes Material. Elementare Zusammensetzung und Aminosäurespektren des organischen Materials deuten darauf hin, dass das DOM im Vergleich zum POM bereits ein fortgeschrittenes diagenetisches Stadium erreicht hat. Innerhalb des DOM ergibt sich ein systematischer Zusammenhang zwischen Abbaugrad und Molekulargröße. Die Sequenz des diagenetischen Abbaus verläuft demnach vom partikulären über das hochmolekulare bis zum niedermolekularen DOM. Damit konnte das für das DOM marinen Ursprungs entwickelte „size reactivity continuum model“, wonach hochmolekulare DOM-Bestandteile labilen und niedermolekulare vergleichsweise refraktären Charakter haben, erstmals auch für ein komplettes DOM-Molekulargrößenspektrum in einem System nachgewiesen werden, dass stark von terrigenen Einträgen geprägt ist.

Die Ergebnisse dieser Arbeit tragen wesentlich zum Verständnis der komplexen Zusammenhänge des DOM-Kreislaufs in den Ästuaren von Ob und Yenisei bei. Die hier ermittelten DOC-Einträge in die Kara See unterstreichen die Bedeutung beider Flüsse als Quelle für terrigenes DOM im Arktischen Ozean. Um jedoch anhand der DOC-Exporte von Ob und Yenisei in Zukunft großräumig Veränderungen des Arktischen Ökosystems zuverlässig evaluieren zu können, bedarf es weitergehender Untersuchungen. In Anbetracht der hohen Dynamik des Systems sollte in zukünftigen Studien dabei vor allem der saisonale Aspekt stärker als bisher berücksichtigt werden.

## Literaturverzeichnis

- Aagaard, K. und Carmack, E. C. (1989): The role of sea ice and other fresh water in the Arctic circulation. *J. Geophys. Res.*, 94, 14,485-14,498.
- Aiken, G.R. (1985): Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. In: Aiken, G.R., McKnight, D.M.; Wershaw, R.L. und MacCarthy, P. (eds.) *Humic Substances in soil, sediment and water*. 363-385. John Wiley & sons, New York.
- Aiken, G.R. und Cotsaris, E. (1995): Soil and hydrology: their effect on NOM. *J. Amer. Water Works Assoc.* 1995: 36-45.
- Alberts, J.J.; Takacs, M. und Egeberg, P.K. (2002): Total luminescence spectral characteristics of natural organic matter (NOM) size fractions as defined by ultrafiltration and high performance size exclusion chromatography (HPSEC). *Org. Geoch.* 33, 817-828.
- Amon, R.M.W. und Benner, R. (1994): Rapid cycling of high-molecular-weight dissolved organic matter in the ocean. *Nature*. 369, 549-552.
- Amon, R.M.W. und Benner, R. (1996 a): Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.*: 41/1, 41-51.
- Amon, R.M.W. und Benner, R. (1996 b): Photochemical and microbial consumption of dissolved organic carbon and dissolved oxygen in the Amazon River system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1783 -1792.
- Amon, R.M.W. und Spitzzy, A. (1999): Distribution of dissolved organic carbon during estuarine mixing in the southern Kara Sea. In: Matthiessen, J.; Stepanets, O.V.; Fütterer, D.K.; Galimov, E.M. (Eds.). *The Kara Sea Expedition of RV "Akademik Boris Petrov" 1997: First Results of a Joint Russian-German Pilot Study*. Reports on Polar Research, Vol. 300, 102-109.
- Amon, R.M.W. und Köhler, H. (2000): Distribution of surface salinity in the southern Kara Sea, Russia. In: Stein, R. und Stepanets, O. (Eds.). *Scientific Cruise Report of the Joint Russian-German Kara-Sea Expedition of RV "Akademik Boris Petrov" in 1999*. Reports on Polar Research, Vol. 360, 20-21.
- Amon, R.M.W., Fitznar, H.-P. und Benner, R. (2001): Linkages among the bioreactivity, chemical composition, and diagenetic state of marine dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 46, 287-297.
- Amon, R.M.W. (2002): The role of dissolved organic matter for the Arctic Ocean carbon cycle. In: Stein, R., Macdonald, R.W. (Eds.), *The Arctic Ocean Organic Carbon Cycle: Present and Past*, Springer Verlag, Berlin. in Druck.
- Amon, R.M.W.; Budéus, G. und Meon, B. (2003): Dissolved organic carbon distribution and origin in the Nordic Seas: Exchanges with the Arctic Ocean and the North Atlantic. *J. Geophys. Res.-Oceans*, in Druck.
- Anderson, L.G.; Jones, E.P. und Rudels, B. (1999): Ventilation of the Arctic Ocean estimated by a plume entrainment model constrained by CFCs. *J. Geophys. Res.*, 104, 13,423-13,429.
- Anne, C. O.; Trébouet, D.; Jaouen, P. und Quéméneur, F. (2001): Nanofiltration of seawater: fractionation of mono- and multi-valent cations. *Desalination*, Vol. 140 (1) (2001), 67-77.
- Artemyev, V.E. und Romankevich, E.A. (1988): Seasonal Variations in the Transport of Organic Matter in the North Dvina Estuary. In: Degens, E.T., Kempe, S., Naidu, S.N. (Eds.). *Transport of Carbon and Minerals in Major World rivers, Lakes and Estuaries Part 5*; Mittlg. Geol.-Paläont. Inst. Univ.Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderband 66, 177-184.
- Bauer, J.E. (2002): Carbon Isotopic Composition of DOM. In: Hansell, D. und Carlson, C. (Eds.): *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, Elsevier Science, 405-454.
- Benner, R.; Pakulski, J.D.; McCarthy, M.; Hedges, J.I. und Hatcher, P.G. (1992): Bulk chemical characterization of dissolved organic matter in the ocean. *Science* 255, 1561-1564.
- Benner, R.; Biddanka, B.; Black, B. und McCarthy, M. (1997): Abundance, size distribution and stable carbon and nitrogen isotopic compositions of marine organic matter isolated by tangential-flow ultrafiltration. *Mar. Chem.* 57 (3-4), 243-263.

- Benner, R. (1998): Cycling of dissolved organic matter in the ocean. In: Hessen, D.O. & Tranvik, L.J. (eds.) *Aquatic humic substances; Ecological studies* 133, 317-332.
- Benner, R. (2002): Chemical Composition and Reactivity. In: Hansell, D. und Carlson, C. (Eds.): *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, Elsevier Science, 367-403.
- Bleuten, W.; Vasiliev, S.V. und Yefremov, S.P. (2000): The west Siberian peat accumulating ecosystems, the missing sink for atmospheric carbon depletion. 11th international peat congress 2000, Quebec, Canada.
- Buffle, J.; Perret, D. und Newman, M. (1992): The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles, colloids and macromolecules. In: Buffle, J. und v. Leeuwen, H.P. (Eds): "Environmental Particles", IUPAC Series on Environmental Analytical and Physical Chemistry, Lewis Publishers, Chelsea, MI; 171-230.
- Burenkov, V.I.; Gol'din, Y.A.; Gureev, B.A. und Sud'bin, A.I. (1995): The basic notions of distribution of optical water properties in the Kara Sea. *Oceanology* 35, 346-357.
- Buesseler, K.O.; Bauer, J.; Chen, R.; Eglinton, T.; Gustafsson, O.; Landing, W.; Mopper, K.; Moran, S.B.; Santschi, P.; Vernon Clark, R. und Wells, M. (1996): Sampling marine colloids using cross-flow filtration: overview and results from an intercomparison study. *Mar. Chem.* 55, 1-31.
- Cadee, G.C.; Rusmiputro, S. und Hegeman, J. (1993): Conservative and Non-conservative Mixing of DOC in some Indonesian Estuaries. In: Kempe, S, Eisma, D., Degens, E.T. (Eds.). *Transport of Carbon and Nutrients in Lakes and Estuaries, Part 6.*, Mittlg. Geol.-Paläont.Inst. Univ.Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderband 74, 227-239.
- Camill, P.; Lynch, J.A.; Clark, J.S.; Adams, J.B. und Jordan, B. (2001) Changes in biomass, aboveground net primary production, and peat accumulation following permafrost thaw in the boreal peatlands of Manitoba, Canada. *Ecosystems* 4, 461-478.
- Carlson, D.J.; Brann, M.L.; Mague, T.H. und Mayer, L.H. (1985): Molecular weight distribution of dissolved organic Materials in seawater determined by ultrafiltration: a re-examination. *Mar. Chem.* 16, 155-171
- Cauwet, G. und Sidorov, I. (1996): The biogeochemistry of Lena River: organic carbon and nutrients distribution. *Mar. Chem.* 53, 211-227.
- Cauwet, G. (2002): DOM in the coastal zone. In: Hansell, D. und Carlson, C. (Eds.): *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, Elsevier Science, 579-609.
- Cheryan, M. (1998): *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Co., Lancaster, PA, 527 p.
- Coble, P. G.; Schultz, C. A und Mopper, K. (1993): Fluorescence contouring analysis of DOC Intercalibration Experiment samples: A comparison of techniques. *Mar. Chem.* 41, 173-178.
- Coble, P. (1996): Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 51, 325-346.
- Corti, S., Molteni, F. und Palmer, T. N. (1999): Signature of recent climate change in frequencies of natural atmospheric circulation regimes. *Nature* 398, 799-802.
- Cowie, G. L. und Hedges, J. I. (1992): Sources and reactivities of amino acids in a coastal marine environment. *Limnol. Oceanogr.* 37, 703-724.
- Cowie, G. L. und Hedges, J. I. (1994): Biochemical indicators of diagenic alteration in natural organic matter mixtures. *Nature* 369, 304-307.
- Cronan, C. S. (1990): Patterns of organic acid transport from forested watersheds to aquatic ecosystems. In: Perdue, E. M. & Gjessing, E. T. (eds.): *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*, Springer, 245-260.
- Dai, M.H. und Martin, J.M. (1995): First data on the trace metal level and behavior in two Arctic river/estuarine systems: Ob and Yenisei and the adjacent Kara Sea, Russia. *Earth and Plan. Sc. letters* 131, 127-141.
- Dai, M.H.; Buesseler, K.O.; Ripple, P.; Andrews, J.; Belastock, R.A.; Gustafsson, O. und Moran, S.B. (1998): An evaluation of two cross-flow ultrafiltration membranes to isolate marine organic colloids. *Mar. Chem.* 62, 117-136.

- Dai, M.H. und Benitez-Nelson, C.R. (2001): Colloidal organic carbon and  $^{234}\text{Th}$  in the Gulf of Maine, *Mar. Chem.* 74, 181-196
- Dauwe, B.; Middelburg, J.J.; Herman, P.M.J. und Heip, C.H.R. (1999): Linking diagenetic alterations of amino acids and bulk organic matter reactivity. *Limnol. Oceanogr.* 44, 1809-1814.
- Del Castillo, C. E.; Coble, P. G.; Morell, J. M.; Lopez, J. M. und Corredor, J. E. (1999): Analysis of the optical properties of the Orinoco River plume by absorption and fluorescence spectroscopy. *Mar. Chem.* 66, 35-51.
- Deuser, W. G. (1988): Whither organic carbon? *Nature* 332, 396-397.
- Dittmar, T. und Kattner, G. (2003): The biogeochemistry of the river and shelf ecosystem of the Arctic Ocean: a review, in Druck.
- Druffel, E.R.M.; Williams, P.M.; Bauer, J.E. und Ertel, J.R. (1992): Cycling of dissolved and particulate organic matter in the open ocean. *J. Geophys. Res.* 97, 15639-15659
- Egeberg, P. K. und Christy, A. A. (1999): Determination of the number of components, and molecular size of NOM (natural organic matter) by diffusivity and numeric decomposition of UV/VIS spectra. 7th Nordic Symposium on Humic Substances, Kristiansand, Norwegen, June 1999, Book of Abstracts, 27-28.
- Ertel, J.R.; Hedges, J.I.; Devol, A.H. und Richey, J.R. (1986): Dissolved humic substances in the Amazon River system. *Limnol. Oceanogr.* 314, 739-754.
- Ertl, S.; Ehrhardt, L. und Spitzky, A. (in Vorb.): Determination of dissolved organic carbon contents (DOC) in saline solutions by continuous-flow-high temperature-combustion (CFHTC).
- Eswaran, H.; Van den Berg, E. und Reich, P. (1993): Organic Carbon in soils of the world. *J. Soil Sc. Soc. Am.* 57, 192-194.
- Evans, C.D.; Freeman, C; Monteith D.T.; Reynolds, B. und Fenner, N. (2002): Climate change: Terrestrial export of organic carbon. *Nature* 415, 862.
- Feger, K.-H.; Köhler, H. und Armbruster, M. (1999): Water chemistry in a forested catchment as influenced by biogeochemical transformations in riparian soils. *Forstw. Cbl.* 118, 345-354.
- Fengler, G. (1996) : Zur Konzentration und Molekulargewichtsverteilung gelöster organischer Substanzen am Beispiel von gelöstem organischen Kohlenstoff. Analytische Methoden und ihre Anwendung. Diss. Fachber. Geowiss.; Univ. Hamburg. 183 S.
- Fox, L.E. (1983): The removal of dissolved humic acid during estuarine mixing. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 16, 431-440.
- Freeman, C; Evans, C.D. und Monteith D.T. (2001): Export of organic carbon from peat soils. *Nature* 412, 785.
- Ghosh, K. und Schnitzer, M. (1980): Makromolekulare Strukturen von Huminstoffen. *Soil. Sci.* 129, 266-276.
- Gimbel und Lipp (1991) : Kolloidchemische Aspekte in Wässern - Fouling von Membranoberflächen durch kolloidale Wasserinhaltsstoffe. *Vom Wasser* 77, 209-222.
- Gitelson, I.I.; Abrasov, N.S. und Gladyshev, M.I. (1988): The main Hydrological and Hydrobiological characteristics of the Yenisei River. In: Degens, E.T., Kempe, S., Naidu, S.N. (Eds.). *Transport of Carbon and Minerals in Major World rivers, Lakes and Estuaries Part 5*; Mittlg. Geol.-Paläont. Inst. Univ.Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderband 66. 43-46.
- Gjessing, E. T. (1965): Use of Sephadex gels for the estimation of molecular weight of humic substances in natural waters. *Nature* 208: 1091-1092.
- Gjessing, E. T.; Egeberg, P. K. und Hakedal, J. (1999): Natural organic matter in drinking water – the "NOM Typing Project", background and basic characteristics of original water samples and NOM isolates. *Environ. Internat.* 25: 145-159.
- Gordeev, V.V.; Martin, J.M.; Sidorov, I.S. und Sidorova, M.V. (1996): A reassessment of the Eurasian river input of water, sediment, major elements and nutrients to the Arctic Ocean. *American Journal of Science* Vol. 296, 664-691.
- Gordeev, V.V. und Tsirkunov, V.V. (1998): River Fluxes of Dissolved and Suspended Substances. In: Kimstach, V., Meybeck, M., Baroudy, E. (Eds.). *A Water Quality Assessment of the Former Soviet Union*, London: E & FN Spon, 310-350.

- Gorham, E. (1991): Northern peatlands role in the carbon cycle and probable responses to climatic warming. *Ecological Applications* 1, 182-195.
- Griffis, T.J. und Rouse, W.R. (2001): Modelling the interannual variability of net ecosystem CO<sub>2</sub> exchange at a subarctic sedge fen. *Global Change Biology* 7, 511-530.
- Guo, L.D.; Santschi, P.H. und Warnken, K.W. (1995): Dynamics of dissolved organic carbon (DOC) in oceanic environments. *Limnol. Oceanogr.* 40, 1392-1403.
- Guo, L.; Santschi, P.H.; Cifuentes, L.A.; Trumbore, S. und Southon, J. (1996): Cycling of high molecular weight dissolved organic matter in the Middle Atlantic Bight as revealed by carbon isotopic (<sup>13</sup>C and <sup>14</sup>C) signatures. *Limnol.Oceanogr.* 41, 1242-1252.
- Guo, L. und Santschi, P.H. (1996): A critical evaluation of ultrafiltration for dissolved organic carbon in seawater. *Mar. Chem.* 55, 113-127.
- Guo, L. und Santschi, P.H. (1997): Composition and cycling of colloids in marine environments. *Reviews of Geophysics* 35, 17-40.
- Guo, L. und Santschi, P.H. (1997): Isotopic and elemental characterization of colloidal organic matter from the Chesapeake Bay and Galveston Bay. *Mar. Chem.* 59, 1-15.
- Guo, L.; Hunt, B. J. und Santschi, P. H. (2001): Ultrafiltration behaviour of major ions (Na, Ca, Mg, F, Cl, SO<sub>4</sub>) in natural waters. *Water Research*, 35 (6), 1500-1508.
- Gustafsson, O.; Buesseler, K.O. und Gschwend, P.M. (1996): Tests on the integrity of cross-flow filtration for marine colloids, *Mar. Chem.*, 55 93-111
- Gustafsson, O. und Gschwend, P.M. (1997): Aquatic colloids: Concepts, definitions and current challenges. *Limnol. Oceanogr.* 42, 519-528.
- Guay, C.K.; Klinkhammer, G.K.; Kenison Falkner, K.; Benner, R.; Coble, P.G.; Whittedge, T.E.; Black, B.; Bussell, F.J. und Wagner, T.A. (1999): High-resolution measurements of dissolved organic carbon in the Arctic Ocean by in situ fiberoptic spectrometry. *Geophys. Res. Lett.* 26, 1007-1010.
- Haake, B.; Ittekkot, V.; Ramaswamy, V.; Nair, R.R. und Honjo, S. (1992): Fluxes of amino acids and hexosamines to the deep Arabian Sea. *Mar. Chem.* 40, 291-314.
- Haake, B.; Ittekkot, V.; Rixen, T.; Ramaswamy, V.; Nair, R.R. und Curry, W.B. (1993): Seasonality and interannual variability of particle fluxes to the deep Arabian Sea. *Deep-Sea Res.* I 40, 1323-1344.
- Hanzlick, D. und Aargard, K. (1980): Freshwater and Atlantic Water in the Kara Sea. *Journal of Geophysical Research* 85, No. C9, 4937-4942.
- Harms, I.H. und Karcher, M.J. (1999): Modelling the seasonal variability of hydrography and circulation in the Kara Sea. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 104, 13.431-13.448.
- Harms, I.H.; Karcher, M.J. und Dethleff, D. (2000): Modelling Siberian river runoff – implications for contaminant transport in the Arctic Ocean. *Journal of Marine Systems*, Vol. 27, 95-115.
- Hatcher, P. G. und Spiker, E. C. (1988): Selective degradation of plant biomolecules. In: *Humic Substances and their role in the environment* (Eds: Frimmel, F. H. und Christman, R. F.), John Wiley & Sons, Chichester, 59-74.
- Hedges, J.I. (1992): Global biogeochemical cycles: Progress and problems. *Mar. Chem.* 39, 67-93.
- Hedges, J.I.; Hatcher, P.G.; Ertel, J.R. und Meyers-Schulte, K.J. (1992): A comparison of dissolved humic substances from seawater with Amazon River counterparts by <sup>13</sup>C-NMR spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1753-1757.
- Hedges, J.I.; Keil, R.G. und Benner, R. (1997): What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Org. Geochem.* Vol. 27, 195-212.
- Hedges, J.I.; Mayorga, E.; Tsamakis, E.; McClain, M.E.; Aufdenkampe, A.; Quay, P.; Richey, J.E.; Benner, R.; Opsahl, S.; Black, B.; Pimentel, T.; Quintanilla, J. und Maurice, L. (2000): Organic matter in Bolivian tributaries of the Amazon river: A comparison to the lower mainstream. *Limnol. Oceanogr.* 45, 1449-1466.
- Hedges, J.I. (2002): Why dissolved organic matter: A marine retrospective. In: Hansell, D. und Carlson, C. (Eds.): *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, Elsevier Science, 367-403.
- Hemond, H.F. (1992): Role of organic acids in acidification of freshwaters. In: Steinberg, C. und Wright, R.F. (Hrsg.): *Acidification of Freshwater Ecosystems*, Wiley Publishers, 103-115.

- Hobbie, J. E. (2000): Estuarine Science: The Key to Progress in Coastal Ecological Research. In: J. E. Hobbie (ed.), Estuarine Science. A Synthetic Approach to Research and Practice. Island Press, Washington, DC, 1-11.
- Holmes, R.M.; Peterson, B.J.; Gordeev, V.V.; Zhulidov, A.V.; Meybeck, M.; Lammers, R.B. und Vörösmarty, C.J. (2000): Flux of nutrients from Russian rivers to the Arctic Ocean: Can we establish a baseline against which to judge future changes? *Water Resources Research* Vol. 36, No. 8, 2309-2320.
- Holmes, R.M.; Peterson, B.J.; Zhulidov, A.V.; Gordeev, V.V.; Makkaveev, P.A.; Stunzhas, P.A.; Kosmenko, L.S.; Köhler, H. und Shiklomanov, A.I. (2001): Nutrient Chemistry of the Ob and Yenisei rivers, Siberia: results from June 2000 expedition and evaluation of long-term data sets. *Mar. Chem.* 75, 219-227.
- Houghton, J. T.; Filho, L. G. M.; Callander, B. A.; Harris, N.; Kattenberg, A. und Maskell, K. (1996): Climate Change 1995 - the Science of Climate Change: Contribution of WGI to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge (UK).
- Huber, S.A.; Gordalla, B.C. und Frimmel, F.H. (1992): Fortschritte bei der Bestimmung von organisch gebundenen Kohlenstoff in aquatischen Systemen. *Technisches Messen* 59, 160-166.
- IPPC, Climate Change (2001): The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (edited by J.T. Houghton et al.), Cambridge University Press, Cambridge, 2001, 881pp.
- Ittekkot, V.; Deuser, W.T. und Degens, E.T. (1984): Seasonality in the fluxes of sugars, amino acids and amino sugars to the deep ocean: Sargasso Sea. *Deep Sea Research*. 31: 1057-1069
- Jennerjahn, T.C. und Ittekkot, V. (1997): Organic matter in sediments in the mangrove areas and adjacent continental margins of Brazil: I. Amino acids and hexasamines. *Oceanologica Acta*, Vol. 20.2, 358-369.
- Kattner, G.; Lobbes, J.M.; Fitznar, H.P.; Engbroth, R.; Nöthig, E.-M. und Lara, R.J. (1999): Tracing dissolved organic substances and nutrients from the Lena River through the Laptev Sea, Arctic. *Mar. Chem.* 65, 25-39.
- Kieber, D.J.; Mc Daniel, J. und Mopper, K. (1989): Photochemical source of biological substrates in seawater: implications for carbon cycling. *Nature*, 341, 637-639.
- Kodina, L.A. (2001): The carbon isotope composition of phytoplankton along the Ob- Kara Sea transect in August-September 1999, *Reports on Polar Research*, 393, 157-160.
- Köhler, H. und Simstich, J. (2001): Distribution of surface water salinity. In: Stein, R., Stepanets, O. (Eds.) *The German-Russian Project on Siberian River Run-off, SIRRO. Scientific Cruise Report of the Kara-Sea Expedition "SIRRO 2000" of RV "Akademik Boris Petrov" and first results. Reports on Polar Research*, 393, 15-17.
- Köhler, H.; Meon, B.; Gordeev, V.V.; Spitzzy, A. und Amon, R.M.W. (2002): Dissolved organic matter (DOM) in the estuaries of Ob and Yenisei and the adjacent Kara-Sea, Russia. *Proceedings in Marine Science*, Vol. 6, 281-310.
- Koprivnjak, J.F.; Blanchette, J.G. ; Bourbonniere, R.A. ; Clair, T.A. ; Heyes, A ; Lum K.R. ; Mc Crea, R. und Moore, T.R. (1995): The underestimation of Dissolved Organic Carbon in Freshwaters. *Water Research* Vol. 29 No.1, 91-94.
- Koroleff, F. (1983): Total and organic nitrogen. In: Grasshoff, K., Ehrhardt, M., Kremling, K. (Eds.), *Methods in seawater analyses*. Verlag Chemie, Weinheim, 162-173.
- Kortelainen, P. (1993): Contribution of organic acids to the acidity of Finnish lakes. *Publ. Water Envir. Res. Inst.* 13: 1-48.
- Kortelainen, P. (1999): Occurrence of humic waters. In: *Limnology of Humic waters*, Keskitalo, J. & Eloranta, P. (Hrsg.), 41-57.
- Lara, R. J. und Thomas, D. N. (1995): Formation of recalcitrant organic matter: Humification dynamics of algal derived dissolved organic carbon and its hydrophobic fractions. *Mar. Chem.* 51: 193-199.

- Lara, R.J.; Rachold, V.; Kattner, G.; Hubberten, H.W.; Guggenberger, G.; Skoog, A. und Thomas, D.N. (1998): Dissolved organic matter and nutrients in the Lena River, Siberian Arctic: Characteristics and distribution. *Mar. Chem.* 59, 301-309.
- Lee, C. und Cronin, C. (1984): Particulate amino acids in the sea: Effects on primary productivity and biological decomposition. *J. Mar. Res.* 42, 1075-1097.
- Lee, C. und Wakeham, S.G. (1992): Organic matter in the water column: future research challenges. *Mar. Chem.* 39, 95-118.
- Lee, H.; Amy, G.; Cho, J.; Yoon, Y.; Moon, S.-H. und Kim, I.S. (2001): Cleaning Strategies for flux recovery of an ultrafiltration membrane fouled by natural organic matter. *Wat. Res.* Vol. 35, No. 14, 3301-3308.
- Lein, A.Y.; Rusanov, I.I.; Savichev, A.S.; Pimenov, N.V.; Miller, Y..M.; Pavlova, G.A und Ivanov, M.V. (1996) Biogeochemical Processes of the Sulphur and Carbon Cycles in the Kara Sea. *Geochemistry International*, Vol. 34, 925-941.
- Libes, S.M. (1992): *An Introduction to Marine Biogeochemistry*. John Wiley and Sons, Inc., N.Y. 734 S.
- Liltved, H.; Wright, R. und Gjessing, E. (2001): Mapping of NOM increases in Norwegian surface water and possible causes (In Norwegian). *Vann*, 25-41.
- Lisitsyn, A.P. (1995): The marginal filter of the ocean. *Oceanology*, 34, 671-682.
- Lobbes, J.M.; Fitznar, H.P. und Kattner, G. (2000): Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean. *Geoch. Cosm. Acta*, 64, 2973-2983.
- Ludwig, W.; Probst, J.L. und Kempe, S. (1996): Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Global Biogeochemical Cycles*, Vol. 10, No.1, 23-41.
- Makaveev, P.N.; Stunzhas, P.A.; Khlebopashev, P.V.; Gordeev, V.V.; Holmes, R.M., Peterson, B.J. und Shiklomanov, A.I. (2001): Flux of nutrient from Ob and Yenisei Rivers to the Arctic Ocean: Results from June 2000 Expeditions. *Proceedings of the Arctic Regional Centre* Vol. 3 Ch. 2, 97-106.
- Maltseva, A.V. (1980): Mean perennial discharge of organic substances from the territory of the USSR and its temporal variation (in Russian), *Gidrokhimicheskiye Materialy*, v. 68: Leningrad, Gidrometeoizdat, 14-21.
- Mannino, A. and Harvey, H.R. (2000): Biochemical composition of particles and dissolved organic matter along an estuarine gradient: Sources and implications for DOM reactivity. *Limnol. Oceanogr.* 45 (4), 775-788.
- Mantoura, R.F.C. und Woodward, E.M.S. (1983): Conservative behavior of riverine dissolved organic carbon in the Severn Estuary: chemical and geochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 1293-1309.
- Matthiessen, J. und Stepanets, O. (1998): Scientific Cruise Report of the Kara-Sea Expedition of RV "Akademik Boris Petrov" in 1997. *Reports on Polar Research* 266.
- McCarthy, M.; Hedges, J. und Benner, R. (1996) Major biochemical composition of dissolved high molecular weight organic matter in seawater. *Mar. Chem.* Vol. 55 (3-4), 281-297.
- McClimans, Th.A.; Johnson, D.R.; Krosshaven, M, King, S.E.; Carroll, J. und Grenness, O. (2000): Transport processes in the Kara Sea. *Journal of Geophysical Research* Vol. 105, No. C6, 14.121-14.139.
- McKnight, D. M.; Boyer, E. W.; Westerhoff, P. K.; Doran, P. T.; Kulbe, T. und Andersen, D. T. (2001): Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. & Oceanogr.* 46, 38-48.
- McLean, R.; Oswood, M. W.; Irons J. G. und McDowell, W.H. (1999). The effect of permafrost on stream biogeochemistry: A case study of two streams in the Alaskan taiga, U.S.A. *Biogeochemistry* 47, 237-265.
- Melillo, J.M.; Steudler, P.A.; Aber, J.D.; Newkirk, K.; Lux, H.; Bowles, F.P. ; Catricala, C.; Magill, A.; Ahrens, T. und Morrisseau S. (2002): Soil Warming and Carbon-Cycle Feedbacks to the Climate System. *Science* 298, 2173-2176.

- Meon, B. und Köhler, H. (2002): Bacterial consumption and transformation of dissolved organic matter (DOM) in the rivers Ob, Yenisei and the adjacent Kara-Sea. In: Stein, R. and Stepanets, O. (Eds.). Scientific Cruise Report of the Kara-Sea Expedition 2001 of RV "Akademik Boris Petrov": The German-Russian Project on Siberian River Run-Off (SIRRO) and the EU Project "ESTABLISH". Reports on Polar Research, Vol. 419, 121-126.
- Meon, B.; Amon, R.M.W. und Köhler, H. (2002): Bacterial utilization of dissolved organic matter (DOM) in the rivers Ob, Yenisei and the adjacent Kara Sea. "3rd Workshop Siberian River Run-off (SIRRO)" Moskau, Mai 2002, Abstract.
- Meybeck, M. (1982): Carbon, nitrogen and phosphorous transport by world rivers. *American Journal of Science*, 282, 401-450.
- Mikhailov, V.N. (1997): River mouths of Russia and adjacent countries: past, present and future. GEOS, Moscow.
- Mopper, K. und Schultz, C. (1993) Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components. *Mar. Chem.* 41, 229-238.
- Mopper, K.; Zhou, X.; Kieber, R.J.; Kieber, D.J.; Sikorski, R.J. und Jones, R.D. (1991): Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle. *Nature* 353, 60-62.
- Mopper, K. und Kieber, D.J. (2000): Marine photochemistry and its impact on carbon cycling. In: de Mora, S., Demers, S.; Vernet, M. (Eds.). *The effects of UV radiation in the marine environment*, Cambridge university press., 101-129.
- Moore, R.M.; Burton, J.D.; Williams, P.J. und Young, M.L. (1979): The behavior of dissolved organic material, iron and manganese in estuarine mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 919-926.
- Moran, M. A. und Hodson, R. E. (1994): Dissolved humic substance of vascular plant origin in a coastal marine environment. *Limnol. Oceanogr.* 39: 762-771.
- Miller, P. C.; Kendall, R. und Oechel, W.C. (1983): Simulating carbon accumulation in northern ecosystems. *Simulation* 40, 119-131.
- Mullholland, P. J.; Dahm, C. N.; David, M. B.; Di Toro, D. M.; Fisher, T. R.; Hemond, H. F.; Kögel-Knabner, I.; Meybeck, M. H.; Meyer, J. L. und Sedell, J. R. (1990): What are the temporal and spatial variations of organic acids at the ecosystem level? In: Perdue, E. M. & Gjessing, E. T. (eds.): *Organic acids in aquatic ecosystems*, Springer, 315-329.
- Myneni, S.C.B.; Brown, J.T.; Martinez, G.A. und Meyer-Ilse, W. (1999): Imaging of Humic Substance Macromolecular Structures in Water and Soils, *Science* 286, 1335-1337.
- Nesterova, I.L. (1960): Chemical composition of suspended and dissolved matter in the Ob river (in Russian). *Geochimica* 4, 355-361.
- Ødegaard, H. und Koottatep, S. (1981): Removal of humic substances from natural waters by reverse osmosis. *Water Res.* 16, 613-620.
- Oechel, W.C.; Hastings, S.J.; Vourlitis, G.; Jenkins, M.; Riechers, G. und Grulke, N. (1993): Recent change of Arctic tundra ecosystems from a net carbon sink to a source. *Nature*, 361, 520-523
- Oechel, W.C.; Vourlitis, G.L.; Hastings, S.J.; Zulueta, R.C.; Hinzman, L. und Kane, D. (2000): Acclimation of ecosystem CO<sub>2</sub> exchange in the Alaskan Arctic in response to decadal climate warming. *Nature* 406, 978-981.
- Ogura, N. (1977): High molecular weight organic matter in seawater, *Mar. Chem.* 5, 535-549.
- Opsahl, S. und Benner, R. (1997): Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic matter in the ocean. *Nature* 386, 480-482.
- Opsahl, S.; Benner, R. und Amon, R.M.W. (1999): Major flux of terrigenous dissolved organic matter through the Arctic Ocean. *Limnol. & Oceanogr.* 44/8, 2017-2023.
- Orlov, D. S.; Amosova, I. A. und Glebova, G. I. (1975): Molecular parameters of humic acids. *Geoderma* 13, 211-229.
- Parlanti, E.; Worz, K.; Geoffroy, L. und Lamotte, M. (2000): Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry* 31, 1765-1781.



- Pavlov, V.K. und Pfirman, S.L. (1995) Hydrographic structure and variability of the Kara Sea: Implications for pollutant distribution, *Deep Sea Research*. Part II, 42, 1369-1390.
- Pavlov, V.K.; Timohov, L.A.; Baskakov, G.A.; Kulakov, M.Yu.; Kurazhov, V.K.; Pavlov, P.V.; Pivovarov, S.V und Stanovoy, V.V. (1994): The Kara Sea. In: Hydrometeorological regime of the Kara, Laptev and East-Siberian Seas. Chap.1, Federal Service of Russia for Hydrometeorology and Monitoring of the Environment. The Arctic and Antarctic Research Institute, St. Petersburg.
- Peltzer, E.T. und Brewer, P.G. (1993): Some practical aspects of measuring DOC-sampling artefacts and analytical problems with marine samples. *Mar. Chem.* 41, 243-252.
- Post, W.M. (1993): Organic carbon in soil and the global carbon cycle. In: Heimann, M., (Ed.) *The global carbon cycle*. Springer, New York, 277-302.
- Prentice, I.C.; Farquhar, G.D.; Fasham, M.J.R.; Goulden, M.L.; Heimann, M.; Jaramillo, V.J.; Kheshgi, H.S.; Le Quere, C.; Scholes, R.J. und Wallace, D.W.R. (2001): The Carbon cycle and atmospheric carbon dioxide. In: Houghton, J.T.; Ding, Y.; Griggs, D.J.; Noguer, M; van der Linden, P.J.; Dai, X.; Maskell, K. und Johnson, C.A. (Hrsg.): *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the International Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge UK, 183-238.
- Qian, J. und Mopper, K. (1996): Automated high-performance, high temperature combustion total organic carbon analyzer, *Anal. Chem.* 68-18, 3090-3097.
- Raymond, P. A. und Bauer, J. E., (2001a): Riverine export of aged terrestrial organic matter to the North Atlantic Ocean. *Nature* 409, 497-500.
- Raymond, P. A. und Bauer, J. E., (2001b): Use of  $^{13}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$  natural abundances for evaluating riverine, estuarine and coastal DOC and POC sources and cycling: A review and synthesis. *Org. Geochem.* 32, 469-485.
- Robinson, S.D. und Moore, T.R. (2000): The influence of permafrost and fire upon carbon accumulation in high boreal peatlands, Northwest Territories, Canada. *Arctic, Antarctic and Alpine Research* 32,155-166.
- Romankevich, E.A.(1984): *Geochemistry of organic matter in the ocean*. Springer Verlag Berlin. 334S.
- Romankevich, E.A. und Artemyev, V.E. (1985): Input of organic Carbon into Seas and Oceans bordering the Territory of the Soviet Union. In: Degens, E.T., Kempe, S., Herrera, R. (Eds.). *Transport of Carbon and Minerals in Major World rivers, Part 3;*, Mittlg. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderband 58, 459-469.
- Romankevich, E.A. und Ljutsarev, S.V. (1990): Dissolved organic carbon in the ocean. *Mar. Chem.* 30. 161-178.
- Romankevich, E.A. und Vetrov, A.A. (2002): *Cycle of Carbon in the Russian Arctic Seas* (in Russian). Nauka, Moscow.
- Sakshaug, E. (2003): Primary production in the Arctic Seas. In: Stein, R., Macdonald, R.W.(Eds.), *The Arctic Ocean Organic Carbon Cycle: Present and Past*, Springer Verlag, Berlin.
- Savelieva, N. I.; Semiletov, I. P.; Vasilevskaya, L. N. und Pugach, S. P. (2000): A climate shift in seasonal values of meteorological and hydrological parameters for Northeastern Asia. *Prog. Oceanogr.* 47, 279.
- Santschi, P.H.; Guo, L.; Baskaran, S.; Trumbore, S; Southon, J.; Biachi, T.; Honeyman, B. und Cifuentes, L.(1995): Isotopic evidence for the contemporary, origin of high-molecular-weight organic matter in oceanic environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 625-631.
- Schiff, S.L.; Aravena, R.; Trumbore, S.E.; Hinton, M.J.; Elgood, R. und Dillon, P.J. (1997): Export of DOC from forested catchments on the Precambrian Shield of central Ontario: Clues from  $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$ . *Biogeochemistry* 36, 43-65.
- Schlesinger, W.H. (1991): *Biogeochemistry: An analysis of global change*. Academic Press, New York.
- Schlosser, P.; Bauch, D.; Fairbanks, R. und Bönisch, G. (1994): Arctic river-runoff: mean residence time on the shelves and in the halocline. *Deep-Sea Res.* 41, 1053-1068
- Schulten, H.R. und Schnitzer, M. (1997): Chemical model structures for soil organic matter and soils. *Soil Sci.* 162, 115-130.

- Serreze, M.C.; Walsh, J.E.; Chapin F.S.; Osterkamp, T.; Dyurgerov, M.; Romanovsky, V.; Oechel, W.C.; Morison, J.; Zhang, T. und Barry, R.G. (2000): Observational evidence of recent change in the northern high latitude environment. *Climatic Change*, 46, 159-207.
- Sharp, J. (1973): Total organic carbon in seawater-Comparison of measurements using persulfate oxidation and high temperature combustion. *Mar. Chem.* 1, 211-229.
- Sharp, J.H.; Benner, R.; Bennett, L.; Carlson, C.A.; Fitzwater, S. E.; Peltzer, E. T. und Tupas, L.M. (1995): Analyses of dissolved organic carbon in seawater: the JGOFS EqPac methods comparison. *Mar. Chem.* 48, 91-108.
- Sharp, J.H.; Rinker, K.R.; Savidge, K.B.; Abell, J.; Benaim, J.Y.; Bronk, D.; Burdige, D.J.; Cauwet, G.; Chen, W.; Doval, M.D.; Hansell, D.; Hopkinson, C.; Kattner, G.; Kaumeyer, N.; McGlathery, K.J.; Merriam, J.; Morley, N.; Nagel, K.; Ogawa, H.; Pollard, C.; Pujo-Pay, M.; Raimbault, P.; Sambrotto, R.; Seitzinger, S.; Spyres, G.; Tirendi, F.; Walsh, T.W. und Wong, C.S. (2002): A preliminary methods comparison for measurement of dissolved organic nitrogen in seawater. *Mar. Chem.* 78, 171-184.
- Shiklomanov, I.A.; Shiklomanov, A.I.; Lammers, R.B.; Vörösmarty, C.J.; Peterson, B.J. und Fekete, B. (2000): The dynamics of river water inflow to the Arctic Ocean. In: Lewis, E.L., Jones, E.P., Lemke, P., Prowse, T.D., Wadhams, P. (Eds.), *The freshwater budget of the Arctic Ocean: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, Tallinn, Estonia, 27 April-1May 1998*. Dordrecht: Kluwer, 281-296.
- Shmelkov, B; Latko, A. und Stanovoy, V. (2002): Hydrological conditions in the Kara Sea during summer cruise 2001. In: Stein, R. und Stepanets, O. (Eds.). *Scientific Cruise Report of the Kara-Sea Expedition 2001 of RV "Akademik Boris Petrov": The German-Russian Project on Siberian River Run-Off (SIRRO) and the EU Project "ESTABLISH"*. Reports on Polar Research, Vol. 419, 6-12.
- Sholkovitz, E.R. (1976): Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol 40, 831-845.
- Siegenthaler, U. und Sarmiento, J. (1993): Atmospheric Carbon Dioxide and the Ocean. *Nature* 365, 119-125.
- Skjelkvåle, B.L. (2000) : Draft 12-year report. Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring of Acidification of Rivers and Lakes. ICPwaters report. Norwegian Inst. for Water research. Oslo, Norway. 93S.
- Skoog, A.; Thomas, D.; Lara, R. und Richter, K.-U. (1997): Methodological investigations on DOC determinations by the HTCO method. *Mar.Chem.* 56, 39-44.
- Sontheimer, H.; Spindler, P. und Rohmann, U. (1980) *Wasserchemie für Ingenieure*. ZfGW-Verlag, Frankfurt (Main), 492 S.
- Spyres, G.; Nimmo, M.; Worsfold, P.J. und Achterberg, E.P. (2000): Determination of dissolved organic carbon in seawater using high temperature catalytic oxidation techniques. *Trends in Analytical Chemistry* 19(8),498-506.
- Spitzzy, A. und Leenheer, J. (1991): Dissolved Organic Carbon in Rivers. In: Degens, E.T., Kempe, S., Richey, J.E. (Eds.). *Biogeochemistry of Major World Rivers*. J. Wiley & Sons, Chichester, SCOPE 43, 213-232.
- Spitzzy, A. und Ittekkot, V. (1991): Dissolved and particulate organic matter in rivers. In: Mantoura, R.F.C. et al. (eds.) *Ocean Margin Processes in Global Change*, John Wiley & Sons Ltd., 5-17.
- Spitzzy, A. und Köhler, H. (1999): Jahreszeitlicher Verlauf von DOC-Austrägen aus dem Einzugsgebiet der Großen Ohe. In: *Einzugsgebiet Große Ohe - 20 Jahre hydrologische Forschung im Nationalpark Bayerischer Wald*. Symposiumsbericht 11.05.1999, 117-124
- Spitzzy, A.; Köhler, H. und Ertl, S. (2002): Siberian Estuaries (Ob and Yenisei): DOC, its molecular weight fractions and stable carbon isotope composition. "7th International Biogeochemistry Symposium, 28th - 30th May 2002, Grimstad"; Abstract.
- Staude, E. (1991) *Membranen und Membranprozesse*, VCH, Weinheim, 325 S.
- Steele, M. und Boyd, T. (1998): Retreat of the cold halocline layer in the Arctic Ocean, *J. Geophys. Res.*, 103 (C5), 10419-10435.

- Stein, R. und Stepanets, O. (2000): Scientific Cruise Report of the Joint Russian-German Kara-Sea Expedition of RV "Akademik Boris Petrov" in 1999. Reports on Polar Research, Vol. 360.
- Stein, R. und Stepanets, O. (2001): The German-Russian Project on Siberian River Run-off, SIRRO. Scientific Cruise Report of the Kara-Sea Expedition "SIRRO 2000" of RV "Akademik Boris Petrov" and first results. Reports on Polar Research, Vol. 393.
- Stein, R. and Stepanets, O. (2002): Scientific Cruise Report of the Kara-Sea Expedition 2001 of RV "Akademik Boris Petrov": The German-Russian Project on Siberian River Run-Off (SIRRO) and the EU Project "ESTABLISH". Reports on Polar Research, Vol. 419.
- Steinberg, C.E.W. (2001): Biogeochemische Regulation in limnischen Ökosystemen: Zur ökologischen Bedeutung von Huminstoffen. Ecomed-Verlag, Landsberg/Lech.
- Stunzhas, P.A. (1995): Differentiation of Ob and Yenisei waters in the Kara Sea by alkalinity and silicate. *Oceanology*, 35, 197-201.
- Sun, L.; Perdue, E. M.; Meyer, J. L. und Weis, J. (1997): Use of elemental composition to predict bioavailability of dissolved organic matter in a Georgia river. *Limnol. Oceanogr.* 42, 714-721.
- Tacacs, M und Alberts, J.J. (2001): Apparent size distribution and properties of natural organic matter isolated from six rivers in southeastern Georgia, USA. IHSS-seminar V-2001.
- Telang, S.A.; Pocklington, R.; Naidu, A.S.; Romankevich, E.A.; Gitelson, I.I. und Gladyshev, M.I. (1991): Carbon and Mineral Transport in Major North American, Russian Arctic and Siberian Rivers: the St. Lawrence, the Mackenzie, the Yukon, the Arctic Alaskan Rivers, the Arctic Basin Rivers in the Soviet Union and the Yenisei. In Degens, E.T., Kempe, S., Richey, J.E. (Eds.). *Biogeochemistry of Major World Rivers*. J. Wiley & Sons, Chichester, SCOPE Rep. 43, 75-104.
- Thurman, M und Malcolm, R. (1981): Preparative isolation of aquatic humic substances. *Env. Sci. Technol.*, 15: 463-466.
- Thurman, E. M. (1985): *Organic geochemistry of natural waters*, Kluwer, Academic Publisher Group.
- Tranvik, L.J. und Jansson, M. (2002): Climate change (Communication arising): Terrestrial export of organic carbon. *Nature* 415, 861-862.
- Tumbore, S.E und Druffel, E.R.M (1995): Carbon isotopes for characterizing sources and turnover of nonliving organic matter. In: Zepp, R.G. und Sonntag, Ch. (eds.) *The role of nonliving organic matter in the earth's carbon cycle*. J. Wiley & Sons, Chichester, 7-22.
- Turetsky, M.R.; Wieder, R.K.; Williams, C.J, und Vitt, D.H. (2000): Organic matter accumulation, peat chemistry, and permafrost melting in peatlands of boreal Alberta. *Ecoscience* 7, 379-392.
- Unger, D.; Gaye-Haake, B.; Neumann, K.; Gebhardt, C.; und Ittekkot, V. (in Vorb.): *Biogeochemistry of particulate organic matter in suspended and sedimentary material from the Ob and Yenisei rivers and the Kara Sea: Amino Acids and Amino sugars*.
- van Heemst, J. D. H.; Megens, L.; Hatcher, P. G. und de Leeuw, J.W. (2000): Nature, origin and average age of estuarine ultrafiltered dissolved organic matter as determined by molecular and carbon isotope characterization. *Org. Geochem.*, 31, 847-857.
- Vasiliev, A.N. (1974): Interaction of river and sea waters in the Ob'mouth area. *Trudy AARI*, 173-185.
- Vinogradov, M. E.; Vedernikov, V. I.; Romankevich, E. A. und Vetrov, A. A. (2000): Components of carbon cycle in the Russian Arctic Seas: Primary production and flux of Corg from the photic layer. *Oceanology* 40, 221-233.
- Vörösmarty, C.J.; Hinzman, L.D.; Peterson, B.J.; Bromwich, D.H.; Hamilton, L.C.; Morison, J.; Romanovsky, V.E.; Sturm, M. und Webb, R.S. (2001): *The Hydrologic Cycle and its Role in Arctic and Global Environmental Change: A Rationale and Strategy for Synthesis Study*. Fairbanks, Alaska: Arctic Research Consortium of the U.S..
- Wells, M.L. (2002): Marine Colloids and Trace Metals. In: Hansell, D. und Carlson, C. (Eds.): *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, Elsevier Science, 367-403.
- Wheeler, J.R. (1976): Fractionation of molecular weight of organic substances in Georgia coastal water, *Limnol. Oceanogr.*, 21, 846-852.
- Wheeler, P.A.; Watkins, J.M. und Hansing, R.L. (1997) Nutrients, organic carbon and organic nitrogen in the upper water column of the Arctic Ocean: implications for sources of dissolved organic carbon. *Deep Sea Research* 11, Vol. 44, No. 8, 1571-1592.

- Whitehouse, B.G.; Macdonald, R.W.; Iseki, K.; Yunker, M.B. und Mc Laughlin (1989): Organic carbon and colloids in the Mackenzie River and Beaufort Sea. *Mar. Chem.* 26, 371-378.
- Wolf, M.; Buckau, G.; Piccolo, A.; Geckeis, H; Thang, N.M.; Hoque, E; Szymczak, W und Kim, J.I. (2001): Some aspects on measurement of hydrodynamic size and molecular mass of humic and fulvic acids. IHSS-seminar, 2001.