

Fachbereich Physik
Studiengang Diplom Physik

Diplomarbeit

Ein neues Fluorometer
zum Nachweis
organischer Stoffe im Meer

Vorgelegt von

Julika Mimkes

Betreuender Gutachter:

Dr. Rainer Reuter

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. Volker Ruth

Oldenburg, Mai 2001

1. Motivation und Zielsetzung.....	3
2. Theorie der Fluoreszenz.....	5
2.1 Das Franck-Condon Prinzip.....	5
2.2 Physik der Fluoreszenz.....	6
2.3 Raman-Streuung.....	8
2.4 Gelbstoff.....	11
2.4.1 Was ist Gelbstoff?.....	11
2.4.2 Optische Eigenschaften von Gelbstoff.....	12
3. Ein neues Fluorometer.: FluDOM.....	16
3.1 Der im Skagerrak verwendete Aufbau des Fluorometers.....	16
3.1.1 Die Anregungsoptik.....	17
3.1.1.1 Die Deuteriumlampe.....	17
3.1.1.2 Das optische Gitter.....	18
3.1.1.3 Das Linsensystem.....	20
3.1.2 Das Probenvolumen.....	21
3.1.3 Die Detektionsoptik.....	21
3.1.3.1 Das Linsensystem.....	21
3.1.3.2 Die optischen Filter.....	22
3.1.3.3 Der Detektor.....	24
3.1.4 Die Detektionselektronik.....	25
3.2 Der im Atlantik verwendete Aufbau des Fluorometers.....	26
3.2.1 Entfernung des Spektralradiometers.....	26
3.2.2 Eine neue Filterkombination.....	27
3.3 Kalibrierung des Spektralradiometers.....	29
3.3.1 Geräte.....	29
3.3.2 Aufbau.....	29
3.3.3 Kalibrierung.....	29
3.3.4 Kalibrierung der „Lampe 1“.....	31
3.3.5 Kalibrierung eines weiteren Spektralradiometers mit der „Lampe 1“.....	32
3.3.6 Reproduzierbare Winkeleinstellung mit der Winkeldrehscheibe	33
4. Exkursion in den Skagerrak.....	34
4.1 Der Skagerrak.....	35
4.1.1 Wassermassen im Skagerrak.....	35
4.1.2 Strömungen im Skagerrak.....	37
4.1.3 Der Wettereinfluss.....	38
4.2 Hydrographische Daten aus dem Skagerrak.....	38
4.2.1 Die Datenaufnahme.....	38
4.2.2 CTD-Daten.....	38
4.2.3 Hydrographische Charakterisierung der Wassermassen.....	44
4.3 Gelbstoffdaten aus dem Skagerrak.....	46
4.3.1 Daten des in situ Fluorometers (MFL).....	46
4.3.2 Daten des Fluorometers von Perkin Elmer (PE LS50).....	47
4.3.3 Daten des FluDOM.....	50
4.3.4 Vergleich und Interpretation der Gelbstoffdaten.....	51

5. Die Exkursion bei den Kanarischen Inseln.....	55
5.1 Eine Verdünnungsreihe.....	55
5.2 Die „Poseidon Fahrt“ um die Kanarischen Inseln.....	57
5.3 Hydrographische Bedingungen der Kanarischen Inseln.....	58
5.4 Gelbstoffdaten der Kanarenfahrt.....	66
6. Zusammenfassung und Ausblick.....	70
7. Anhang.....	A1
7.1 Dank.....	A1
7.2 Daten aus dem Skagerrak.....	A2
7.3 Daten aus dem Atlantik.....	A6
7.4 Literatur.....	A12

1 Motivation und Zielsetzung

Gelbstoff, ein Sammelbegriff für Abbauprodukte von organischem Material, ist in fast allen Gewässern zu finden. Er entsteht überall, wo Mikroorganismen leben oder gelebt haben, und ist in allen natürlich vorkommenden Wasserarten und selbst in Mineralwasser und alkoholischen Getränken zu finden. Durch starke UV Strahlung kann Gelbstoff allerdings zerstört werden. Im Meer hat Gelbstoff vor allem terrestrischen Ursprung, er wird meist über Flüsse ins Meer transportiert.

Die Meere sind ein sehr komplexes System. Zyklen von Strömungen, Nährstoffen, lebender und toter Biomasse und gelöstem Material sind ineinander verwoben, Zuflüsse, Niederschläge, Wind und Sonne verändern das System.

Der Salzgehalt und die Wassertemperatur oder bestimmte Inhaltsstoffe sind aber für die Herkunft einer Wasserart charakteristisch und verändern sich über große Zeiträume nicht. Sie werden „Tracer“ und ihr Verhalten innerhalb der Wassersäule wird „konservativ“ genannt. Durch das Messen der Tracer kann eine Wassermasse charakterisiert und unter Umständen ihre Herkunft bestimmt werden.

Gelbstoff hat eine Lebensdauer von bis zu 10^3 Jahren und kann daher im Küstenbereich als Tracer verwendet werden. Es ist somit wichtig, mehr über Gelbstoff zu erfahren, festzustellen, unter welchen Randbedingungen Gelbstoff zur Identifikation von Wassermassen genutzt werden kann und den Ursprung des Gelbstoffs zu ergründen.

Der globale Kohlenstoff-Kreislauf und insbesondere die Rolle des Ozeans als Kohlenstofffalle sind innerhalb der Klimaforschung ein aktuelles Thema. Durch Mechanismen wie die „biologische Pumpe“ oder die „physikalische Pumpe“ wird Kohlenstoff im Ozean gebunden. Zur Veranschaulichung der Leistung der biologischen Pumpe: Heute liegt die Konzentration von Kohlendioxid in der Atmosphäre bei 365 ppm (parts per million), vor der Industriellen Revolution bei 280 ppm. Schätzungen zufolge läge sie, wenn keine Photosynthese und andere kohlenstoffbindenden Prozesse an der Wasseroberfläche stattfinden würden, bei 900-1000 ppm. Wenn die Photosynthese sich so lange fortsetzten würde, bis alle Pflanzennährstoffe an der Wasseroberfläche aufgebraucht wären, läge sie bei 110-140 ppm.

Ein Ziel der Klimaforschung ist es, die Prozesse und mögliche Veränderungen des Kohlenstoff-Kreislaufes und der biologischen Pumpe, die durch Klimaveränderungen hervorgerufen werden könnten, tiefer zu verstehen. Dazu müssen das Kohlenstoff-System untersucht und u.a. die Gelbstoffmengen und -veränderungen ermittelt werden.

(Aus: A U.S. Carbon Cycle Science Plan:

<http://www.gcric.org/OnLnDoc/pdf/pdf/ccsp.pdf>).

Da Gelbstoff charakteristische Absorptionsbanden hat und stark fluoresziert, kann er einfach detektiert werden.

Aus diesen Gründen ist das Ziel dieser Diplomarbeit, ein Fluorometer für gelöste organische Materie (dissolved organic matter = DOM) zu entwickeln, das die neueste Lichtquellengeneration ausnutzt.

Es wurde ein neues Fluorometer mit dem Name FluDOM entworfen. Es ist zur Zeit nur für die Detektion von Gelbstoff ausgelegt, kann aber für die aromatischen Aminosäuren Tryptophan und Tyrosin modifiziert werden.

In dieser Arbeit werden in Kapitel 2 die Grundlagen der Gelbstofffluoreszenz erläutert. Zunächst wird auf die Physik der Fluoreszenz und einige verwandte Effekte eingegangen, dann werden die Eigenschaften von Gelbstoff beschrieben. Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Entwicklung des FluDOM. Die erste Version, die auf der Fahrt in den Skagerrak im September 2000 zum Einsatz kam, wird ausführlich beschrieben. Anschließend werden die Modifikationen, die für den zweiten Einsatz im Atlantik im Februar 2001 durchgeführt wurden, erklärt. In Kapitel 4 und 5 werden die Ergebnisse der Fahrten in den Skagerrak und den Atlantik vorgestellt. Abschließend erfolgt in Kapitel 6 ein Ausblick auf die Weiterentwicklung des FluDOM, um es als in situ Gerät, also direkt in der Wassersäule, einsetzen zu können.

2. Theorie der Fluoreszenz

2.1 Das Franck-Condon-Prinzip

Während Atome nur elektronische Anregungszustände annehmen, können Moleküle zusätzlich in Rotationen oder Schwingungen Energie speichern. Allerdings ist die Elektronenbewegung mit 10^{15} Hz wesentlich schneller als es die Kernbewegungen mit $3 \cdot 10^{13}$ Hz sind. Daher verändert sich die Lage der Kerne nur geringfügig, wenn ein Elektron angeregt wird. In einem Potentialschema kann der Energieübergang der Elektronen daher senkrecht eingezeichnet werden. Er ist am wahrscheinlichsten an den Umkehrpunkten der Vibrationsschwingungen, da dort die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am größten ist. Eine Ausnahme bildet der Grundzustand, in dem das Elektron mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit in der Mitte des Potentials zu finden ist. Anders ausgedrückt besagt das Franck-Condon-Prinzip, dass ein elektronischer Übergang am wahrscheinlichsten ist, wenn die Vibrationswellenfunktion am wenigsten verändert wird und sich die beiden Wellenfunktionen maximal überlappen. Das Integral über die involvierten Schwingungswellenfunktionen wird Überlappintegral genannt. Das Quadrat des Überlappintegrals ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit oder Intensität eines Überganges und wird Franck-Condon-Faktor genannt.

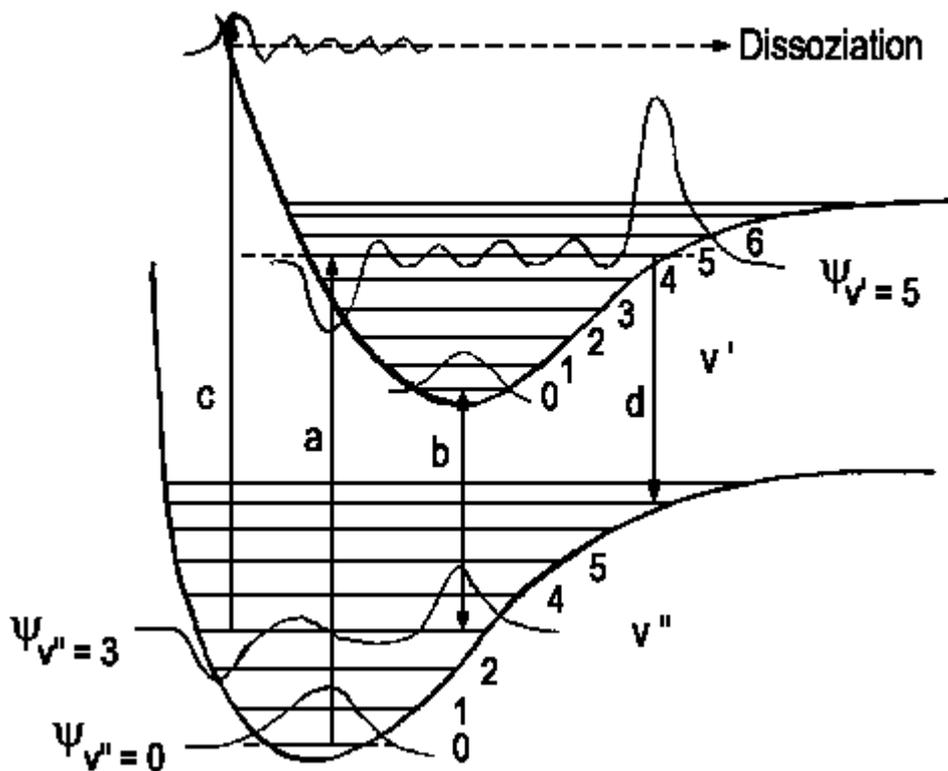


Abb. (2.1) Das Franck-Condon-Prinzip (aus Gericke)

2.2 Physik der Fluoreszenz

Wenn ein Photon auf ein Molekül trifft und absorbiert wird (was besonders wahrscheinlich ist, wenn die Energie des Photons gerade einer möglichen Anregungsenergie des Moleküls entspricht), kann die Energie entweder über Stöße auf andere Moleküle übertragen oder als Photon wieder abgestrahlt werden. Wenn das Molekül dabei wieder in seinen Grundzustand übergeht, handelt es sich um eine elastische oder Rayleighstreuung. Das abgestrahlte Photon hat dann die gleiche Wellenlänge wie das absorbierte.

Wenn das emittierte Photon energieärmer ist als das absorbierte, wird dies als Stokes-Übergang bezeichnet. In diesem Fall ist das abgestrahlte Photon langwelliger als das eingestrahlte. Läuft dieser Prozess schneller ab als in 10^{-7} - 10^{-4} Sekunden, handelt es sich um Fluoreszenz, ansonsten um Phosphoreszenz.

Eine andere Definition zur Unterscheidung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz lautet, dass Fluoreszenz durch einen spinerlaubten und Phosphoreszenz durch einen spinverbotenen Übergang hervorgerufen wird.

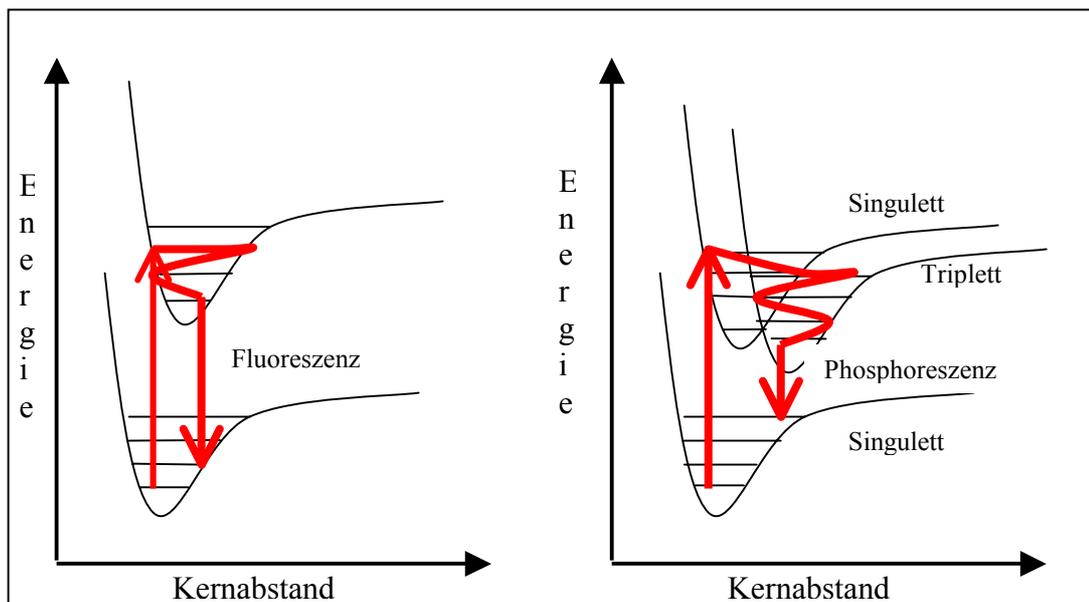


Abb. (2.2) Darstellung des Unterschiedes zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz (aus Christen, 1980).

Durch ein „Ket“ „|>“ wird der Zustand beschrieben, in dem sich ein Elektron befindet. Bei der Fluoreszenz nimmt ein Molekül über ein Lichtquant Energie auf. Dabei wird ein Elektron aus einem Singulettgrundzustand $|S_0\rangle$ in einen angeregten Singulettzustand $|S_1\rangle$ angehoben. Durch Wärmeabgabe geht $|S_1\rangle$ innerhalb von 10^{-12} Sekunden in seinen Schwingungsgrundzustand über. Durch Aussenden eines Photons kehrt das Molekül in seinen Grundzustand $|S_0\rangle$ zurück. Die Energiedifferenz

zwischen dem ein- und dem abgestrahlten Photon ergibt sich durch die Differenz der Schwingungsniveaus des $|S_1\rangle$ Zustandes.

Bei der Phosphoreszenz hingegen geht das Elektron während der Relaxation durch eine Spinumkehr in einen Triplettzustand $|T_1\rangle$ über. Dieser Übergang wird als Interkombinationsübergang bezeichnet und kann nur durch Spin-Bahnkopplung oder durch den Störeinfluss eines paramagnetischen Moleküls auftreten. Vom Schwingungsgrundzustand von $|T_1\rangle$ kann das Molekül unter einer weiteren Spinumkehrung des Elektrons in den Grundzustand $|S_0\rangle$ zurückkehren. Auch hier wird ein Photon ausgesandt.

Aufgrund der Relaxation im $|S_1\rangle$ Zustand ist die Form eines Fluoreszenzspektrums unabhängig von der eingestrahlten Wellenlänge, soweit dieses Photon eine höhere Energie hat als das emittierte. Die Relaxation findet von allen energetisch höher gelegenen Schwingungszuständen immer in den niedrigsten angeregten Zustand statt.

Für die Strahlungslebensdauer τ eines angeregten Zustandes gilt:

$$\tau = \frac{1500s}{f\tilde{\nu}^2} \quad \text{Gl. (2.1)}$$

mit der Wahrscheinlichkeit f des Überganges und der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ des Emissionsphotons.

Da der Übergang von einem $|T_1\rangle$ zum $|S_1\rangle$ Zustand spinverboten ist, ist dessen Wahrscheinlichkeit sehr klein und die Lebensdauer des Überganges ist größer als bei der Fluoreszenz; daher findet die Phosphoreszenz in einem längeren Zeitraum als die Fluoreszenz statt.

Oft ist das Fluoreszenzspektrum gerade spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum.

Dabei ist die Wellenlänge des "0-0 Überganges", also des Überganges zwischen dem untersten Grundzustand und dem untersten Zustand des ersten elektronisch angeregten Zustands, die Symmetrieachse. Grund hierfür ist die Ähnlichkeit zwischen den Schwingungsfrequenzen des Grund- und des elektronisch angeregten Zustandes. Die Feinstruktur der Absorptionsbanden ist dadurch zu erklären, dass Photonen vom Grundzustand in *verschiedene* Schwingungszustände des *elektronisch angeregten Zustandes* übergehen. Mit Hilfe der Fluoreszenz lassen sich die Schwingungen des Grundzustandes beschreiben. Die Feinstruktur kommt dadurch zustande, dass die Elektronen vom Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes in *verschiedene Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes* fallen.

Die Franck-Condon-Faktoren verursachen eine ähnliche Intensitätsverteilung.

Es vielfach einfacher, Fluoreszenzspektren zu messen als Absorptionsspektren, besonders, wenn niedrige Konzentrationen der Materie vorliegen:

Während bei der Absorptionsspektroskopie nur (zeitunabhängig) die Anzahl der Photonen gemessen wird, die von dem zu untersuchenden Stoff aufgenommen wird, so wird bei der Fluoreszenz die Anzahl der emittierten Photonen gemessen. Ist diese Zahl für eine Messung nicht ausreichend, so kann über die Verlängerung der Integrationszeit des Detektors die Nachweisempfindlichkeit vergrößert werden.

Eine oft verwendete Größe in der Fluoreszenzspektroskopie ist die Quantenausbeute Φ . Dabei ist n_A die Anzahl der fluoreszierenden, n_Q die Anzahl der lichtabsorbierenden Moleküle.

$$\Phi = n_A / n_Q. \quad \text{Gl. (2.2)}$$

2.3 Raman-Streuung

Während die Form der Fluoreszenzspektren von der Anregungswellenlänge unabhängig ist, hat die Raman-Streuung immer den gleichen energetischen Abstand zu ihrer Anregung.

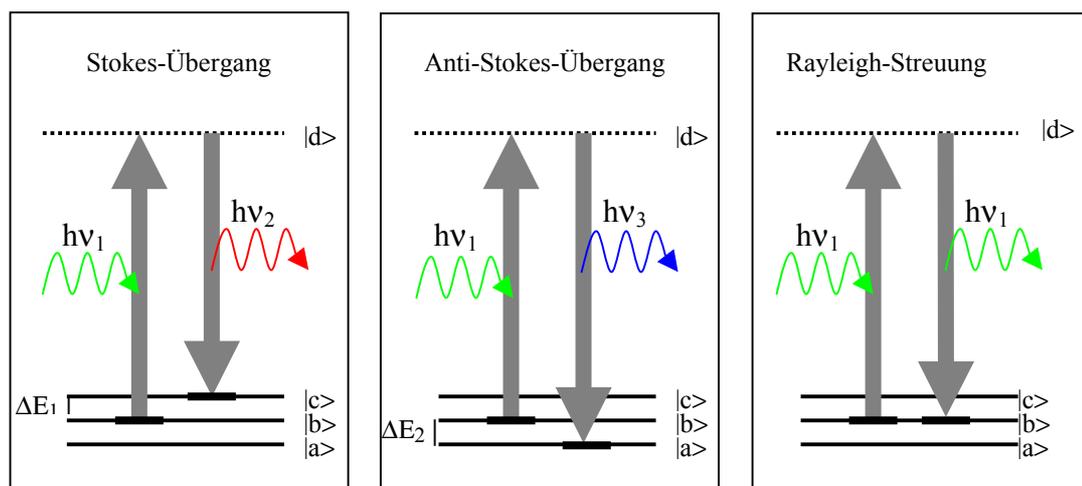


Abb. (2.3) Der Unterschied zwischen Stokes-, Anti-Stokes-Übergang und Rayleigh-Streuung

Wird ein Molekül beleuchtet, so wird ein Teil des Lichtes in alle Richtungen gestreut. Mit einem Spektrometer können aufgrund unterschiedlicher Streuvorgänge verschiedene Wellenlängen detektiert werden:

- Durch das Photon wird das Molekül aus einem Zustand |b> in einen angeregten Zwischenzustand |d> angehoben. Ist dieser Zustand quantenmechanisch verboten, so wird dieser „virtueller Zustand“ genannt. Wenn nun das Elektron zurück in den Zustand |b> fällt, wird ein Photon mit

der gleichen Wellenlänge wie das einfallende emittiert. Es handelt sich um Rayleighstreuung.

- Das Molekül kann nach der Emission auch in einen Vibrations- oder Rotationszustand $|c\rangle$ übergehen. $|c\rangle$ liegt energetisch höher als $|b\rangle$. Da die Energiebilanz stimmen muss, hat das ausgesendete Photon eine niedrigere Energie als das eingestrahlt. (Stokes-Übergang)
- Da $|b\rangle$ nicht der Grundzustand des Moleküls sein muss, kann auch ein Photon mit einer kleineren Wellenlänge, also höheren Energie, emittiert werden. Das Molekül muss dazu einen Zustand $|a\rangle$, der energetisch niedriger als Zustand $|b\rangle$ ist, einnehmen. (Anti-Stokes-Übergang)

Da die Energiedifferenz der Raman-gestreuerten Photonen charakteristisch für ein Material ist, wird die Raman-Spektroskopie zur Untersuchung von Gasen, Flüssigkeiten und Kristallen genutzt.

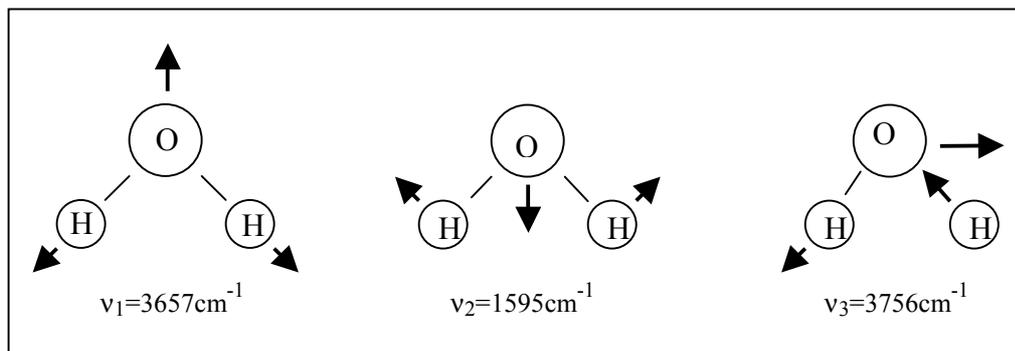


Abb. (2.4) *Vibrationen des Wassermoleküls (aus Engelke, 1984)*

Abb. (2.4) zeigt die drei Vibrationsmöglichkeiten des Wassermoleküls in gasförmiger Phase und die dazugehörigen Wellenzahlen.

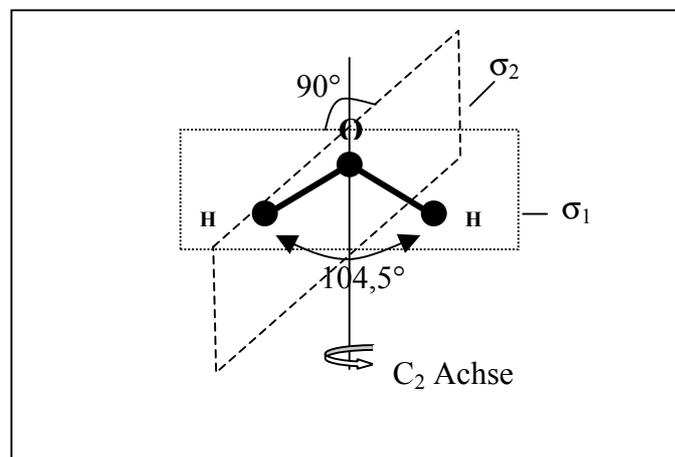


Abb. (2.5) *Symmetrien des Wassermoleküls (aus Engelke, 1984)*

In flüssigem Wasser werden diese Wellenzahlen allerdings nicht gefunden. Walrafen (1967) fand für Wasser Raman-Peaks bei etwa 3400 cm^{-1} , bestehend aus zwei unterschiedlich intensiven Gaussfunktionen mit Maxima bei etwa 3200 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} . Zudem stellte er eine Temperaturabhängigkeit der Funktionen fest, die von der Intensität des Peaks bei 3200 cm^{-1} abhängt.

Um diese Abweichung theoretisch zu erklären, beschreiben W.F.Murphy und H.J. Bernstein (1972) ein Model für Wasser, in dem angenommen wird, dass sich ein Wassermolekül über Wasserstoffbrückenbindungen mit 4 weiteren Wassermolekülen verbindet. Dieses Gebilde habe in erster Näherung eine C_{2v} Symmetrie.

Die drei Atome des Wassermoleküls liegen nicht auf einer Linie, vielmehr bilden die beiden Wasserstoffatome zusammen mit dem Sauerstoffatom einen Winkel von $104,5^\circ$. In der Zeichnung (2.5) liegen die drei Atome in der Ebene σ_1 . Senkrecht dazu liegt die Ebene σ_2 . Die Drehachse C_2 liegt im Schnitt der beiden Ebenen. Auf ihr liegt das Sauerstoffatom. Die Symmetrioperationen des Moleküls sind:

- Spiegelungen an den Ebenen σ_1 und σ_2 .
- Zwei Drehungen an der C_2 Achse: um 180° und 360° . (Daher C_2).

Eine solche Punktgruppe wird C_{2v} genannt (Otter, 1996).

In der Meeresphysik tritt die Raman-Streuung des Wassers immer dann in Erscheinung, wenn eine Wasserprobe oder Wassermasse mit einer starken Lichtquelle beleuchtet und das Spektrum betrachtet wird. Dieser Raman-Peak wird vielfach verwendet, um Fluoreszenzsignale zu normieren.

Die Raman-Wellenlänge λ_2 kann für die wahrscheinlichere Stokes-Streuung für eine Anregungswellenlänge λ_1 berechnet werden über

$$\lambda_2 = \frac{\lambda_1}{1 - 340000 \frac{1}{m} * \lambda_1} \quad \text{Gl. (2.3)}$$

Die Quantenausbeute für die Stokes-Streuung ist etwa $\Phi=0,1$. Sowohl die Form wie auch die Halbwertsbreite des Ramanpeaks sind wellenlängenabhängig (Mobley, 1994).

2.4 Gelbstoff

2.4.1 Was ist Gelbstoff?

Werden organische Kohlenstoffverbindungen bei einer Porenweite von $0,45\ \mu\text{m}$ gefiltert, so wird das Filtrat „gelöster organischer Kohlenstoff“ (DOC = dissolved organic carbon) genannt und der Anteil, der vom Filter zurückgehalten wird, „partikulärer organischer Kohlenstoff“ (POC = particulate organic carbon). Aus den absorbierenden/aromatischen Verbindungen des DOC besteht der „Gelbstoff“. Diese technische Definition wird genutzt, da ein Großteil (60-70%) des gelösten organischen Kohlenstoffes chemisch nicht beschrieben wurde. Aminosäuren, Kohlenhydrate, Fettsäuren, Kohlenwasserstoffe und Phenole gehören zu den bekannten Inhaltsstoffen des Gelbstoffs, zu dem über die Definition auch Viren und kleine Bakterien gerechnet werden. Huminstoffe wie Humin- und Fulvosäuren zählen zum nicht charakterisierten Anteil. Sie werden folgendermaßen unterschieden: während Fulvosäuren sowohl bei einem pH-Wert von pH 9, als auch bei pH 2 löslich sind, lösen sich Huminsäuren nur bei einem pH-Wert von pH 9, nicht aber bei pH 2. Fulvosäuren haben ein Molekulargewicht von weniger als 10000 u, Huminsäuren wiegen zwischen 10000 u und 300000 u (Crompton, 1985). Es gibt verschiedene Ansätze, die Struktur von Huminstoffen zu beschreiben. Allen ist gemeinsam, dass eine größere Anzahl von Kohlenstoffringen und funktionalen Gruppen miteinander verknüpft sind. Zudem haben Messungen ergeben, dass Huminstoffe sphärisch sind (Ziechmann, 1988).

Gelbstoff entsteht an Land aus verwesenen Pflanzen und Tieren und ihren Exkrementen oder Mikroorganismen und wird über Flüsse ins Meer transportiert und im Wasser durch Zerfall von Plankton in der Wassersäule. Die große Anzahl der Substanzen, aus denen der Gelbstoff besteht, kann dadurch erklärt werden, dass er aus Biomasse unterschiedlichster Art, unter verschiedenen Bedingungen und Ökosystemen gebildet wird.

Ziechmann (1988) dagegen beschreibt den Huminifizierungsprozess als eine rein zufällige Bildung der Huminstoffe aus verschiedenen Monomeren und verschiedenartigen Bindungsarten, deren zeitlich gebundene Zustände nur vom vorhergehenden Zustand abhängen. Mathematisch kann dies als Markoff-Prozess beschrieben werden. Dieses Zufallsprinzip leitet Ziechmann zu seiner Schlussfolgerung, dass es unmöglich ist, eine reproduzierbare Struktur oder eine exakte Strukturformel des Gelbstoffs zu finden.

Andere Namen für Gelbstoff sind u.a. „yellow substance“, „CDOM“ („coloured oder chromophoric dissolved organic matter“), „gilvin“, „yellow stuff“.

2.4.2 Optische Eigenschaften von Gelbstoff

Die Bezeichnung Gelbstoff hat ihre Herkunft von der lichtabsorbierenden Eigenschaft. Schon 1937 wurde diese von Kalle beschrieben. Die große Anzahl konjugierter Doppelbindungen im Gelbstoff bewirken die vielen Absorptionsbanden. Im Bereich von 350 bis 700 nm kann diese Absorption $a_y(\lambda)$ durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden (Bricaud, 1981):

$$a_y(\lambda) = a_y(\lambda_0) \exp(-S(\lambda - \lambda_0)) \quad \text{Gl. (2.4)}$$

mit dem Attenuationskoeffizienten $a_y(\lambda_0)$ bei einer beliebigen Wellenlänge λ_0 zwischen 350 und 700 nm und dem empirischer Faktor $S = 0,014 \pm 0,0032 \text{ nm}^{-1}$.

Bei kleineren Wellenlängen nimmt die Absorption von Meerwasserproben stark zu, was im Wasser enthaltenen anorganischen Substanzen wie Nitraten und Bromiden zuzuschreiben ist (Copin-Montegut, 1971). Damit Pigmente von Phytoplankton und mineralischer Schwebstoff die Messung nicht stören, müssen Proben zunächst filtriert werden.

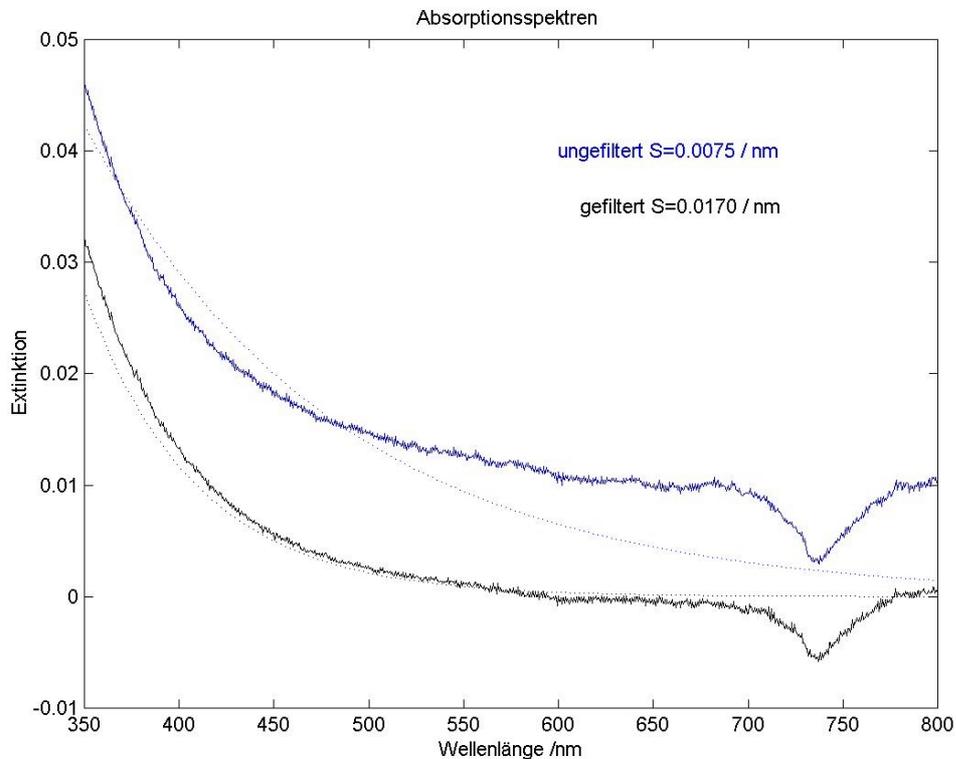


Abb. (2.6) Extinktion und Fit der unfiltrierten und filtrierten Oberflächenwasserprobe der Station 899, gemessen mit einer 0,1 m Küvette, aufgenommen im Skagerrak

Abb. (2.5) zeigt die Extinktion und den Fit der unfiltrierten und der filtrierten Oberflächenwasserprobe der Station 899, gemessen mit einer 0,1 m Küvette. Die Extinktion A ist mit dem Photometer Lambda 18 der Firma Perkin Elmer (PE Lambda 18) gemessen worden und ist für einen parallelen Lichtstrahl definiert als

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad \text{Gl. (2.5)}$$

mit I_0 = einfallende Lichtintensität I = transmittierter Lichtintensität.

1980 beschrieben Diehl und Haardt zum ersten Mal Abweichungen von der rein exponentiellen Absorptionskurve des Gelbstoffs. Sie stellten fest, dass der Abfall besser durch zwei Exponentialfunktionen beschreiben wird, mit einem Übergang bei etwa 460 nm. Außerdem wurden drei schwache Absorptionsbanden um 610, 670 und 760 nm mit einer Halbwertsbreite von 100 nm gefunden. Zudem beschreibt Reuter (1986) schwache Minima bei vielen Hochseewasserproben mit einem stärkeren Minimum bei 720 nm gefolgt von einem Maximum bei ca. 760 bis 780 nm. Dies sind Temperatureffekte, die durch die Absorptionseigenschaften des Wassermoleküls auftreten.

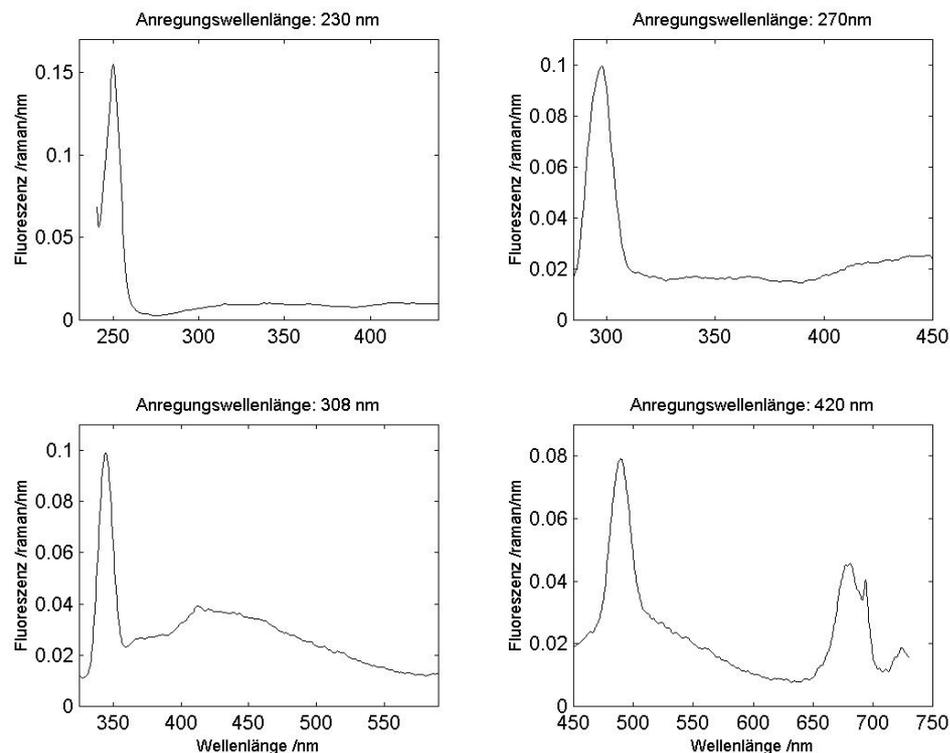


Abb. (2.7) Fluoreszenz der unfiltrierten Oberflächenwasserprobe der Station 899, aufgenommen im Skagerrak bei verschiedenen Anregungswellenlängen.

In Abb. (2.6) ist die Absorption einer Oberflächenprobe im Skagerrak dargestellt. Während die unfiltrierte Probe vom theoretischen Verlauf wie erwartet stark abweicht und auch der S-Wert untypisch ist, ist an die filtrierte Probe eine Exponentialfunktion gut anzupassen. Der S-Wert von $0,017 \text{ /nm}$ liegt im angegebenen Bereich. Bei ca. 730 nm ist auch ein Minimum, wie bei Reuter beschrieben, zu sehen.

Gelbstoff fluoresziert im gesamten sichtbaren Bereich. Das Maximum liegt bei etwa 450 nm.

Abb. (2.7) zeigt Fluoreszenzspektren einer Wasserprobe aus dem Skagerrak. Der jeweils ganz linke Peak ist der Raman-Peak der jeweiligen Anregung. Die Gelbstofffluoreszenz ist abhängig von der Anregung. Grund dafür ist, dass bei verschiedenen Anregungswellenlängen unterschiedliche Substanzen des Gelbstoffs maximal angeregt werden. Die Anregung bei 308 nm erzeugt eine typischen Gelbstofffluoreszenz. Bei der Anregung bei 270 nm ist auch die Fluoreszenz der aromatischen Aminosäuren Tryptophan und Tyrosin zu erkennen. Tryptophan fluoresziert bei etwa 340 nm und Tyrosin bei ca. 300 nm (Determann, 1995).

Bei der Anregung mit 420 nm ist zudem die Fluoreszenz des Chlorophylls bei etwa 685 nm zu sehen.

Um Messungen miteinander vergleichen zu können und sie unabhängig von der Intensität der Beleuchtungsquelle zu bewerten, wird zur Auswertung das Spektrum auf die Fläche unterhalb des Raman-Peaks normiert. Dazu wird die Fläche des Raman-Peaks ermittelt und das ganze Spektrum durch diesen Wert geteilt. Abbildung (2.7) ist auf diese Weise normiert. Durch die Normierung erhält also die Raman-Fläche den Wert „1“.

Die Fluoreszenz eines Stoffes wird folgendermaßen angegeben:

Da für die Fluoreszenz von Chlorophyll ein Gauß-Peak angenähert werden kann, ist die Einheit der Fluoreszenz von Chlorophyll die Einheit „raman“: die Fläche der Chlorophyllfluoreszenz wird durch die Fläche des Ramanpeaks dividiert.

Bei der Fluoreszenz von Gelbstoff kann nur ein Wert, beziehungsweise ein über ein bestimmtes Intervall gemittelter Wert, abgelesen werden; die Einheit der Gelbstofffluoreszenz ist „raman/nm“ (ein Wert bei einer Wellenlänge wird durch eine Fläche geteilt).

Quantenausbeuten für Gelbstoff werden von Mobley (1994) im Bereich $\Phi = 0,005 - 0,015$ angegeben.

Eine hohe Korrelation zwischen Absorption und Fluoreszenz wird nur in Gebieten mit hoher Gelbstoffvariabilität festgestellt. Im offenen Ozean, wo die Gelbstoffkonzentrationen wenig variieren, sind geringe Korrelationen zu finden

(Breves, 2000, Ferrari and Tassan, 1991, Nieke, 1997). Daraus wird geschlossen, dass die absorbierenden und die fluoreszierenden Anteile des Gelbstoffs nicht identisch sind (GKSS, 1986). Ein Energieübertrag zwischen den unterschiedlichen beteiligten Molekülen verursacht auch, dass verschiedene Anregungswellenlängen verschiedene Funktionen und Maxima der Fluoreszenz erzeugen. Das in (2.2) beschriebene Prinzip, dass eine Fluoreszenzfunktion bei unterschiedlichen Anregungen erhalten bleibt, ist also hier nicht gültig.

Da nur ein geringer Anteil des Gelbstoffs in der Wassersäule entsteht und er chemisch sehr stabil ist, wenn er nicht dem Licht ausgesetzt wird, kann Gelbstoff wie der Salzgehalt oder die Temperatur als konservativer Parameter behandelt werden. So kann der Verlauf von Flusswasser im Meer verfolgt werden. Dies ist besonders bei der Fernerkundung interessant (GKSS, 1986).

Teile des Gelbstoffes können mehrere tausend Jahre alt werden. Allerdings kann Gelbstoff durch Lichteinfluss zersetzt werden. Klimarelevante Spurengase wie Carbonylsulfid COS, Carbondisulfid CS₂ und Kohlenmonoxid CO werden durch photochemischen Abbau von gelöstem organischen Material im Meer produziert (Ertel, 1990).

3. Ein neues Fluorometer : FluDOM

Das neue Fluorometer mit dem Namen FluDOM wurde entsprechend der in Kapitel 1 beschriebenen Zielsetzungen gebaut. Im Anschluss wurde es auf zwei Forschungsfahrten getestet. Die erste Ausfahrt war eine Exkursion in den Skagerrak mit dem Forschungsschiff „Heincke“ (siehe Kapitel 4). Die zweite Ausfahrt fand mit einem etwas veränderten Aufbau auf der FS Poseidon im Atlantik, rund um die Kanaren statt (Kapitel 5).

3.1 Der im Skagerrak verwendete Aufbau des Fluorometers

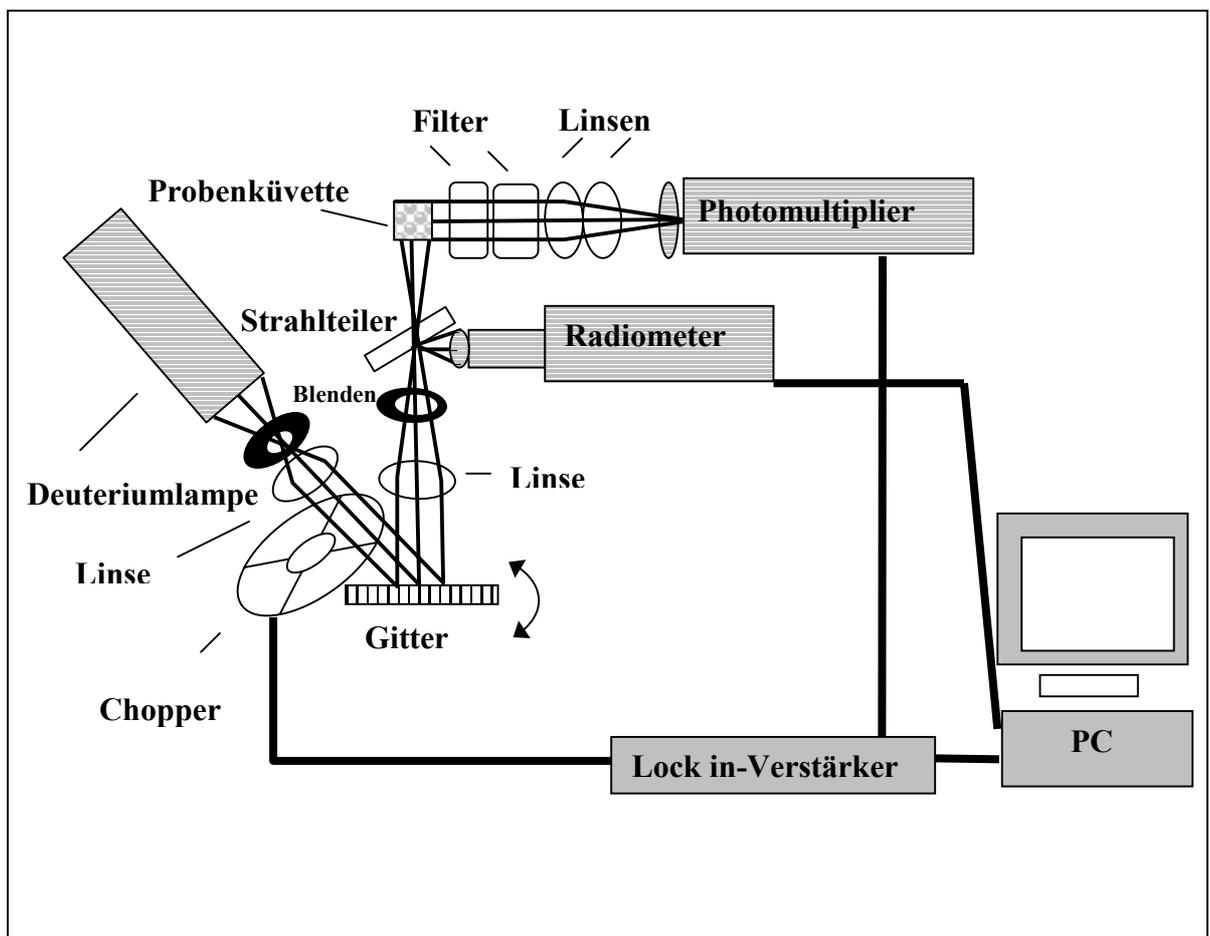


Abb. (3.1) Skizze des ersten Fluorometeraufbaus

Ein Fluorometer besteht aus einer Lichtquelle, einer Anregungsoptik, einem Probenvolumen, einer Detektionsoptik, einem Detektor und einer Detektionselektronik.

Das Prinzip dieses Fluorometers:

Das Lichtbündel der Deuteriumlampe wird mit Hilfe von zwei Linsen und einer Blende parallelisiert. Das parallele Lichtbündel trifft auf die Mitte des optischen Gitters, damit es bei einer Drehung des Gitters nicht stark verschoben wird, und wird spektral zerlegt. Über eine weitere Linse und eine Blende wird das Licht so aufgeweitet, dass die Küvette in ihrer ganzen Breite beleuchtet wird. Das Fluoreszenzlicht passiert zwei Filter und wird dann von zwei Linsen in den Photomultiplier fokussiert. Um das Anregungslicht zu überprüfen, wird mit Hilfe eines Strahlteilers ein kleiner Teil des Anregungslichtes in ein Spektrometer geleitet. Das Anregungsspektrum wird mit einem PC ausgelesen und dargestellt.

3.1.1 Die Anregungsoptik

3.1.1.1 Die Deuteriumlampe

Da Gelbstoff besonders stark fluoresziert, wenn es im UV Bereich angeregt wird, wird eine Lichtquelle gesucht, die im UV viel Licht emittiert, nicht viel elektrische Leistung benötigt und finanziell im Rahmen bleibt.

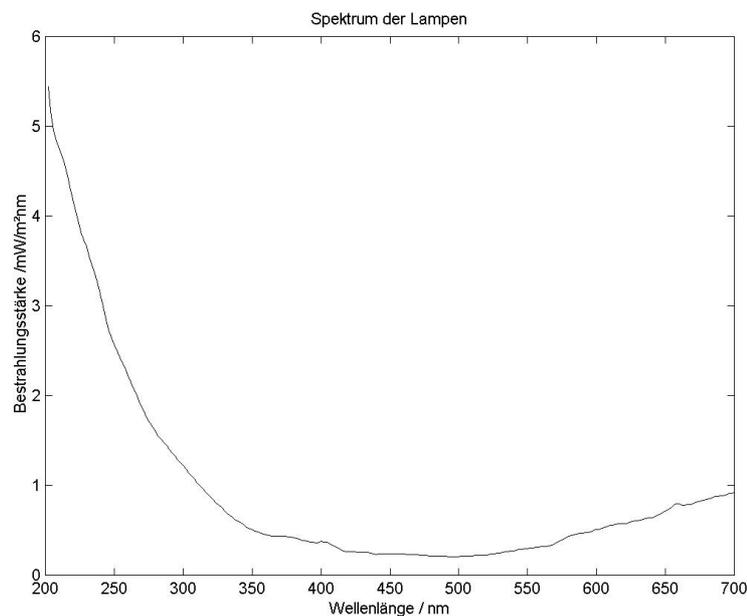


Abb. (3.2) Lampenspektren der Deuterium- und Wolframlampe, gemessen mit dem TriOS-Spektralradiometer

Aus diesen Gründen wurde als Lichtquelle des Aufbaus die Deuteriumlampe „Fiber-Light“ der Firma „Heraeus“ ausgewählt. Laut Hersteller beträgt ihre Lichtleistung $> 4 \mu\text{W}/\text{mm}^2 \text{ sr}$ bei 250nm bei einer elektrischen Leistungsaufnahme von ca. 6W (12V

dc * 0,5 A). Abb. (3.2) zeigt die Spektren der eingebauten Wolfram- und Deuteriumlampe.

Mit Hilfe von zwei Quarzlinen und einer Blende wird das Gitter mit dem parallelen Lichtbündel beleuchtet.

3.1.1.2 Das optische Gitter

Ein Reflexionsgitter der Firma Milton Roy, mit einer Blazewellenlänge von 200 nm, einem Blazewinkel von 3,26 Grad, 600 Linien pro Millimeter und einer optisch aktiven Fläche von 68 mm x 68 mm wird verwendet.

Mit diesem Gitter soll der Wellenlängenbereich aus dem Lampenspektrum herausgesucht werden, der für die Anregung erwünscht ist:

Zum einen sind die Absorptionseigenschaften des Gelbstoffes zu beachten. Zum anderen muss gewährleistet sein, dass weder Anregungslicht noch dessen Raman-Streuung im Transmissionsbereich der Detektionsfilter liegt.

Eine untere Schranke des Wellenlängenbereiches muss nicht berücksichtigt werden, wenn mit dem Licht der ersten Gitterordnung angeregt wird. Höhere Ordnungen des Lichtes können hier nicht auftreten. Die obere Schranke der Lichtanregung wird mit den Filtern der Detektionseinheit abgestimmt. Eine Vermessung des verwendeten Kantenfilters KV399 der Schott Glaswerke durch das Photometer Lambda18 von Perkin Elmer zeigt, dass dieser ab 372 nm beginnt, Licht hindurchzulassen. (Transmission bei 372,5 nm: 0,0001%). Die Anregungswellenlänge, die Ramanstreuung bei dieser Wellenlänge erzeugt, liegt bei 330 nm. Es ist daher nötig, mit Licht unterhalb der Wellenlänge 330 nm anzuregen.

Für konstruktive Interferenz bei einem geblazeten Gitter gilt:

$$d (\sin\alpha + \sin\beta) = m \lambda \quad \text{Gl. (3.1)}$$

mit d = Linienabstand, α = Einfallswinkel, β = Ausfallswinkel

Die Winkel α und β sind gegenüber der Flächennormalen und nicht gegen den Blazewinkel gemessen. Es besteht folgender Zusammenhang zwischen dem Blazewinkel θ , α und β :

$$\theta = \frac{\alpha + \beta}{2} \quad \text{Gl. (3.2)}$$

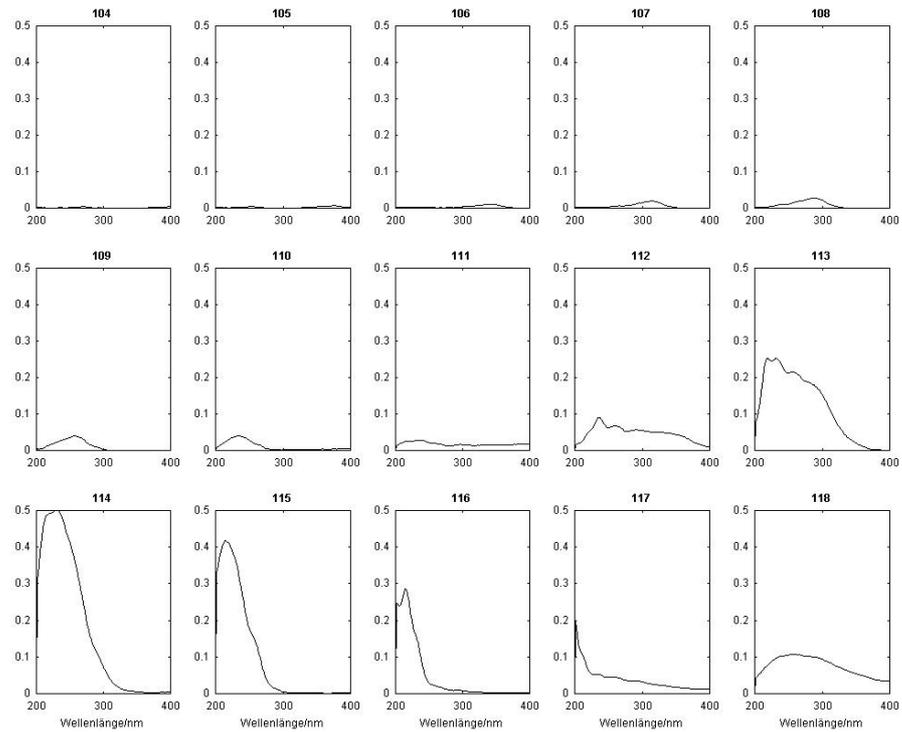


Abb. (3.3) Intensität in Abhängigkeit des Gitterwinkels. Der Titel der einzelnen Graphiken bezeichnet den relativen Winkel.

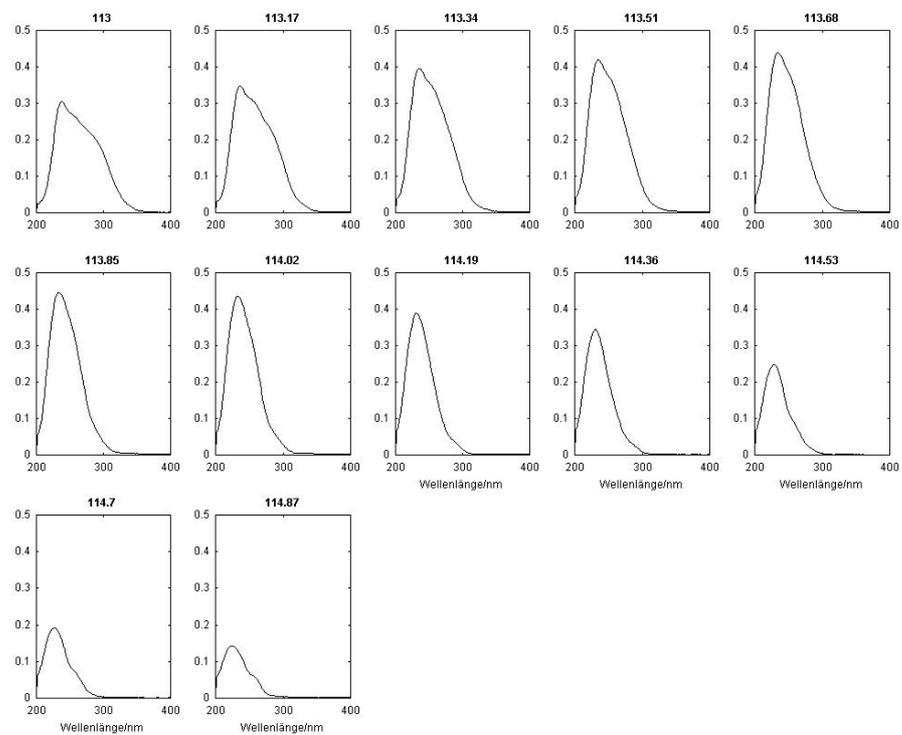


Abb. (3.4) Feinauflösung der Intensität in Abhängigkeit des Gitterwinkels

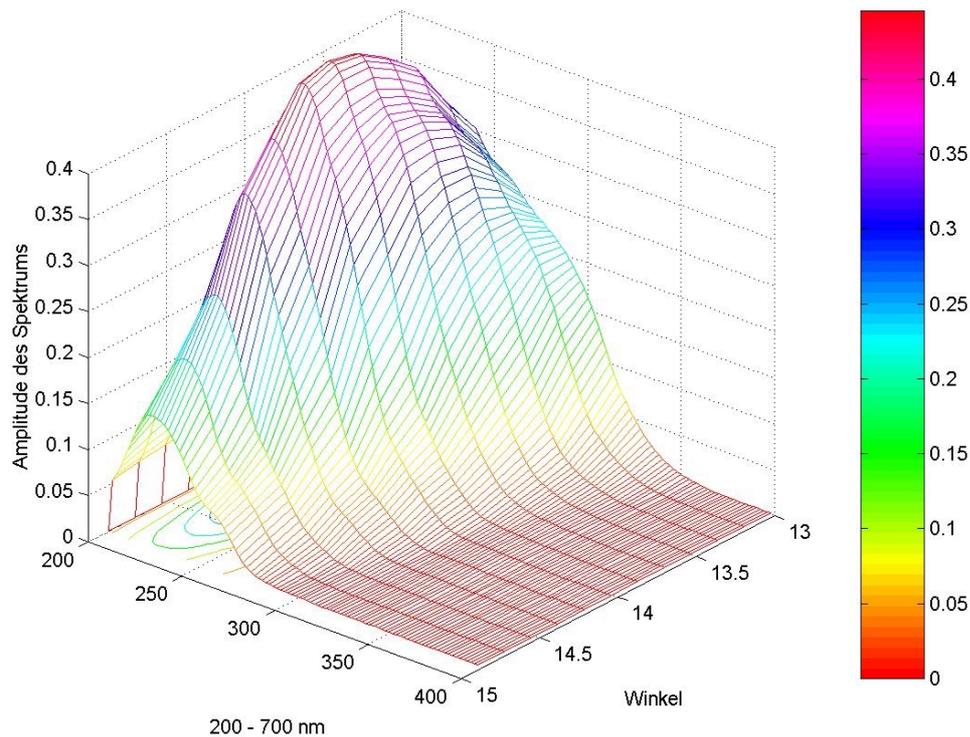


Abb. (3.5) Dreidimensionale Intensität in Abhängigkeit des Gitterwinkels

Um experimentell herauszufinden, unter welchem Winkel das Gitter das gewünschte Spektrum liefert, wurde unter fester Position der Lichtquelle und des Detektors das Gitter gedreht (siehe Abb. (3.1)). Die angegebenen Winkel sind dabei relativ, d.h. ohne bestimmten Bezugspunkt angegeben. In Abb. (3.3) ist zu sehen, dass die Winkeleinstellung, bei der die Lichtintensität am größten und die obere Schranke nicht überschritten wird, etwa beim (relativen) Winkel 114 liegt. Daher wird dieser Bereich um 114° in einer größeren Auflösung gemessen und in Abb. (3.4) dargestellt. In dieser Abbildung wird bestätigt, dass der Winkel 114 am genauesten den Anforderungen entspricht.

Abb. (3.5) zeigt dreidimensional Intensitätsabhängigkeit des Gitterwinkels.

3.1.1.3 Das Linsensystem

Mit einer Quarzlinse und einer Blende wird der Strahl auf einen Strahlteiler fokussiert und hinter dem Strahlteiler so weit aufgeweitet, dass die Küvette gerade in der Breite ganz ausgeleuchtet wird. Ein kleiner Teil des Lichtes wird vom Strahlteiler in ein Spektrometer abgelenkt. Das Spektrometer überprüft so das Spektrum des Anregungslichtes. Es handelt sich bei diesem Detektor um ein UV/VIS Spektralradiometer „Ramses“ der Firma TriOS Mess- und Datentechnik GmbH.

3.1.2 Das Probenvolumen

Als Messvolumen für die Probe dient eine Durchflussküvette, die der in der Abb. (3.6) gezeigten ähnlich ist. Die Küvette besteht aus nicht-fluoreszierendem Quarzglas, da für UV-Licht normales Glas nicht durchsichtig ist. An die Küvette werden Silikonschläuche angeschlossen. Um Luftblasen zu verhindern, wird der von der Probe kommende Schlauch am unteren Ende der Küvette befestigt. So steigen Luftblasen immer in den Schlauch auf, der am oberen Ende befestigt wird und das Probenwasser aus dem Aufbau entfernt.



Abb. (3.6)
Durchflussküvette

3.1.3. Die Detektionsoptik

Das Ziel der Detektionsoptik ist es, die Küvette auf den Detektor abzubilden. Zudem soll das Fluoreszenzlicht des Gelbstoffs selektiert werden.

3.1.3.1 Das Linsensystem

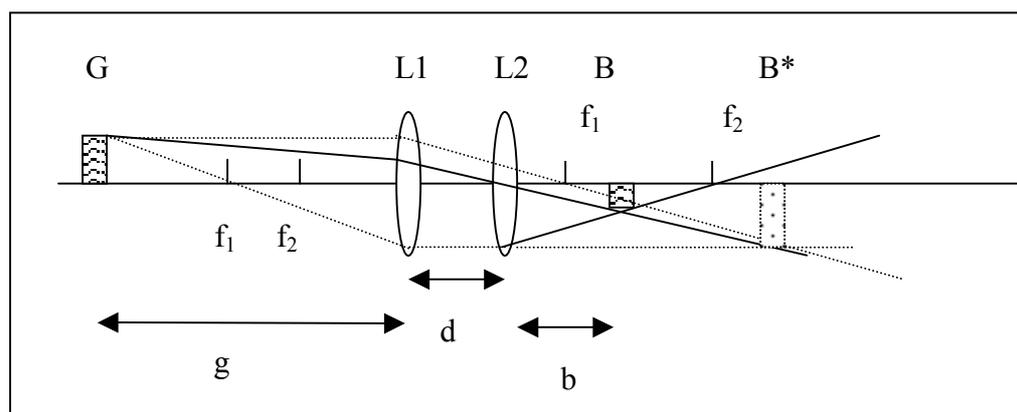


Abb. (3.7) Konstruktion der Abbildung mit zwei dünnen Linsen

Um bei einem System von zwei dünnen Linsen das gesuchte Bild B zu finden, wird zunächst das Bild (B*) konstruiert, das entstehen würde, wenn nur Linse L1 vorhanden wäre (gestrichelte Linien). Das Bild (B) befindet sich dann am

Schnittpunkt von zwei daraus konstruierten Strahlen: der eine führt vom Bild B* durch den Mittelpunkt der Linse L2. Der andere wird von dort, wo die untere Hilfslinie parallel zur optischen Achse auf die Linse L2 trifft, durch f_2 gezogen.

Für zwei Linsen gilt:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_2} - \frac{d}{f_1 f_2} \quad \text{Gl. (3.3)}$$

mit f = Gesamtbrennweite, d = Abstand der beiden Linsen,

f_1 = Brennweite der ersten Linse, f_2 =Brennweite der zweiten Linse

Eine Anwendung der Linsengleichung ergibt dann:

$$b = \frac{f_2 d - \frac{f_2 g f_1}{g - f_1}}{d - f_2 - \frac{g f_1}{g - f_1}} \quad \text{Gl. (3.4)}$$

Der Abbildungsmaßstab M ist definiert als

$$M = \frac{f_1 b}{d(g - f_1) - g f_1} \quad \text{Gl. (3.5)}$$

In der Detektion werden zwei Linsen mit den Brennweiten $f_1=25$ mm und $f_2=30$ mm eingesetzt. Bei einem Abstand von $d=20$ mm ist die Gesamtbrennweite $f=17$ mm. Eine Gegenstandsweite g von 40 mm ergibt eine Bildweite b von 18 mm und einen Abbildungsmaßstab M von -0.65 , das heißt, das Bild ist umgekehrt und um einen Faktor $1/3$ kleiner als der Gegenstand, hier also als die Küvette.

3.1.3.2 Die optischen Filter

In der Detektionsoptik werden Filter verwendet, um das Licht, das von der Küvette ausgeht, zu selektieren: Mögliches Anregungslicht und die Raman-Streuung der Wasserprobe sollen herausgefiltert werden, ebenso die Fluoreszenz anderer Materialien der Probe. Hieraus ergibt sich ein gewünschter Wellenlängenbereich von etwa 400-500 nm. Ein idealer Filter für diese Anwendung wäre ein Bandfilter, der nur in diesem Wellenlängenbereich Licht hindurchlässt. Da solch ein Filter nicht vorhanden ist, wird im ersten Aufbau diese Vorgabe durch die Verwendung der Kantenfilter KV399 und KV550 realisiert. In Abb. (3.9) werden die Transmissionskurven der Filter dargestellt. Es handelt sich um zwei Hochpassfilter. Für die Aufnahme der Messkurven wurde eine Halogenlampe und das TriOS Spektralradiometer verwendet. Da die Halogenlampe nicht im UV-Bereich emittiert, werden die

Transmissionskurven ab 380 nm aufgetragen. Die Transmission („1“ entspricht 100%) wird gegen die Wellenlänge aufgetragen.

Der Filter KV399 lässt langwelligeres Licht als 400 nm, der Filter KV550 langwelligeres Licht als 550 nm durch. Der interessierende Bereich liegt also zwischen diesen beiden Kantenfiltern. Aus diesem Grund wurde bei der Datenaufnahme auf der „Heincke“ jede Probe zweimal gemessen: zunächst nur mit dem Filter KV399, dann mit beiden Filtern. Für das Endergebnis wurden die Werte beider Messungen voneinander subtrahiert.

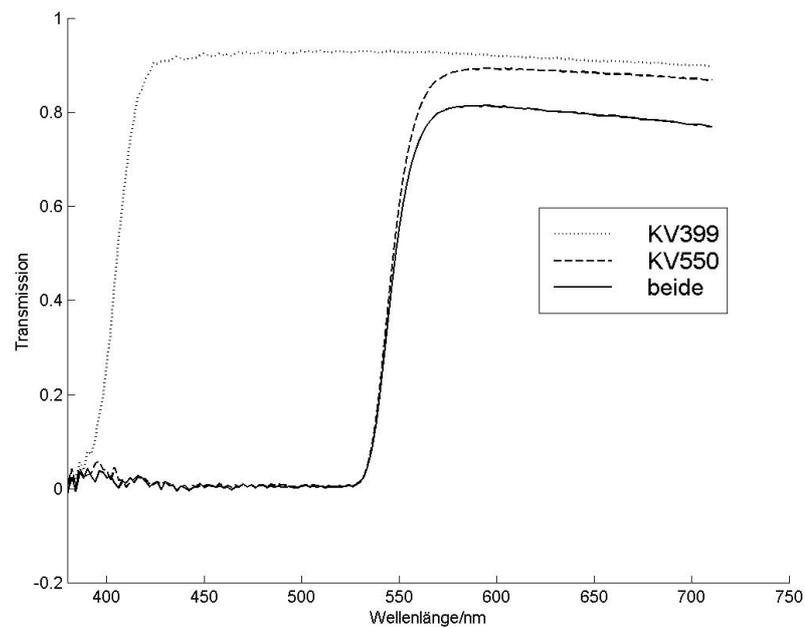


Abb. (3.8) Transmissionskurven der Filter KV399 und KV550

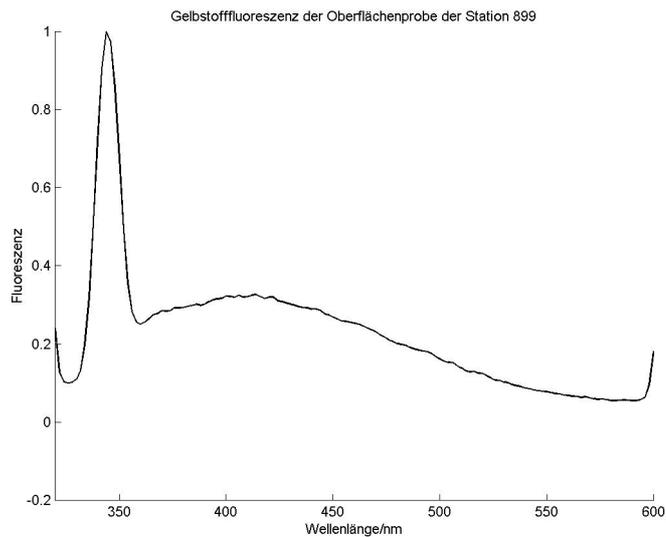


Abb. (3.9) Gelbstofffluoreszenz der Oberflächenprobe der Station 899 im Skagerrak, aufgenommen vom Perkin Elmer Fluorometer bei einer Anregung bei 308 nm

Dies hat verschiedene Nachteile: Zunächst einmal ist es umständlich, zweimal zu messen. Zusätzlich entsteht ein systematischer Fehler: da oberhalb von 550 nm beide Filter nicht zu 100% durchlässig sind, ist die Fläche unterhalb der Kurve *beider* Filter kleiner als die Fläche unter der Transmissionskurve des Filters KV399 im Bereich 550 nm-700 nm. Durch die Subtraktion wird also zu wenig abgezogen mit der Folge, dass die Gesamtfläche zu groß ist. Bei einer idealen Weißlichtbestrahlung würde dieser Fehler ca. 10% ausmachen. Bei einer Bestrahlung mit einem Gelbstofffluoreszenzspektrum wie in Abb. (3.9) ist der Fehler allerdings geringer: Werden die Filterfunktionen mit diesem Spektrum multipliziert, so entsteht Abb. (3.10). Da die Gelbstofffluoreszenz oberhalb 550 nm abnimmt, spielt der Fehler durch die Subtraktionsmethode eine kleinere Rolle. Für diese Gelbstofffluoreszenz beträgt der Fehler nur noch ca. 1%.

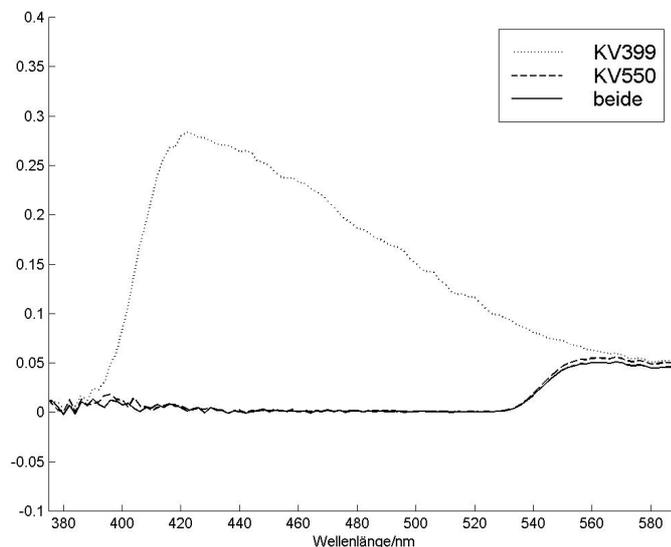


Abb. (3.10) Transmission der Filter KV399 und KV550 multipliziert mit der Funktion der Gelbstofffluoreszenz

Die Nachteile dieser Filterkombination werden durch eine andere Filterkombination beim zweiten Aufbau (siehe 3.2.2) aufgehoben.

3.1.3.3 Der Detektor

Als Detektor wird ein Photomultiplier der Firma Hamamatsu mit der Typbezeichnung R1894 verwendet. Die Empfindlichkeitsfunktion dieses Detektors ist in Abb. (3.11) zu sehen. Betrieben wird der Photomultiplier mit einem Hochspannungsnetzgerät HCN 35 – 3500 der Firma fug bei -750 kV.

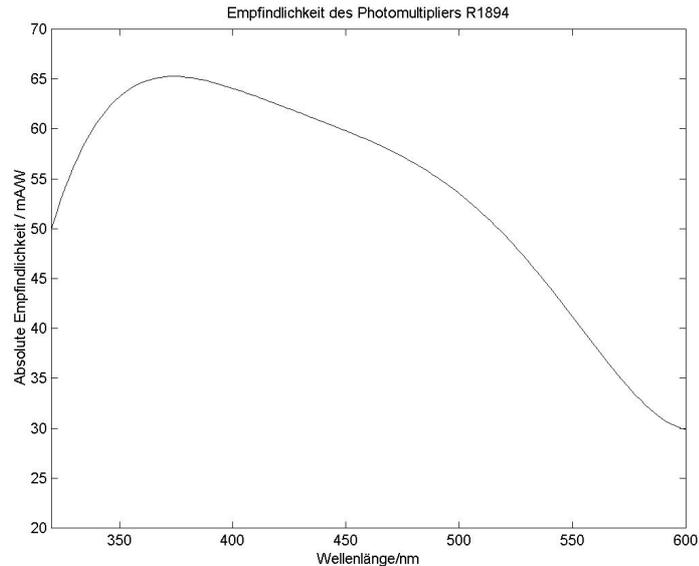


Abb. (3.11) Gefittete Empfindlichkeitsfunktion des Photomultipliers

3.1.4 Die Detektionselektronik

Um die kleinen Fluoreszenzsignale zu verstärken und aus dem elektronischen Rauschen hervorzuheben, wird ein Chopper mit einem Lock in-Verstärker, Model 128 A von „Princeton Applied Research“, benutzt.

Der Chopper „zerhackt“ das Anregungslicht, und eine kleine Photodiode misst die Frequenz des Choppers. Diese Referenz und das vom Photomultiplier kommende Signal werden in den Lock In-Verstärker eingespeist. Da die Fluoreszenz viel schneller eintritt als sich der Choppers dreht (die Modulation des Anregungslichts hat aufgrund des Choppers eine Frequenz von ca. 400 Hz), besitzt das Fluoreszenzlicht den gleichen Amplitudenverlauf wie das Anregungslicht.

Diese beiden Signale werden im Lock In-Verstärker multipliziert, sodass als Ausgangsspannung $U_{\text{out}}(\Delta)$ eine Gleichspannung von

$$U_{\text{out}}(\Delta) = \frac{ab}{2} \cos(\Delta) \quad \text{Gl. (3.6)}$$

mit a = Effektivwert der Signalamplitude b = Effektivwert der Referenzamplitude Δ = Phasenverschiebung zwischen a und b ausgegeben wird.

Um das Ausgangssignal zu maximieren, muss die Phasenverschiebung Δ mit dem Phasenschieber des Verstärkers auf 0 oder 180 Grad eingestellt werden.

Das Ausgangssignal wird von einem Digital-Multimeter der Firma Keithley ausgelesen.

3.2 Der im Atlantik verwendete Aufbau des Fluorometers

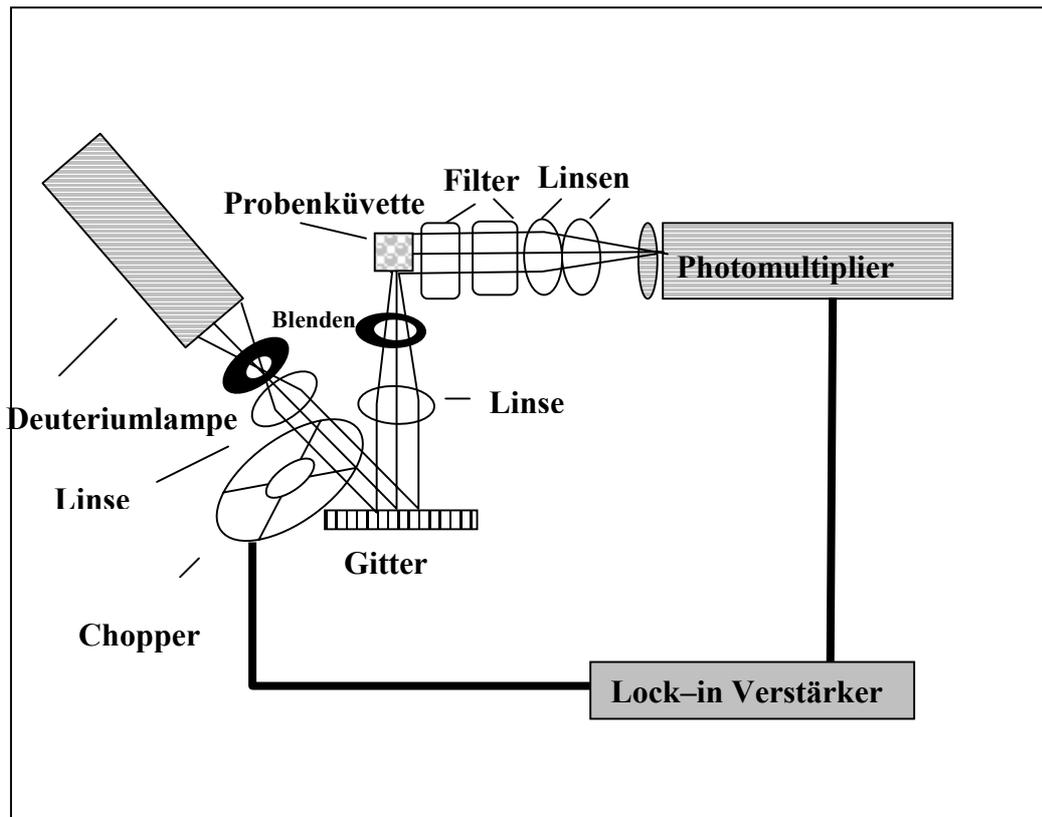


Abb. (3.12) Skizze des zweiten Fluorometeraufbaus

Vor Beginn der Kanarenfahrt wurde das Fluorometer umgebaut:

Die Resultate der ersten Fahrt zeigten, dass keine vergleichbaren Messungen entstehen, wenn die Anregungsspektren in der Form und in der Intensität verändert werden. Andererseits ist das zweifache Messen, das aufgrund des zweiten Hochpassfilters nötig ist, umständlich.

3.2.1 Entfernung des Spektralradiometers

Da sich herausstellte, dass es nicht möglich ist, Messungen miteinander zu vergleichen, die nicht mit dem gleichen Anregungsspektrum aufgenommen worden sind, wurde das Anregungslicht nur noch einmal gemessen und dann nicht mehr verändert. Also konnte der Strahlteiler und das Radiometer aus dem Aufbau herausgenommen werden. Zudem war es fraglich, ob mit Hilfe des Strahlteilers wirklich ein repräsentativer Anteil des Anregungsspektrums in das Spektralradiometer fiel und somit dargestellt werden konnte.

Um das Anregungsspektrum aufzuzeichnen, wurde am Ende der Kanarenfahrt das Spektrometer an die Stelle der Küvette angebracht und das Anregungslicht festgehalten. Dieser Umbau hatte zur Folge, dass der Lichtweg verkürzt und das

Licht auf das Zentrum fokussiert werden konnte. Zudem wurde der Aufbau dadurch kompakter.

3.2.2 Eine neue Filterkombination

Beim Aufbau für die Kanarenfahrt wurde der Filter KV550 durch den Filter „RGB blau“ der Firma „Optec“ ersetzt. Diese Maßnahme hat den Vorteil, dass nur noch eine Messung durchgeführt werden muss.

In den Abbildungen (3.13) und (3.14) werden die Transmissionskurven dieser Filter dargestellt. Dabei zeigt Abb. (3.14) die Berechnung der Filterspektren unter Beleuchtung des Gelbstoffspektrums, das in Abb. (3.9) gezeigt ist. Der Wellenlängenbereich, in dem nun transmittiert wird, ist nun schmaler als beim ersten Aufbau; es fällt weniger Licht auf den Detektor.

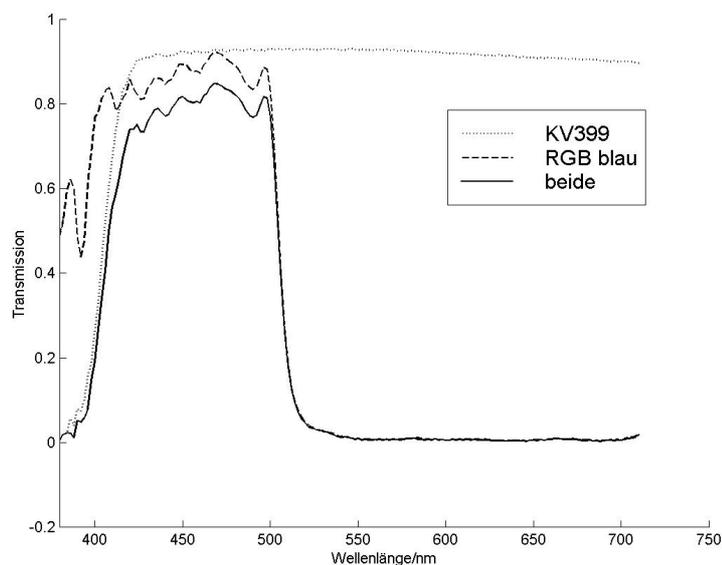


Abb. (3.13) Transmissionskurven der Filter KV399 und RGB Blau

Der Lichtverlust der zweiten Filterkombination gegenüber der ersten wurde folgendermaßen ermittelt: Die Integrale unter den Transmissionskurven der Filterkombinationen unter Weißlicht wurden berechnet.

Der Quotient der Integrale der Filterkombination des zweiten Aufbaus zu der Kombination des ersten Aufbaus (wobei der oben erwähnte systematische Fehler des ersten Aufbaus nicht berücksichtigt wird) beträgt 0,55. Das heißt, 45 % des Lichtes, das in der ersten Kombination zur Verfügung steht, wird absorbiert. Bei einer Bestrahlung wie in Abb. (3.9) beträgt dieses Verhältnis 0,73, fällt also etwas günstiger aus als unter Weißlicht.

Um aber einen realistischen Wert angeben zu können, wie viel weniger Strahlung bei dieser zweiten Kombination zu detektieren ist, muss auch die spektrale Empfindlichkeit des Detektors (Abb. (3.11)) berücksichtigt werden.

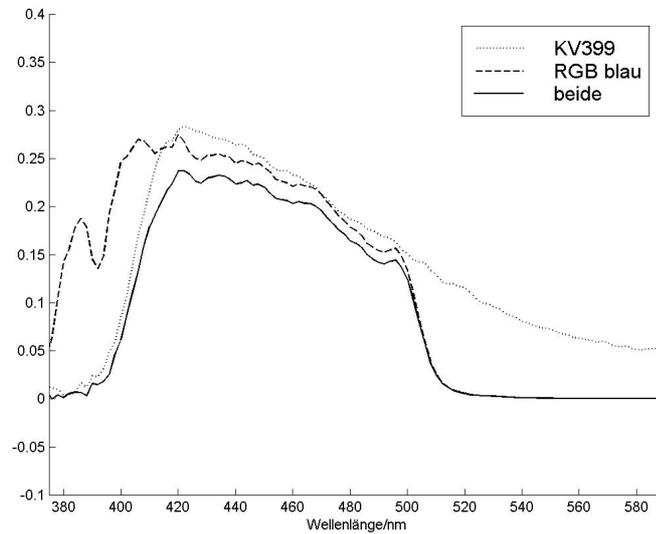


Abb. (3.14) Transmissionskurven der Filter KV399 und RGB Blau, multipliziert mit der Gelbstofffluoreszenzfunktion

Wird die Empfindlichkeitsfunktion des Photomultipliers mit den Transmissionskurven der Filter unter Gelbstofffluoreszenz multipliziert, so kann über die Integration dieser Funktionen der Intensitätsquotient der beiden Filterfunktionen errechnet werden. Das Ergebnis ist, dass 75% der Strahlung der ersten Filterkombination beim Einsatz der zweiten Kombination detektiert wird, die Lichtmenge ist also jetzt um ein Viertel kleiner.

3.3. Kalibrierung des Spektralradiometers

Das Spektrometer von TriOS wurde dazu genutzt, das Anregungsspektrum zu vermessen. Dazu musste es im UV-Bereich kalibriert werden.

3.3.1 Geräte:

Das Spektralradiometer mit der Seriennummer 8017/300412 wurde ohne Messkopf kalibriert. In einigen Spektren traten aufgrund eines Defektes "Spikes" oder Ausschläge auf.

Mit der Deuteriumlampe BG7332 der Firma Oriel wurde der UV-Bereich (200-400 nm) des Spektralradiometers kalibriert. Die Lampe wurde mit 300 mA betrieben.

3.3.2 Aufbau:

Im Abstand von 50 cm wurde das Radiometer, das auf einem Drehteller montiert war, vor die Lampe gestellt. Dabei betrug der Abstand zwischen Radiometer und Lampe von einer Markierung auf dem Lampengehäuse bis zum Radiometerkopf 47,3 cm, die Glasfaser ist 7 mm tief in das Spektrometer eingelassen.

Vor der Lampe stand eine Blende, um sicherzustellen, dass kein Streulicht in die Lampe fiel. Das Radiometer, die Blende und die Lampe wurden in eine optische Achse justiert.

3.3.3 Kalibrierung:

Fünf Spektren wurden aufgenommen: die Messungen wurden so oft wiederholt, bis keine "Spikes" im Spektrum mehr zu sehen waren. Danach wurde mit dem Radiometer eine Dunkelmessung durchgeführt.

Es wurde über 4 s integriert. Dies ist auch aus den Rohdaten abzulesen: In der Datei der Messung wird als oberster Wert die Integrationszeit verschlüsselt angegeben. Dabei entspricht eine „12“ 8 s, eine „11“ 4 s, eine „10“ 2 s etc.

Zur Auswertung wurden die Werte der fünf Spektren herangezogen. Aus diesen fünf Summen wurde der Mittelwert und die Standardabweichung bestimmt:

Einheit:	unkalibrierte Lichtmenge
Mittelwert:	3,3457e+006
Standardabweichung:	1,2655e+004
Standardabweichung/Mittelwert:	0,0038

Trotz der genannten Defekte des Radiometers ließen sich also Messdaten reproduzierbar aufnehmen.

Die fünf Spektren wurden gemittelt, vom Mittelwert wurde der Dunkelstrom abgezogen. Diese Werte wurden durch die kalibrierten Intensitäten, die auf dem Datenblatt der Lampe angegeben sind, geteilt: Um die Wellenlängen auf die Pixel des Radiometers umzurechnen, wurde die Pixelfunktion des Radiometers in die Fitfunktion der Lampe eingesetzt.

Weitere Rechnungen der Kalibrierung:

- Die Lampenspektren wurden mit einer Integrationszeit von 4 s aufgenommen. Die Software des Radiometers rechnet mit einer Integrationszeit von 8 s. Daher wurde die Funktion mit 2 multipliziert.
- 2^{16} (=65536) ist der maximale numerische Wert der Intensität innerhalb der Radiometer-Software. Die Kalibrierfunktion wurde durch diesen Wert dividiert.

Dieser Quotient beschreibt die Empfindlichkeit des Radiometers und wurde als Kalibrierfunktion in die Software eingelesen.

Zum Testen wurde nun das gemittelte Lampenspektrum ins Programm eingelesen und die spektrale Kalibrierung durchgeführt. Die Daten des Datenblattes der Deuteriumlampe wurden reproduziert. Die Ergebnisse der Rechnungen konnten also verifiziert werden.

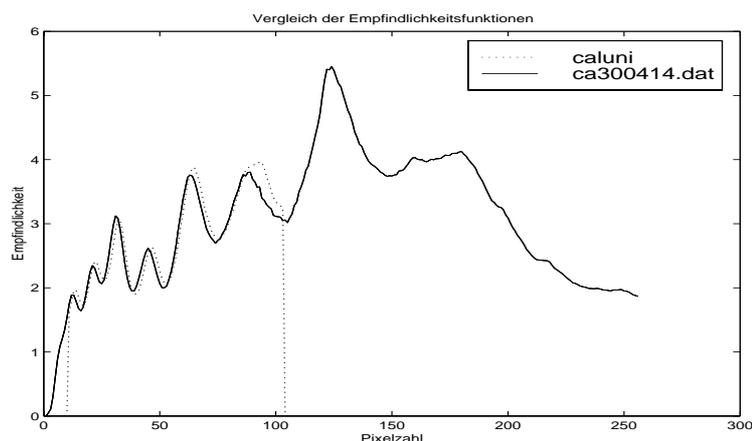


Abb. (3.15) Vergleich der neuen Kalibrierfunktion *caluni.dat* mit der mitgelieferten Datei *ca300414.dat*

In Abb. (3.15) ist die neue Kalibrationsdatei gegen die des Messgerätes mit Messkopf aufgetragen. Beide Funktionen sind leicht gegeneinander verschoben. Die neue Kalibrierung ist nur im Wellenlängenbereich 200-400 nm definiert.

3.3.4 Kalibrierung der „Lampe 1“

Damit das reparierte Radiometer kalibriert werden konnte, ohne die teure Oriellampe zu benutzen, wurde eine weitere Deuteriumlampe mit Hilfe des kalibrierten Spektrometers geeicht:

Geräte:

"Deuterium Lampe 1" , betrieben bei 300 mA

Detektor: kalibriertes Spektralradiometer 8017/300412 (wie in 3.3) mit Defekt

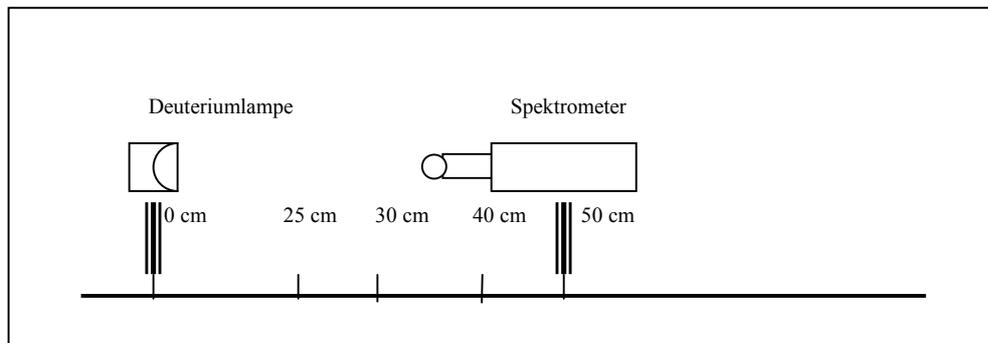


Abb. (3.16) Kalibrationsaufbau

Zunächst wurde der 50 cm Abstand gesucht:

Das Lampenspektrum der Oriellampe ist für einen Abstand von 50 cm vorgegeben. Daher bestand die erste Aufgabenstellung darin, diesen Abstand zu finden:

Aus diesem Grund wurde zunächst eine Messreihe mit verschiedenen, messbaren Abständen (25 cm – 55 cm) zwischen Lampensockel und Spektrometereingang aufgenommen: Das Lampenspektrum wurde aufgezeichnet. Mit der Annahme, dass die Intensität mit $1/r^2$ abnimmt, gilt:

$$I = \frac{a}{(r_0 - r)^2} \quad \text{Gl. (3.7)}$$

mit I = Intensität, a = Konstante, r_0 = Abstand , r = Abstand zur wahren Position.

Für $1/r_0^2$ wurde x eingesetzt, sodass für kleine r eine Geradengleichung $I=ax+b$ angenähert werden konnte. Die in den verschiedenen Abständen aufgenommenen Spektren wurden in ein „Matlab“ Programm eingelesen, die Intensität über den

gesamten Wellenlängenbereich aufsummiert und die Intensitäten über x aufgetragen. Über eine lineare Regression konnten die Parameter a und b bestimmt werden. Für den Abstand 50 cm wurde nun mit der Gleichung

$$\text{Wahrer Abstand} = \sqrt{\frac{a}{Y(50\text{cm})}} \quad \text{Gl. (3.8)}$$

der „wahre“ Abstand zwischen dem Lampenmittelpunkt und dem Lichtleiteranfang ausgerechnet. Um die Differenz zwischen diesem „wahren“ Abstand und dem gemessenen Abstand wurde das Spektrometer bei einer weiteren Messreihe an jedem Abstand verschoben. Die Geradengleichung ist nun eine genauere Fitfunktion. Diese Prozedur wurde wiederholt, bis der Parameter „ b “ hinreichend klein war. Ohne Streuscheibe wurde das Radiometer im Abstand von den gefundenen 50 cm vor die Lampe gestellt.

Für die Kalibrationsmessung wurde nun ein Lampenspektrum aufgenommen: die Messung wurde so oft wiederholt, bis keine "Spikes" im Spektrum mehr zu sehen sind. Danach wurde mit dem Radiometer eine Dunkelmessung durchgeführt. Es wurde über 2 s integriert. In dieser Zeitspanne war das Signal maximal, ohne zu übersteuern. Das Spektrum wurde in das Radiometer Programm eingelesen. Wird nun ein Spektrum aufgenommen, so wird die Messung von der Radiometer-Software automatisch kalibriert.

3.3.5 Kalibrierung eines weiteren Spektralradiometers mit der „Lampe 1“

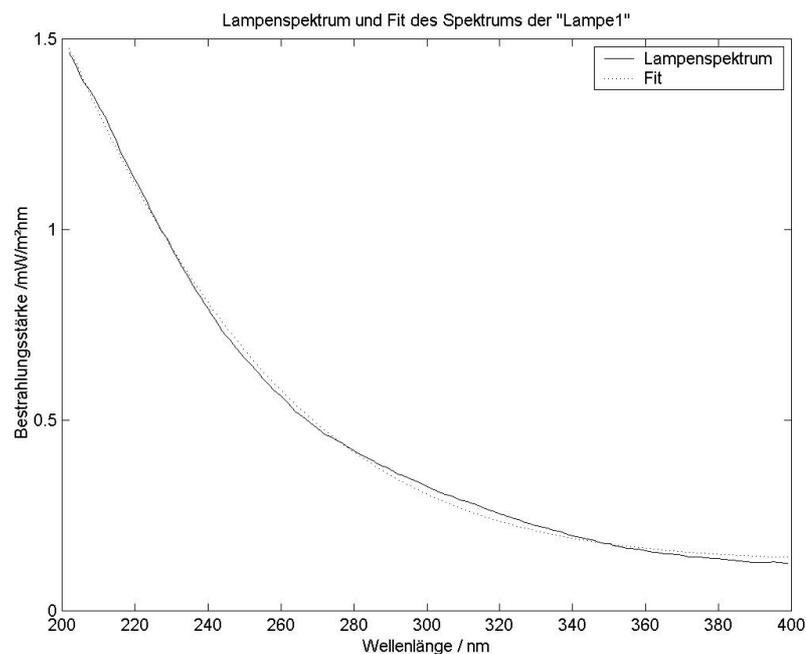


Abb. (3.17) Lampenspektrum und Fit der „Lampe 1“

Ein weiteres Radiometer wurde kalibriert. Dies sollte mit der nun kalibrierten „Lampe 1“ geschehen. Dazu musste das Lampenspektrum der „Lampe 1“ gefittet werden. Die Fitfunktion wurde mit der Matlab-Routine „Fmins“ berechnet. Es wurde angenommen, dass die Fitfunktion der Oriol-Lampe mit neuen Parametern das Spektrum der „Lampe 1“ beschreiben kann. Die in Abb. (3.17) gezeigte Fitfunktion wurde zur Kalibration verwendet. Die weitere Kalibrierung wurde analog zu Abschnitt (3.3.3) durchgeführt.

3.3.6 Reproduzierbare Winkeleinstellung mit der Winkeldrehsscheibe

Das Radiometer stand im Abstand von 50 cm vor der Lampe auf der Winkeldrehsscheibe.

- 1) Bei eingeschalteter Lampe wurde zunächst unter ca. 89 Grad (blieb so eingestellt) solange gemessen, bis 5 "Spike-freie" Messungen aufgezeichnet wurden.
- 2) Im zweiten Schritt wurde solange der Winkel 90 Grad neu eingestellt, bis ebenfalls 5 "spike-freie" Messungen abgespeichert werden konnten.

Die Spektren wurden als Rohdaten abgespeichert.

Die Spektren wurden aufintegriert und die beiden Mittelwert und die Standardabweichungen wurden daraus berechnet:

Mittelwert bei 89 Grad:	3,8016e+006 Intensität (Unkalibriert)
Standardabweichung:	9,9134e+003 Intensität (Unkalibriert)
Mittelwert 90 Grad:	3,7498e+006 Intensität (Unkalibriert)
Standardabweichung:	7,4903e+003 Intensität (Unkalibriert)

Ergebnis:

Die Standardabweichung bei 90 Grad ist sogar kleiner als bei 89 Grad.

Es ist also möglich, den Winkel reproduzierbar einzustellen.

4. Exkursion in den Skagerrak

Im September 2000 fand eine Exkursion in den Skagerrak mit dem Ziel statt, geochemische und optische Eigenschaften von Schwebstoffen und oberflächennahen Sedimenten im Skagerrak zu vermessen. Mitglieder der Arbeitsgruppen Meeresphysik, Theoretische Ozeanographie, Mikrobiogeochemie und dem Forschungszentrum Terramare nahmen auf dem Fahrtabschnitt vom 15. -19. September auf „R.V. Heincke“ teil.

Um die verschiedenen Wassermassen und ihre Ausbreitung zu beschreiben, wurden von der AG Meeresphysik das Sondensystem mit CTD (Conductivity, Temperature und Density: zur Messung des Salzgehaltes, der Temperatur und der Dichte des Wassers) Sauerstoffsensor, das Mehrkanalfluorometer (MFL), Trübungssensor und Radiometer in situ eingesetzt. Wasserproben aus verschiedenen Tiefen konnten mit Hilfe eines Kranzwasserschöpfers an Bord geholt werden, wo sie ungefiltert im Spektralfluorometer (PE LS50) und gefiltert im Photometer (PE LAMBDA 18) und im FluDOM vermessen werden konnten.

Für den gleichen Zweck wurden die Wasserproben von der AG Mikrobiogeochemie auf ihre Alkalinität, Schwermetalle und das radioaktive Radium hin untersucht.

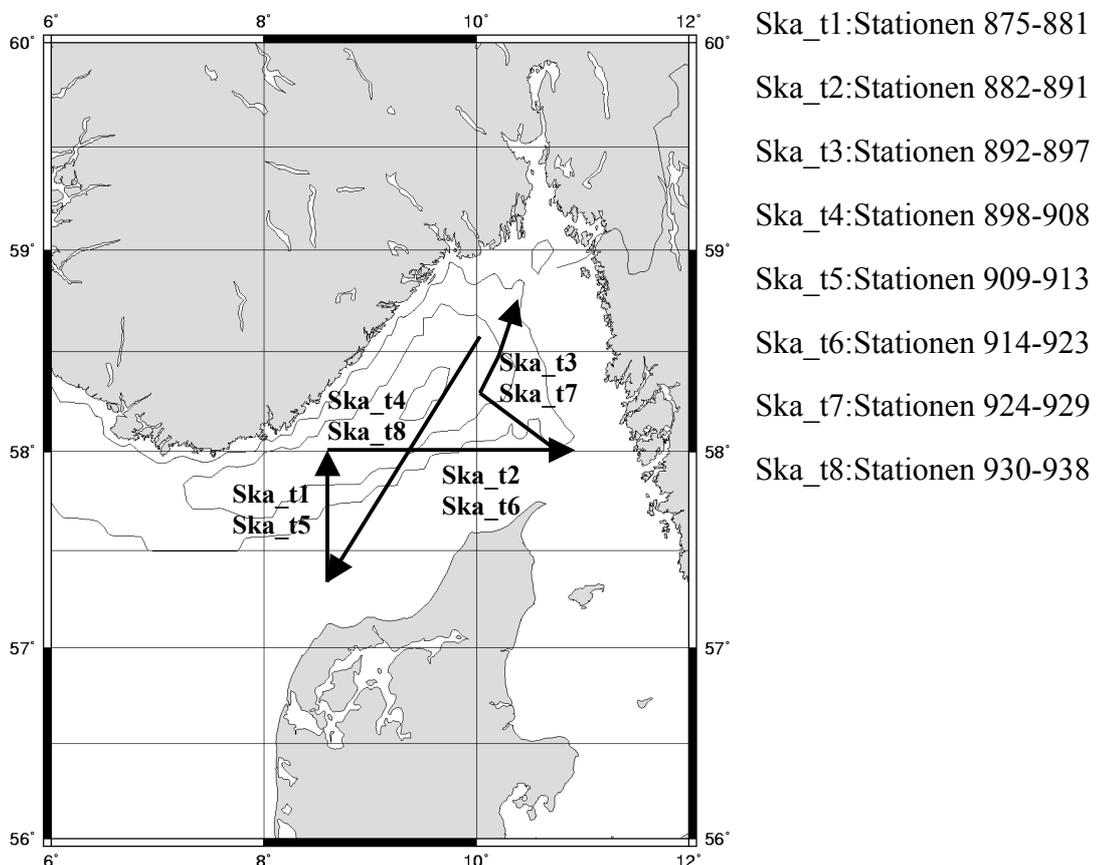


Abb. (4.1) Hydrographische Schnitte im Skagerrak

Die Positionen, bei denen Messungen durchgeführt werden, heißen Stationen. Die Bezeichnungen der Stationen werden vom Schiff festgelegt, die erste Station eines Jahres ist Station „1“. Auf unserer Fahrt wurden die Stationen 875 bis 938 durchgeführt. Wie in Abb. (4.1) dargestellt, wurden 4 hydrographische Schnitte (Ska_1-Ska_4), gefahren, mit je 5-10 Stationen. Da noch genug Zeit verblieb, wurden alle vier Schnitte wiederholt (Ska_5 – Ska_8).

4.1. Der Skagerrak

Der Skagerrak ist als das Gebiet definiert, das im Westen durch eine Linie vom Leuchtturm von Hanstholm zum Leuchtturm von Lindesnes und im Süden von einer Linie vom Leuchtturm von Skagen zum Leuchtturm von Tistlarna und von dort zum nächstgelegenen Punkt an der schwedischen Küste begrenzt wird. (Bundesgesetzblatt 1994 Teil II Seite 2036)

Als Übergangsgewässer von Ost- und Nordsee wird der Skagerrak von beiden Meeren stark beeinflusst. Seine durchschnittliche Tiefe beträgt 210 Meter (Maximaltiefe über 750 Meter), damit ist er tiefer als die angrenzenden Gebiete der Nordsee und des Kattegatts. Mit seiner hohen Bioproduktion (die Fischproduktion ist doppelt so groß wie die der Nordsee) spielt er eine wichtige Rolle für den kommerziellen Fischfang und als Aufzuchtsgelände von Vögeln (Danielssen, 1997).

In den Jahren 1990/91 fand das internationale Projekt SKAGEX statt. Dieses Projekt ging vom “International Council for the Exploration of the Sea” (ICES) aus. An diesem größten bisher durchgeführten Forschungsvorhaben in der Skagerrak/Kattegatt-Region waren bis zum 17 Schiffen von 9 Nationen gleichzeitig beteiligt. Alle in diesem Kapitel zitierten Veröffentlichungen stammen aus diesem Projekt.

4.1.1. Wassermassen

Drei Hauptwasserarten sind im Skagerrak zu finden:

- Salzreiches Wasser aus dem Atlantik /relativ salzhaltiges Wasser aus der Nordsee
- Salzarmes Wasser aus der Ostsee/ Kattegatt
- Mischwasser

Diese Wassertypen sind bei Danielssen (1997) weiter aufgeschlüsselt (siehe Tabelle 4.1) und charakterisiert. Der Salzgehalt S ist eine dimensionslose Größe, bei dem der Faktor 10^{-3} entfällt. Mit Hilfe dieser Angaben kann ein Θ/S Diagramm erstellt werden, die potentielle Temperatur wird über den Salzgehalt aufgetragen: dabei bestimmt der Mittelwert der Angaben das Zentrum einer Ellipse, die Achsen a und b werden über die Toleranz der Angaben bestimmt.

Kattegattwasser	Abkürzung	Salzgehalt S	Temperatur/°C □
Baltisches Wasser	BW	8,5-10	8-15
Kattegatt Oberflächenwasser	KSW	15-25	8-15
Kattegatt Tiefenwasser:	KDW	30-35	5-10
Nordseewasser			
Jütlandküstenwasser:	JCW	32-34	10-15
Südliches Nordsee- wasser	SNSW	34,5-34,8	8-10
Zentrales Nordsee- wasser	CNSW	34,8-35,0	8-10
Oberes Atlantikwasser	AWu	35,00-35,15	8-10
Unteres Atlantik- wasser	AWd	35,15-35,32	7,2-8
Mischwasser:			
Skagerrak Ober- flächenwasser	SSW	20-32	10-15
Norwegisches Küstenwasser	NCW	25-32	10-15
Gemischtes Skagerrakwasser	MSW	32-35	8-12

Tabelle (4.1) Wassermassen im Skagerrak nach Danielssen (1997)

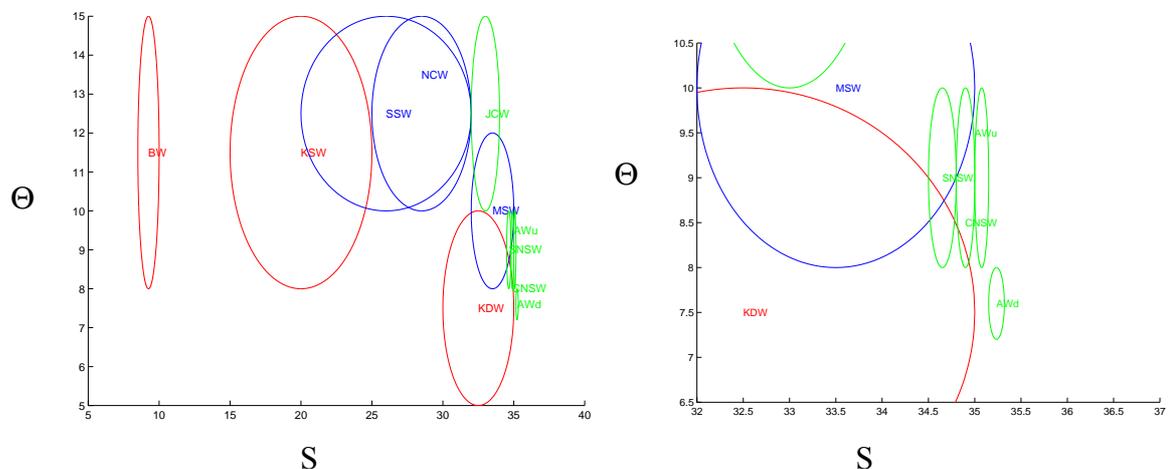


Abb. (4.2) Die Wassermassen des Skagerraks in Θ/S Diagrammen. Rechts ist ein Ausschnitt vergrößert dargestellt.

In Abb. (4.2) sind alle Wassermassen eingetragen, rechts ist ein Ausschnitt des Diagramms zu sehen. Die Wassermassen aus dem Kattegatt sind rot eingezeichnet, die aus dem Atlantik/Nordseegebiet grün und die Mischwasser sind blau.

4.1.2 Strömungen im Skagerrak

Der Skagerrak wird von einer zyklonischen Strömung dominiert.

Im Kattegatt vermischt sich das baltische Süßwasser mit Salzwasser. Aus den oberen Schichten des Kattegatt strömt dieses salzarme Ostseewasser nach Norden in den Skagerrak mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1-1,5 sm/h.

An der Nordspitze Jütlands bis zur schwedischen Küste bildet sich eine geostrophische Front aus.

Die durchschnittliche Aufenthaltsdauer des

Süßwassers im Skagerrak beträgt 40 Tage. Von der Nordwestküste Jütlands kommt Wasser aus der Nordsee mit 1-1,5 sm/h. Diese Wassermasse setzt sich aus salzarmem kontinentalen Flusswasser und Nordseewasser zusammen. Die Wahrscheinlichkeit, dass sie in den Skagerrak eindringen kann, hängt von den Windverhältnissen und anderen Strömungen ab. Wenn es einfließt, strömt es an der flachen Küstenlinie entlang.

Es kommt zu einer Vermischung dieser beiden Wassermassen, einer Drift vor Schweden nach Norden und im Bereich der Kosterinseln nach Westen: eine Strömung gegen den Uhrzeigersinn im Skagerrak bildet sich aus. Durch den Zulauf des Oslofjords und anderen Süßwasserzufuhren ist diese Strömung sehr salzarm. Salzreiches Nordseewasser dringt in tieferen Schichten ins Kattegatt ein.

Gezeitenströme sind im Skagerrak außerhalb von Fjorden und engen Durchfahrten von geringer Bedeutung. An den Küstenorten beträgt die tidenbedingte Wasserstandsänderung etwa 0,3 Meter.

Die zyklonische Strömung wird durch die Norwegische Rinne und die Corioliskraft erzwungen. Dadurch entsteht die oben erwähnte geostrophische Front. Eine weitere Folge ist, dass die Sprungschicht in der Mitte des Wirbels näher an der Wasseroberfläche ist als in den Küstengebieten: das Tiefenwasser wölbt sich nach oben. Dadurch kommt es zum Auftrieb von kaltem, nährstoffreichem Wasser.

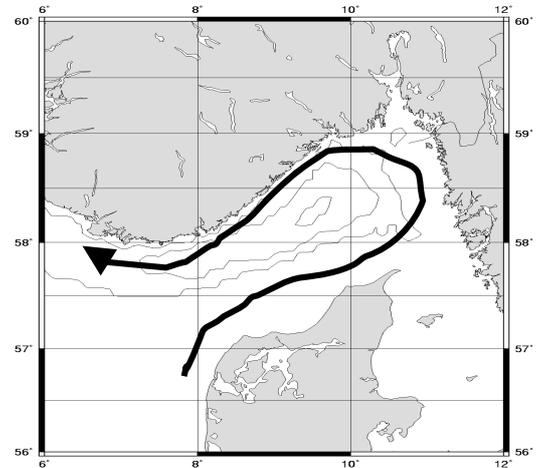


Abb. 4.3 Skizze der zyklonischen Strömung im Skagerrak

4.1.3. Der Wettereinfluss

Die Großwetterlage hat erheblichen Einfluss auf die Strömungen: So kann ein Tief über Skandinavien mit langen starken Westwinden zur Folge haben, dass in allen Tiefen Wasser aus der Nordsee einfließt. Andererseits kann ein Hoch über Skandinavien mit starken, langandauernden Ostwinden dazu führen, dass nur Wasser aus dem Kattegatt ausfließt.

4.2. Hydrographische Daten aus dem Skagerrak

4.2.1. Die Datenaufnahme

Der Skagerrak wurde in 4 hydrographischen Schnitten befahren. Da dies nach weniger als 2 Tagen abgeschlossen war, wurde die Route wiederholt.

Pro Schnitt wurde an ca. 5 - 10 Stationen zur Durchführung von Messungen gehalten: Die Sonde wurde bis zum Meeresboden gefiert und wieder zur Wasseroberfläche gehievt. Aus verschiedenen Tiefen wurden mit den Wasserschöpfern der Rosette Wasserproben genommen. Zusätzlich wurden an einigen Stationen Bohrkern aus dem Sediment geholt.

Das Probenwasser wurde filtriert und in den Laborgeräten vermessen.

4.2.2. CTD-Daten

Für jeden Schnitt wurden Bilder der Temperatur- Salzgehalt- Gelbstoff und Chlorophyll-Verteilungen berechnet. Dazu wurden die Daten der in situ Messungen zunächst in das „Oldenburger Daten-Format, ODF“ überführt. Aus diesem Format können die Daten nun in Matlab-Routinen eingelesen werden. Das Programmpaket „Kriging“ ermöglicht es, den Bereich zwischen den Stationen zu interpolieren und darzustellen.

Diese Interpolationen müssen allerdings kritisch betrachtet werden. Die Bilder der Schnitte 1-4 werden in den Abbildungen (4.4) bis (4.7) dargestellt. Es werden räumlich zweidimensionale Bilder erstellt mit der Farbe als dritte Dimension. Sie stellt im obersten Bild die Temperatur, im zweiten den Salzgehalt, im dritten die Chlorophyllfluoreszenz und im untersten die Gelbstofffluoreszenz dar. In der ersten Spalte wird die Tiefe bis zum Meeresboden aufgezeigt, in der zweiten Spalte die oberen hundert Meter, da hier die größten Gradienten zu finden sind. Vergleichen wir die Bodenlinie mit dem Tiefenprofil aus Abb. (4.1) ist die Route wiederzuerkennen: wir sind zunächst nach Norden über die Norwegische Rinne gefahren.

Dort sind wir nach Osten abgebogen, haben die Norwegische Rinne verlassen, um wieder über einen östlichen Ausläufer zu fahren. Ein Kurs nach Nordwest und dann Nordost führte uns wieder über tiefere Regionen. Im letzten Schnitt schließlich

passierten wir fast den tiefsten Punkt der norwegischen Rinne auf einem Süd-Westkurs. Schon auf den Matlab-Bildern sind Schichtungen zu erkennen. Am niedrigen Salzgehalt ist in den oberen 30 – 60 Metern Ostseewasser zu identifizieren. Inwiefern es sich dabei um Mischwasser handelt, wird noch behandelt. Auch ist die Aufwölbung des Tiefenwassers in der Mitte des Wirbels zu sehen, die Sprungschichten liegen an den Küsten deutlich tiefer als in der Mitte des Beckens.

Die weiteren Schnitte 5-8 sind den Schnitten 1-4 recht ähnlich und werden hier nicht weiter betrachtet.

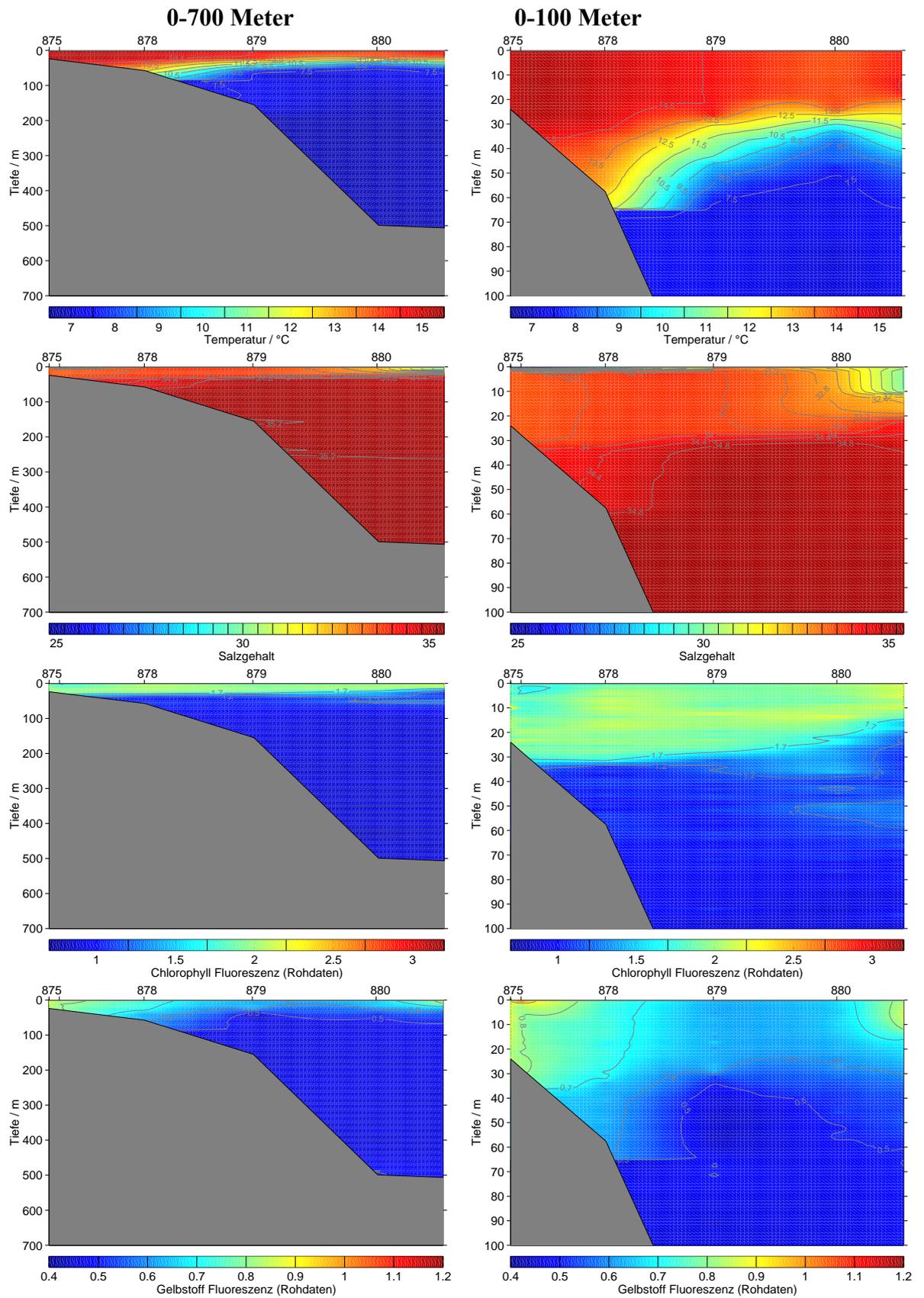


Abb. (4.4) Schnitt 1: Isothermen, Isohalinen und Isolinien der Chlorophyll- und der Gelbstofffluoreszenz

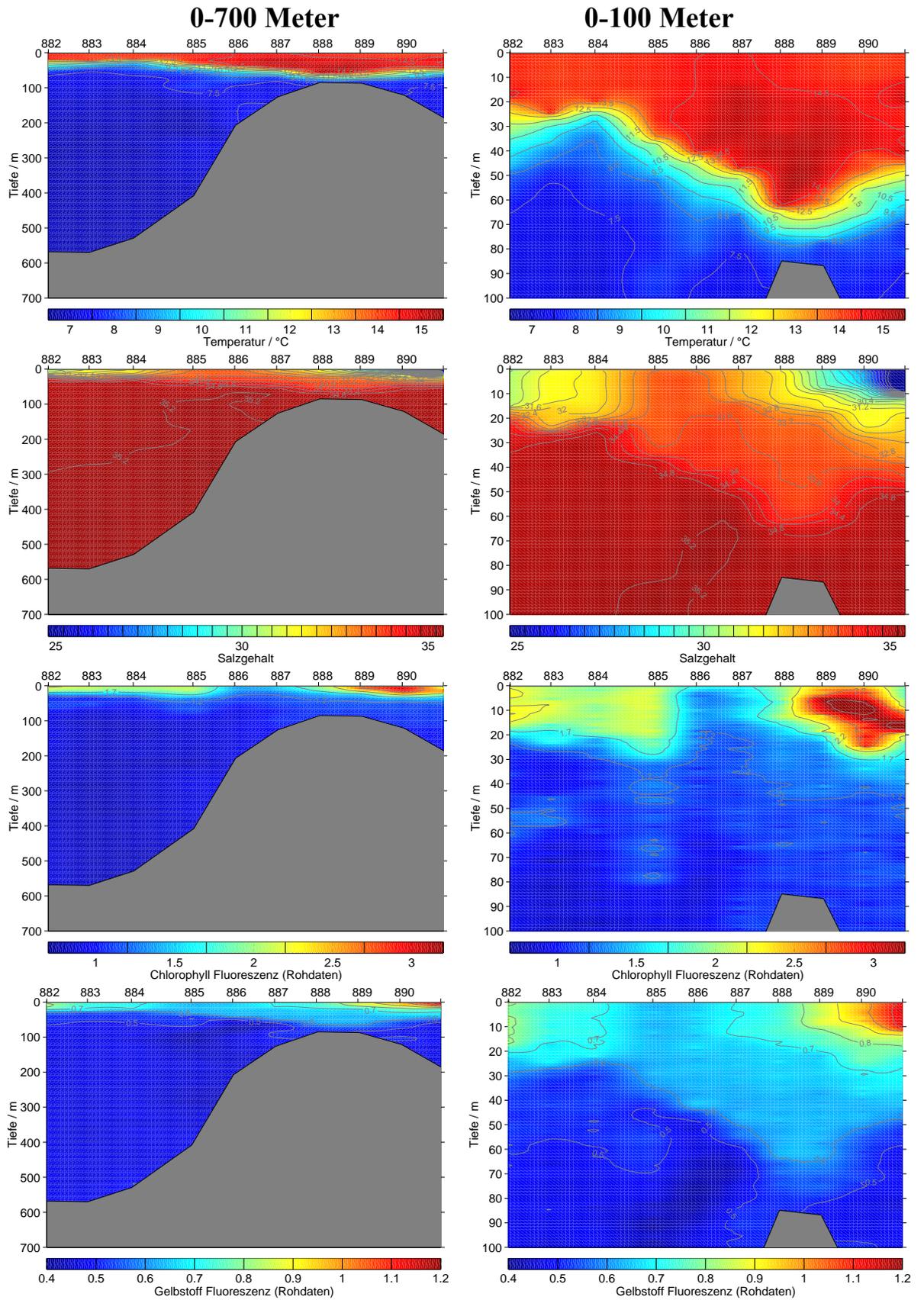


Abb. (4.5) Schnitt 2: Isothermen, Isohalinen und Isolinien der Chlorophyll- und der Gelbstofffluoreszenz

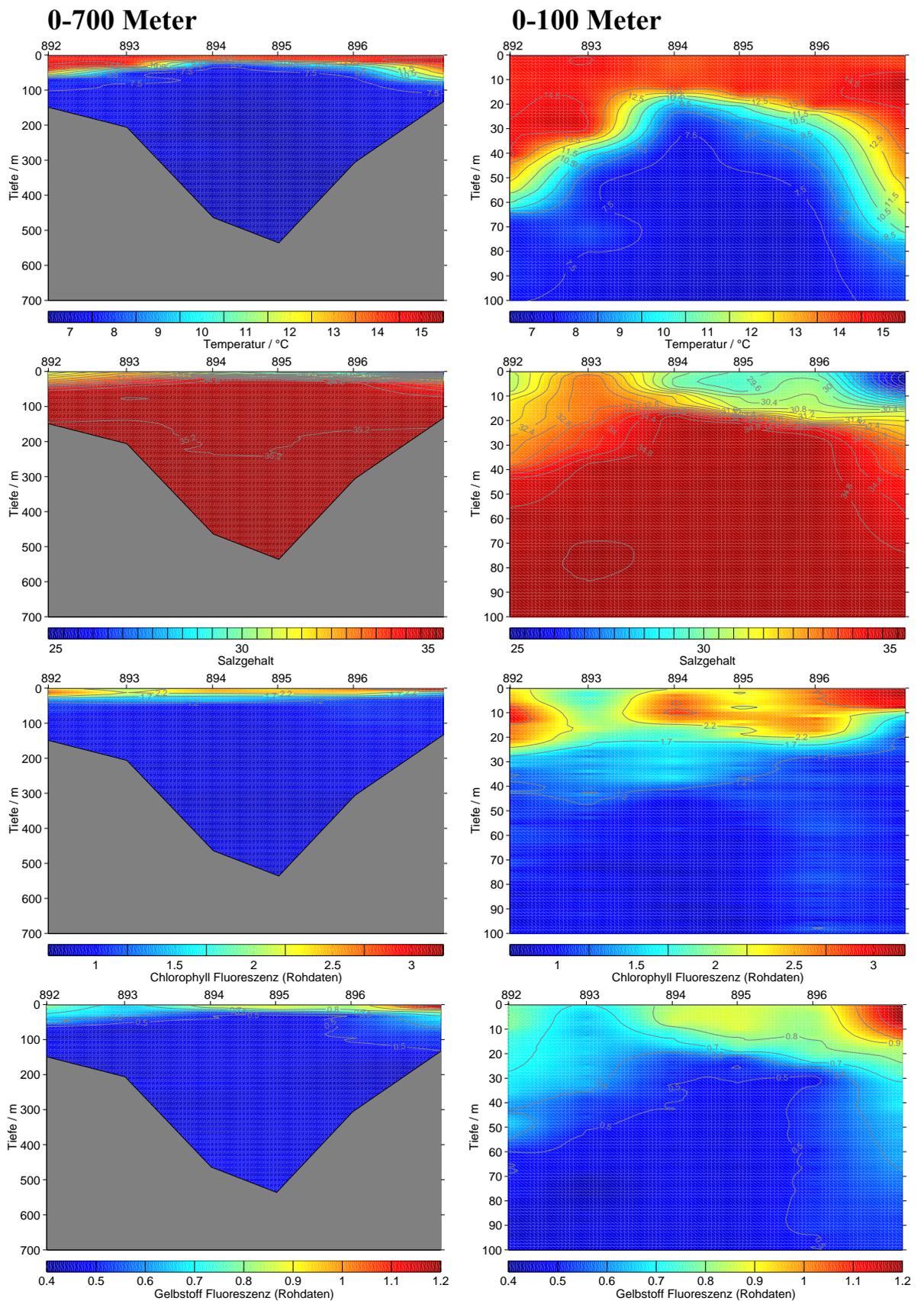


Abb. (4.6) Schnitt 3: Isothermen, Isohalinen und Isolinien der Chlorophyll- und der Gelbstofffluoreszenz

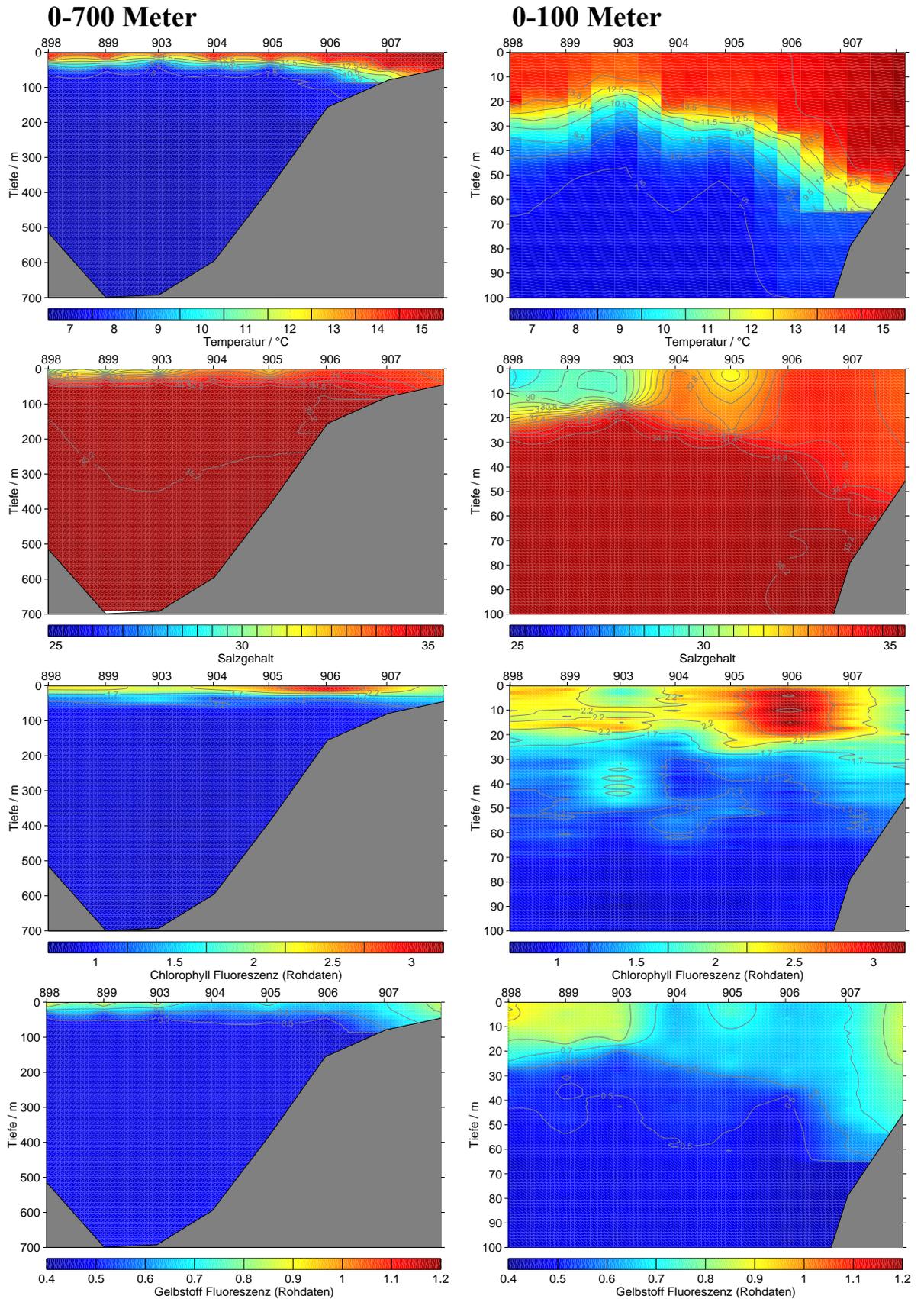


Abb. (4.7) Schnitt 4: Isothermen, Isohalinen und Isolinien der Chlorophyll- und der Gelbstofffluoreszenz

4.2.3. Hydrographische Charakterisierung der Wassermassen

Stellvertretend für alle Schnitte werden die Schnitte 1 und 2 nun genauer analysiert. Über die Zustandsgleichung lässt sich aus den Daten die potentielle Temperatur berechnen. Von ausgewählten Profilen wird diese gegen den Salzgehalt aufgetragen, um die Wassermassen genauer zu charakterisieren und mit den Daten aus der Literatur zu vergleichen.

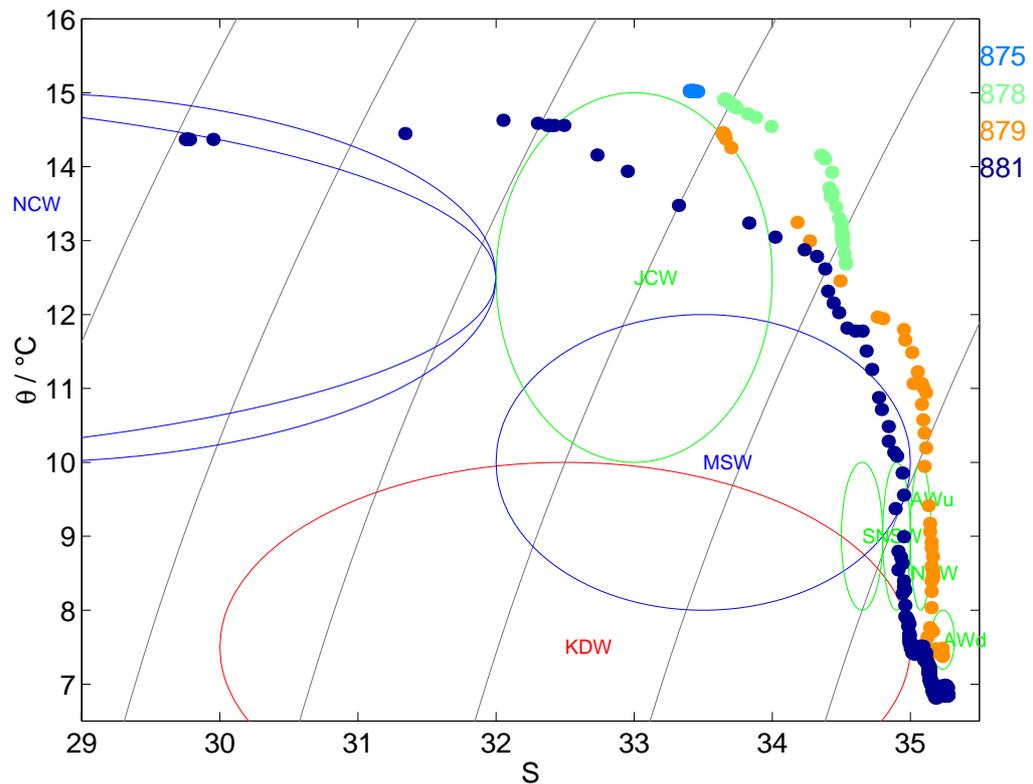


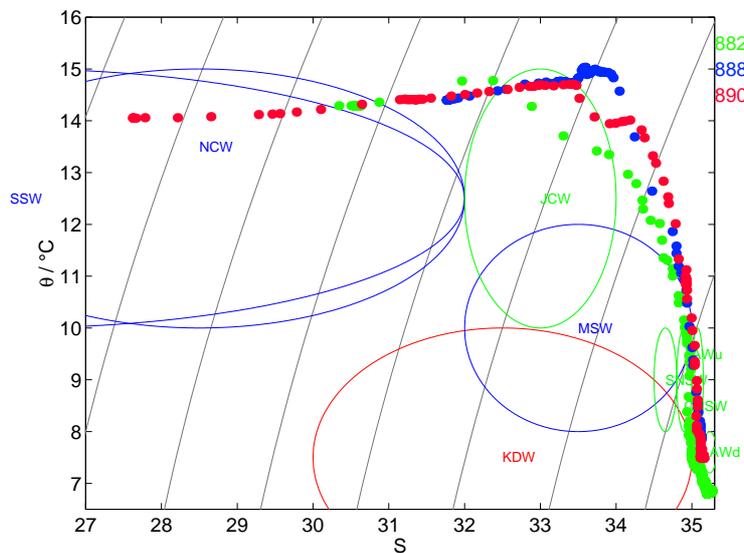
Abb. (4.8) Charakterisierung der Wassermassen des 1. Schnittes in einem Θ/S -Diagramm

Zusätzlich zu den farbigen Profilen und den Ellipsen der Wassermassen sind Dichtelinien eingezeichnet. Sie wurden über die Zustandsgleichung mit den Daten von Salzgehalt und Temperatur errechnet.

Die hellblau gekennzeichnete Station 875 befindet sich nahe der dänischen Küste. Das Wasser ist vollständig durchmischt und somit homogen. Zwar liegt diese Station etwas außerhalb der Ellipse des Literaturwertes des Jütländischen Küstenwassers; da der Mittelwert der Temperatur 15,0 °C beträgt und der Literaturwert (10-15°C) ohne Zehntel Grad angegeben ist, kann dieses Profil jedoch dem Jütländischen Küstenwasser zugeordnet werden.

Auch die Stationen 878 und 879 lassen den Einfluss des Jütlandstroms erkennen. Dieses Wasser ist in ihrem Oberflächenwasser vermischt enthalten. In der Norwegischen Rinne liegt Nordseewasser (SNSW) über dem tiefen Atlantikwasser (AWd). Dies wird durch die Daten der Station 881 (dunkelblau) bestätigt. Bei den

Stationen außerhalb der Norwegischen Rinne liegt oberes Atlantikwasser (AWu) über dem AWd, wie bei Station 878 zu sehen ist. Südlich von Norwegen fließt Wasser aus dem Skagerrak heraus,

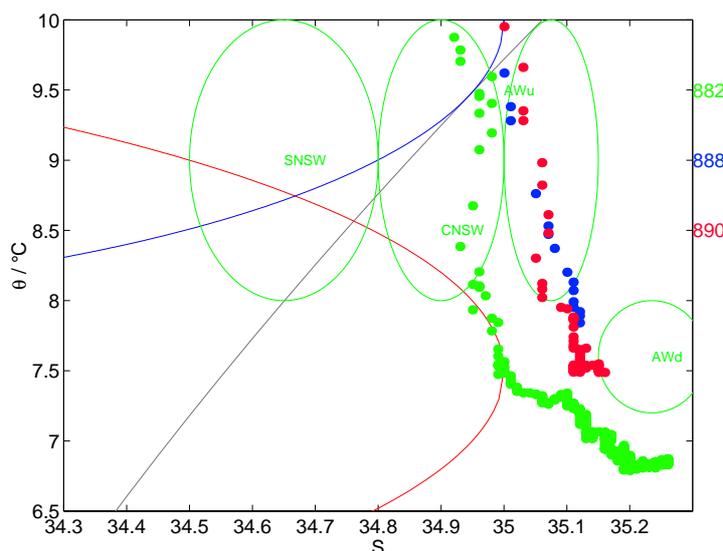


es handelt sich dabei um Norwegisches Küsten-Wasser (NCW) oder um Skagerrak-Oberflächenwasser (SSW). Zu erkennen ist dies bei der nördlichsten Station dieses Schnittes, Station 881.

Abb. (4.9) Charakterisierung der Wassermassen des 2. Schnittes (Ausschnitt)

Das Diagramm des zweiten Schnittes ist zweifach dargestellt: einmal vollständig und für einen Teilbereich vergrößert.

Auch beim zweiten Schnitt sind die Profile über der Norwegischen Rinne klar zu erkennen, auch hier liegt Nordseewasser über dem Atlantikwasser.



Bei Station 890 ist der Einstrom aus dem Kattegatt zu sehen.

Bei der westlichsten Station (882) ist in der Tiefe ein Einfluss des tiefen Kattegattwassers (KDW) zu sehen, bei der östlichsten Station (890) ist das Oberflächenwasser salzarm, der baltische Einfluss ist zu

erkennen.

Abb. (4.10) Charakterisierung der Wassermassen des 2. Schnittes

4.3 Gelbstoffdaten aus dem Skagerrak

4.3.1 Daten des in situ Fluorometers (MFL)

Das Sondensystem enthält ein von der AG Meeresphysik der Universität Oldenburg gebautes Mehrkanalfluorometer. Angeregt durch drei verschiedene Wellenlängen können bis zu einer Wassertiefe von 6000 m Signale auf bis zu zehn verschiedenen Kanälen direkt in der Wassersäule (in situ) gemessen werden. Die Anregungswellenlängen sind 270, 420 und 530 nm. Die Gelbstoff-Fluoreszenz Daten, die für diese Arbeit verwendet wurden, sind bei einer Anregungswellenlänge von 270 nm und einer Emissionswellenlänge von 450 nm aufgenommen worden. Weitere Details zum Instrument sind nachzulesen bei Heuermann (1995).

Die Rohdaten werden in das „Oldenburger Daten Format“ überführt und können wie die CTD-Daten mit dem Matlab-Programm „Kriging“ dargestellt werden. In den Abb. (4.4) - (4.7) werden „Gelbstoff Kriging-Bilder“ gezeigt. In diesen Bildern ist deutlich zu sehen, dass in den oberen 30 m Mischwasser zu finden ist und Nordseewasser darunter liegt. Dies ist an allen Parametern zu erkennen. Die stärkste Gelbstofffluoreszenz liegt in den oberen 10 m der Stationen 891 (nördlich des Kattegatts) und 897 (nördlichste Station) vor. Auch Karabashev (1993) fand im Gebiet unserer nördlichsten Station die größten Gelbstofffluoreszenzen des Skagerraks und zwar in den oberen 3-10 m.

Das Profil einer Station kann auch einzeln ausgelesen werden. Allerdings ist es meist stark verrauscht.

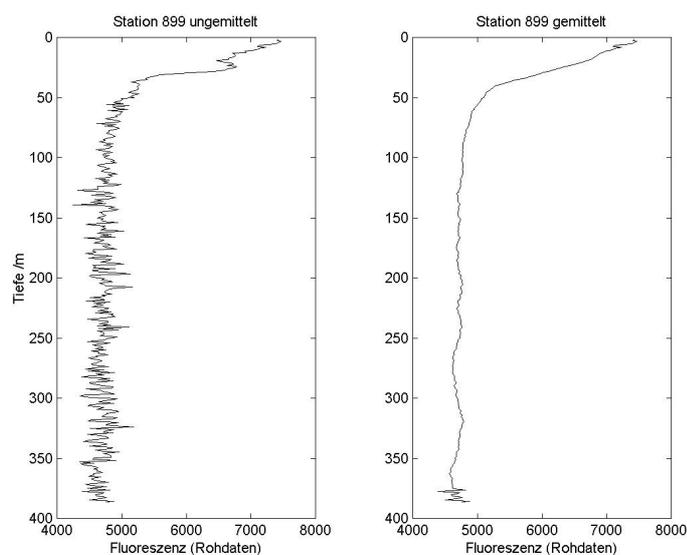
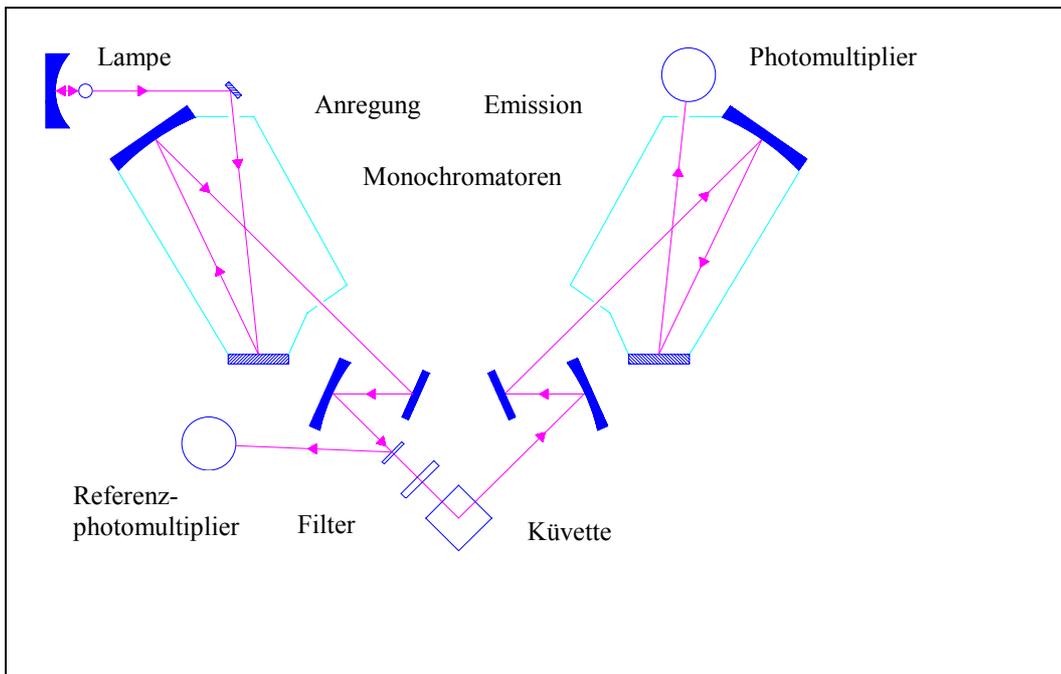


Abb. (4.11) Rohdaten der Gelbstoff-Fluoreszenz des Mehrkanalfluorometers, ungemittelt und gemittelt

Abb. (4.11) zeigt das gemittelte und das ungemittelte Profil der Station 899, aufgenommen im Skagerrak. Gemittelt wurde es mit Hilfe des Programms „Smooth“ von Oliver Zielinski. In der hier verwendeten Konfiguration wurde jeder Datenpunkt mit den zehn vorhergehenden und den zehn nachfolgenden Punkten ohne Gewichtungen gemittelt.

4.3.2 Daten des Fluorometers von Perkin Elmer (PE LS50)



(Abb. 4.12) Vereinfachter Aufbau des PE LS50 (modifiziert aus Breves, 1999)

Im Schiffslabor wird das Fluoreszenzspektrometer LS50 der Firma Perkin Elmer eingesetzt. Sowohl Anregungs- als auch Emissionsspektren können mit diesem Gerät aufgezeichnet werden. Dies wird mit einem Gittermonochromator in der Anregungsoptik und mit einem zweiten in der Emissionsoptik realisiert. Eine Xenonlampe dient als Lichtquelle. In Abb. (4.12) wird der Aufbau schematisch gezeigt.

Bei **Anregungsspektren** bleibt die Emissionswellenlänge konstant, die Anregungswellenlängen durchlaufen einen vorgegebenen Wellenlängenbereich. Hierdurch wird die spektrale Absorption der Probe vermessen.

Die **Emissionsspektren** zeigen die Fluoreszenz und die inelastische Streuung der Probe. Bei einer bestimmten Wellenlänge werden diese angeregt. Ein vorgegebener Emissionsbereich wird durchlaufen und die emittierte Strahlung spektral vermessen. Für die Gelbstoffmessung relevante und durchgeführte Messungen des Spektrometers:

Scan	Art	Anregung/nm	Raman /nm		Gemessen/nm
J	Emission	270	297	Gelbstoff	420±10
H	Emission	308	344	Gelbstoff	420±10
N	Emission	230	249,5	Gelbstoff	420±10

Tabelle (4.2): durchgeführte Scans

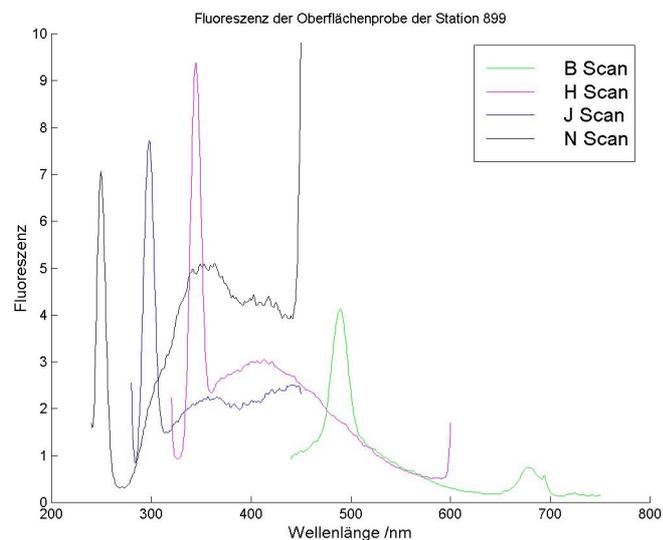


Abb. (4.13) Fluoreszenzspektren der Oberflächenprobe der Station 899, aufgenommen mit dem PE LS50. Diese Daten sind weder spektral korrigiert noch Raman-normiert.

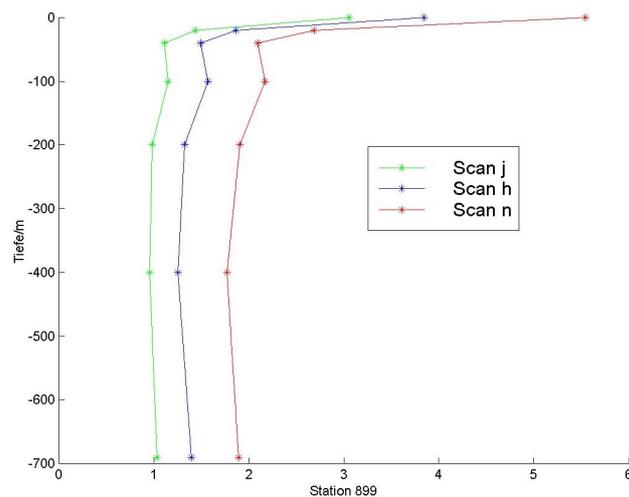


Abb. (4.14) Gelbstoffdaten des PE Fluorometers der Station 899

Abb. (4.13) zeigt die Spektren von vier verschiedenen Scans des Perkin Elmer Fluorometers: Auffällig sind die Raman-Peaks, die einige nm höher liegen als die Anregungswellenlänge. Fluoreszenz von Gelbstoff wird in den Scans H, J und N

angeregt, während der Scan B oberhalb des für Gelbstoff relevanten Wellenlängenbereiches liegt. Bei diesem Scan wird Chlorophyllfluoreszenz angeregt.

Die Auswertung der Spektren erfolgte durch das Matlab-Programm „Pecall“ von Wiebke Breves:

Bei Gelbstoff wurden die Messwerte in einem definierten Wellenlängenbereich (hier: 410 - 430 nm) gemittelt. Mit einem Gauß-Fit und einem linearen Untergrundspektrum wurde die Fläche des Ramanpeaks berechnet. Durch die Division der Messwerte durch diese Ramanfläche wurden die Daten normiert. In Abb. (4.14) werden die Werte der drei Scans der Station 899 über die Tiefe aufgetragen. Normalerweise werden die Scans in einer bestimmten Reihenfolge durchgeführt, wobei der Scan mit der niedrigsten Wellenlänge als letztes aufgenommen wird. So können empfindliche Materialien detektiert werden, bevor sie durch das harte UV Licht zerstört werden.

Es stellt sich die Frage, wie ähnlich die Ergebnisse nacheinander durchgeführter Messungen einander sind. So könnten zum Beispiel die Gelbstoffmoleküle durch das UV Licht zerstört werden, so dass bei aufeinanderfolgenden Scans beim letzten Scan keine Fluoreszenz zu messen ist. Zu diesem Zweck wurde eine Korrelation durchgeführt und es wurden Korrelationskoeffizienten ermittelt. Die Korrelationskoeffizienten sind für alle Vergleiche hoch: für Scan j gegen Scan h und beim Scan h gegen Scan n liegen sie bei 0,997, und bei Scan j gegen Scan n sogar bei 0,999. Da bei den letzten beiden Scans die Korrelation am höchsten ist, ist offenbar kein Gelbstoff vor diesen Messungen zerstört worden. Da verschiedene Inhaltsstoffe des Gelbstoffs durch die drei verschiedenen Anregungswellenlängen angeregt werden, sind die Intensitäten der jeweiligen Messreihen allerdings nicht gleich. Bei der Fahrt in den Skagerrak wurden die Proben nicht gefiltert, bevor sie vermessen worden sind.

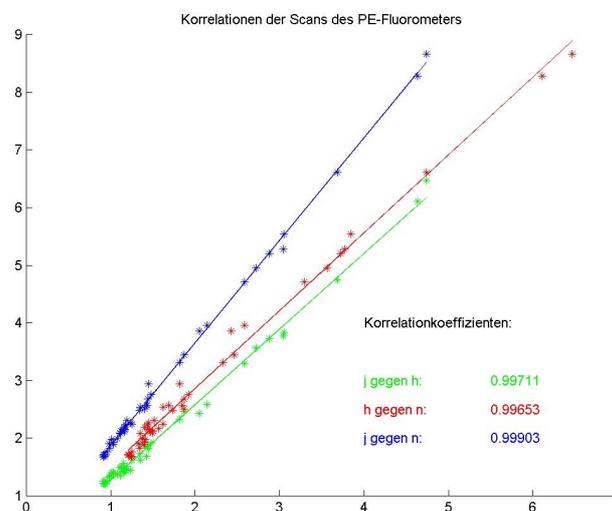


Abb. (4.15)

Korrelation der verschiedenen Scans des PE LS50.

4.3.3 Daten des FluDOM

Während der Skagerrakfahrt wurden die gefilterten Proben mit dem FluDOM in einem abgedunkelten Raum vermessen. Die vom Lock in verstärkten Signale wurden von einem Digitalmultimeter abgelesen. Mit Hilfe des Spektralradiometers wurde das Anregungsspektrum überprüft. Da sich das FluDOM in der ersten Erprobungsphase befand, wurde während der Fahrt der Aufbau einige Male leicht verändert oder neu kalibriert. Dies hatte zur Folge, dass das Anregungsspektrum weder in Form noch in Intensität identisch blieb.

Im Anschluss an die Fahrt wurde versucht, die Fluoreszenzdaten zu normieren, die mit unterschiedlichen Beleuchtungen aufgenommen wurden. Dies sollte mit Hilfe des Anregungsspektrums, das mit dem Spektralradiometer aufgenommen wurde, geschehen.

Zur Auswertung wurde das Spektralradiometer zunächst kalibriert (siehe 3.3). Bei einer Messung werden so statt der unkalibrierten Daten spektrale Bestrahlungsstärken (Einheit: $\text{mW}/(\text{m}^2\text{nm})$) aufgenommen. Um die Daten zu verwerten, wird das Hintergrundspektrum jeder Messung benötigt. Da sich der Hintergrund während der Fahrt sehr geändert hat, wurden zu den Spektren passende Hintergründe generiert: zu einem Hintergrundspektrum wird ein passender Offset addiert. Außerdem war eines der Anregungsspektren wegen eines Gerätedefekts mit Spikes aufgezeichnet worden. Die fehlenden Werte wurden linear angepasst.

Alle Werte eines Anregungsspektrums wurden zu Bestrahlungsstärken (Einheit mW/m^2) im Bereich 200-400 nm aufsummiert. Die Fluoreszenzdaten wurden durch die jeweiligen Bestrahlungsstärken dividiert.

Abb. (4.16) zeigt alle Daten des FluDOM, aufgetragen über die Tiefe.

- o symbolisiert dabei die Rohdaten,
- + den Fluoreszenzwert der Probe, von dem der Fluoreszenzwert einer Reinwasserprobe subtrahiert wurde,
- * sind die normierten Fluoreszenzdaten. Zum Normieren wurde der Rohdatenwert durch die Bestrahlungsstärke geteilt. Von diesem Wert wurde der Reinwasserwert, der ebenfalls durch die dazugehörige Bestrahlungsstärke geteilt wurde, abgezogen.

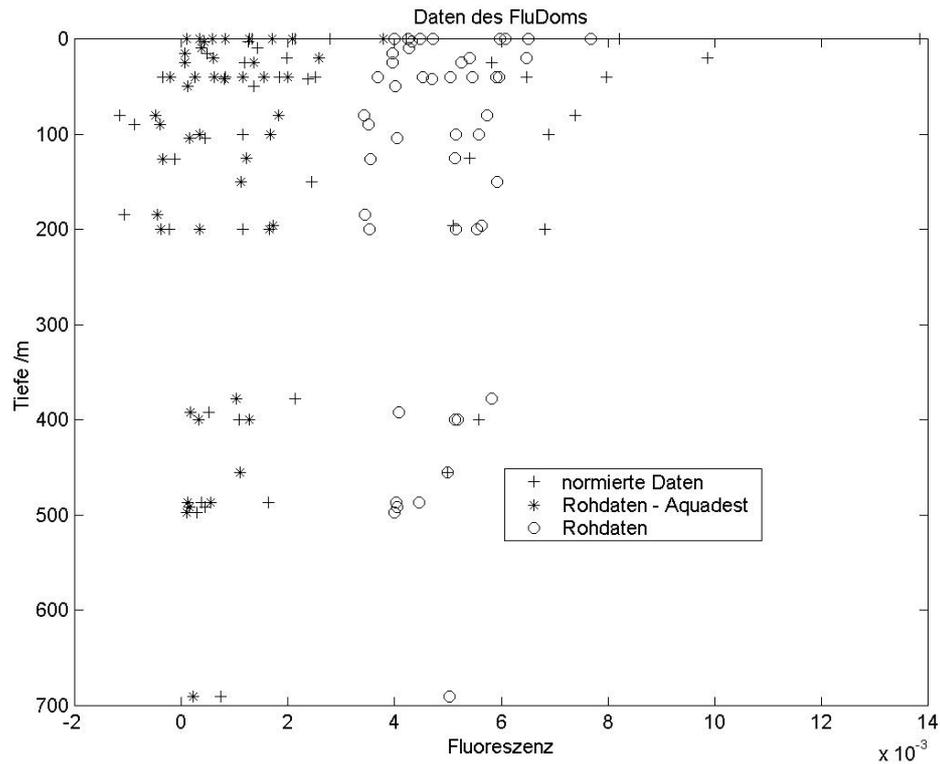


Abb. (4.16) Die Daten des FluDOM: aufgetragen sind die Rohdaten, Rohdaten-Werte der Reinstwasserprobe und normierte Fluoreszenzdaten aller neun Stationen.

Statt die Werte enger aneinander zu bringen, wie es vom Normieren erwartet würde, verteilen sich die Daten nach der Normierung über einen größeren Wertebereich. Zudem geraten einige Werte durch die Subtraktion mit der Reinstwasserprobe in den negativen Bereich. Vielleicht hätte bei der Normierung die Absorption berücksichtigt werden müssen, die Intensitäten hätten also mit dem jeweiligen wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten gewichtet werden müssen. Im Weiteren werden die Rohdaten verwendet.

4.3.4 Vergleich und Interpretation der Gelbstoffdaten

Die Daten der FluDOM, des Mehrkanalfluorometers (MFL) und des Fluorometers von Perkin Elmer (PE LS50) werden in ein Matlab-Programm eingelesen. Die Rohdaten des FluDOM und des MFL sowie die ramannormierten Daten des LS50 werden als Profile dargestellt. Außerdem werden vergleichbare Datenpunkte herausgesucht und gegeneinander geplottet. So können die drei Profile miteinander verglichen werden. Abb. (4.17) umfasst sechs Bilder: die mit den drei Fluorometern aufgenommenen Profile und die Plots der Profile gegeneinander. Zu beachten ist, dass die X-Achse nicht bei Null beginnt. Zudem sind die mit der Kovarianzmatrix berechneten Korrelationskoeffizienten angegeben. Solch eine Berechnung ist

allerdings unsinnig, wenn weniger als drei vergleichbare Datenpunkte zur Verfügung stehen.

Der Korrelationskoeffizient des PE LS50 und des MFL liegt hier bei 0,93. Wird die Datenreihe des MFL gegen das FluDOM aufgetragen, so ergibt dies einen Korrelationskoeffizienten (KK) von 0,87. Die Daten des FluDOM gegen die Daten der PE LS50 haben einen Koeffizienten von 0,98. Die Daten der FluDOM und die des PE LS50 sind also in dieser Station die einander „Ähnlichsten“. Dies ist ein gutes Ergebnis für das FluDOM, da hier gezeigt wird, dass es prinzipiell funktioniert. Die Profile aller Stationen sind im Anhang (7.2) zu finden.

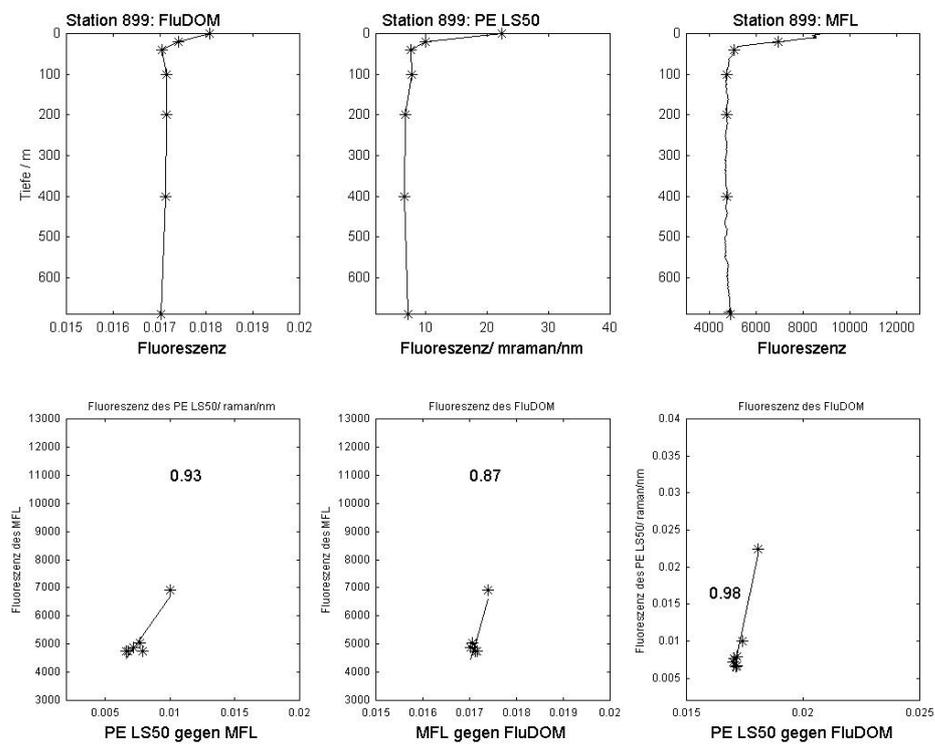


Abb. (4.17) Profile (oben) und Korrelationen (unten) der verschiedenen Fluorometer von Station 899

Allerdings ist dieses Ergebnis nicht repräsentativ: werden die Koeffizienten für alle Stationen gemittelt, so ergibt sich für den Vergleich von MFL und FluDOM ein KK von 0,71, für FluDOM und PE LS50 ein $KK = 0,83$ und für MFL und PE LS50 ein $KK=0,94$. Für die Mittelung wurden alle Stationen, bis auf die Station 880, bei der zu wenig vergleichbare Daten ($n<3$) vorliegen, verwendet.

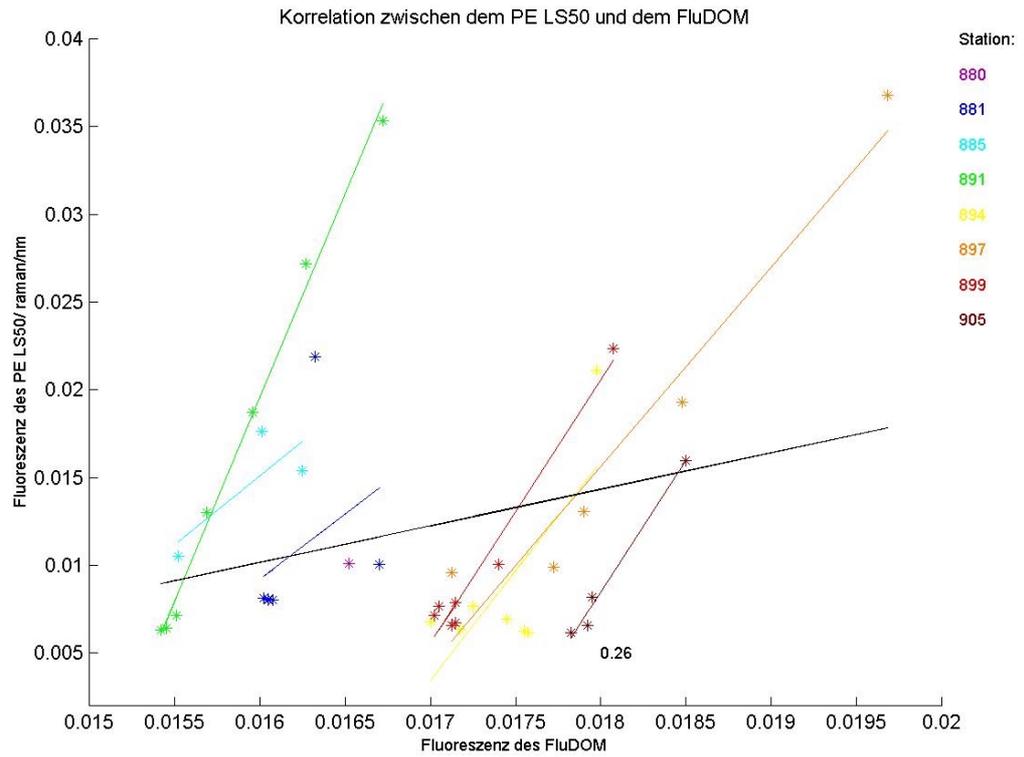


Abb. (4.18) Korrelation zwischen dem PE LS50 und dem FluDOM

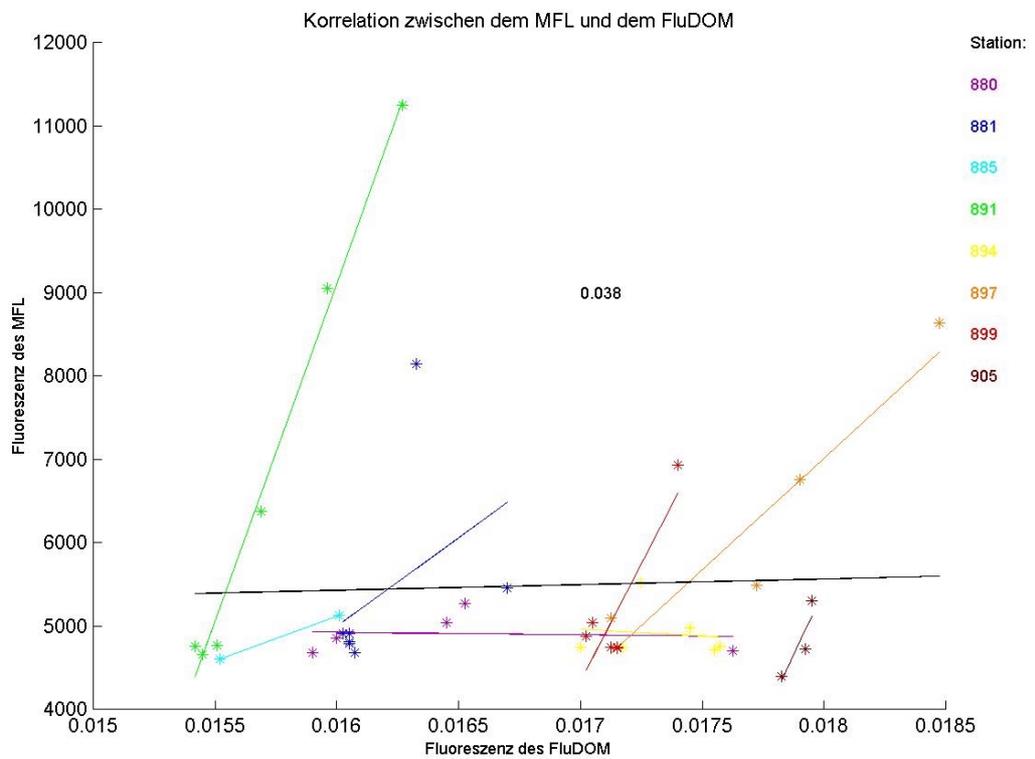


Abb. (4.19) Korrelation zwischen dem MFL und dem FluDOM

Die Abbildungen (4.18), (4.19) und (4.20) zeigen die Korrelationen zwischen allen Datenpunkten (schwarze Linie) und die Korrelationen der einzelnen Stationen (bunte Linien). Der Korrelationskoeffizient für den Vergleich des MFL mit dem PE LS50 ist hoch: er liegt bei 0,90. Allerdings ist er niedriger als der Mittelwert der KKs der einzelnen Stationen. Das liegt daran, dass in Abb. (4.20) alle Messpunkte gleichermaßen berücksichtigt werden, während bei der Mittelung die Stationen nicht nach Datenmenge gewichtet werden, somit die Datenpunkte der Stationen mit vielen Daten weniger stark berücksichtigt werden.

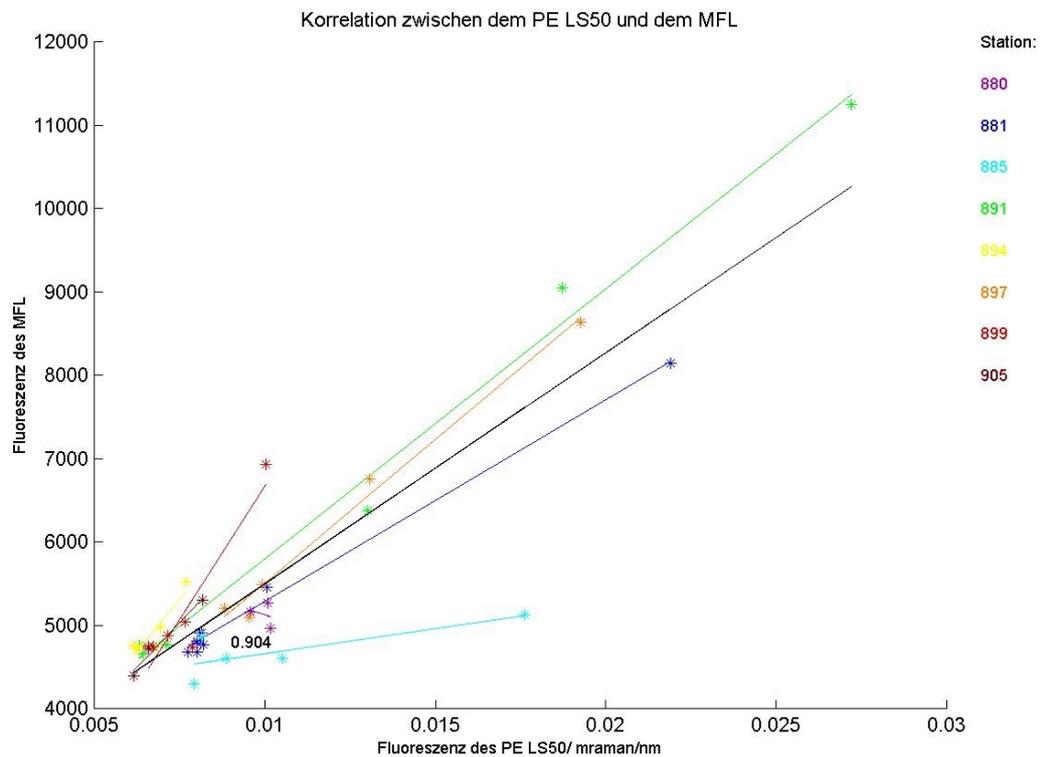


Abb. (4.20) Korrelation zwischen dem MFL und dem PE LS50

Es wird deutlich, dass durch die Kalibrierungen während der Fahrt die Daten des FluDOM nicht mehr miteinander vergleichbar sind. In Abb. (4.18) und (4.19) ist zu erkennen, dass ein unterschiedlich starker Offset die Daten des FluDOM auseinanderzieht. Die niedrigen KKs beweisen, dass die Daten nicht miteinander korreliert sind: der Vergleich zwischen FluDOM und MFL hat einen Korrelationskoeffizienten von 0,04 und der Vergleich von FluDOM und PE LS50 von 0,26. Zudem war möglicherweise die Hochspannung des MFL nicht konstant, auch beim Plot MFL gegen PE LS50 haben die Geraden unterschiedliche Steigungen.

5. Die Exkursion bei den Kanarischen Inseln

5.1 Eine Verdünnungsreihe

Um das etwas umgebaute FluDOM vor der Fahrt mit der „Poseidon“ zu testen, wurde eine Verdünnungsreihe aufgenommen und mit Daten des PE Fluorometers des Alfred-Wegener-Institutes für Polar- und Meeresforschung (AWI) verglichen. Dazu wurden zunächst $2,1 \pm 0,1$ mg Huminsäure auf 100 ± 5 ml Wasser aufgelöst. Zu 900 ± 10 ml Wasser wurde nun je Messung 4 ml mehr zu dieser Lösung hinzugefügt.

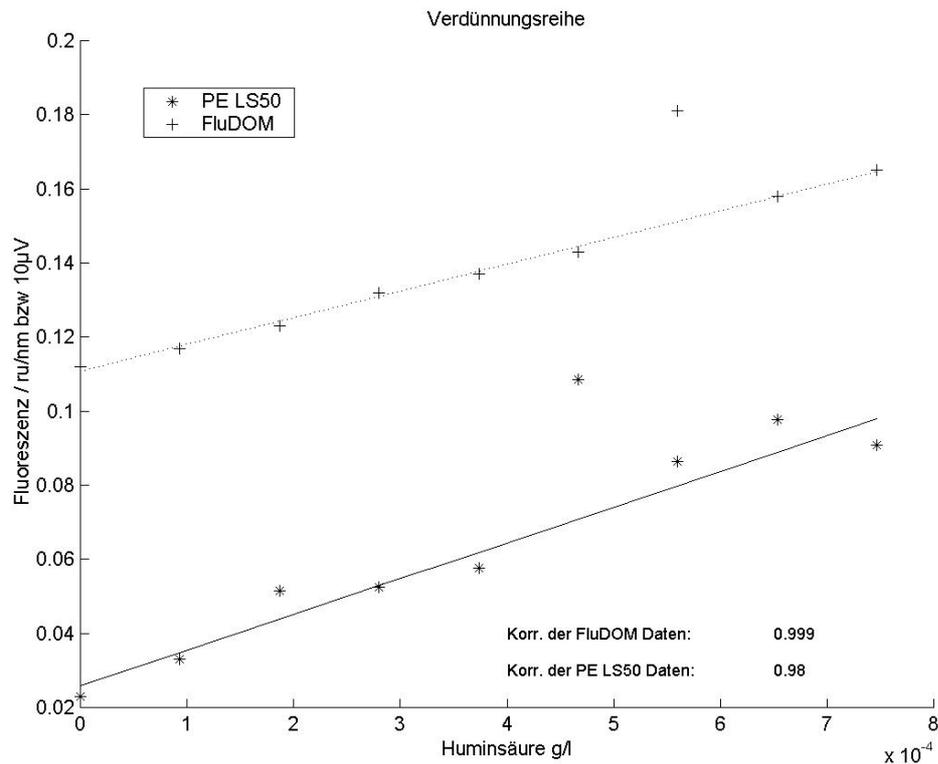


Abb. (5.1) Fluoreszenz der Verdünnungsreihe

Es wurden Emissionsscans mit dem PE LS50 aufgenommen: angeregt wurde bei 300 nm, die Messwerte wurden von 310 nm bis 500 nm aufgenommen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm PECALL. Die Messwerte von 410 bis 440 nm wurden gemittelt und durch die Fläche des Raman-Peaks geteilt. Die Einheit der Fluoreszenz ist also „Raman Einheit/Wellenlänge (ru/nm)“. Die Fluoreszenz des FluDOM wird in µVolt angegeben. In Abb. (5.1) werden die beiden Datenreihen aufgetragen: Auf der X-Achse ist der Huminsäuregehalt der Probe aufgetragen und auf der Y-Achse die Fluoreszenz. Jeweils ein Datenpunkt der Messreihe ist wesentlich größer als erwartet. Diese beiden Datenpunkte werden nicht berücksichtigt. Die Korrelation der restlichen Datenpunkte ergibt für das FluDOM einen Korrelationskoeffizienten von 0,999 und für das Messgerät von Perkin Elmer einen

von 0,98. Beide Verdünnungsreihen sind also linear. Der etwas kleinere Wert des Perkin Elmer Fluorometers ist auf die zu hoch gewählte Messgeschwindigkeit während der Messungen zurückzuführen.

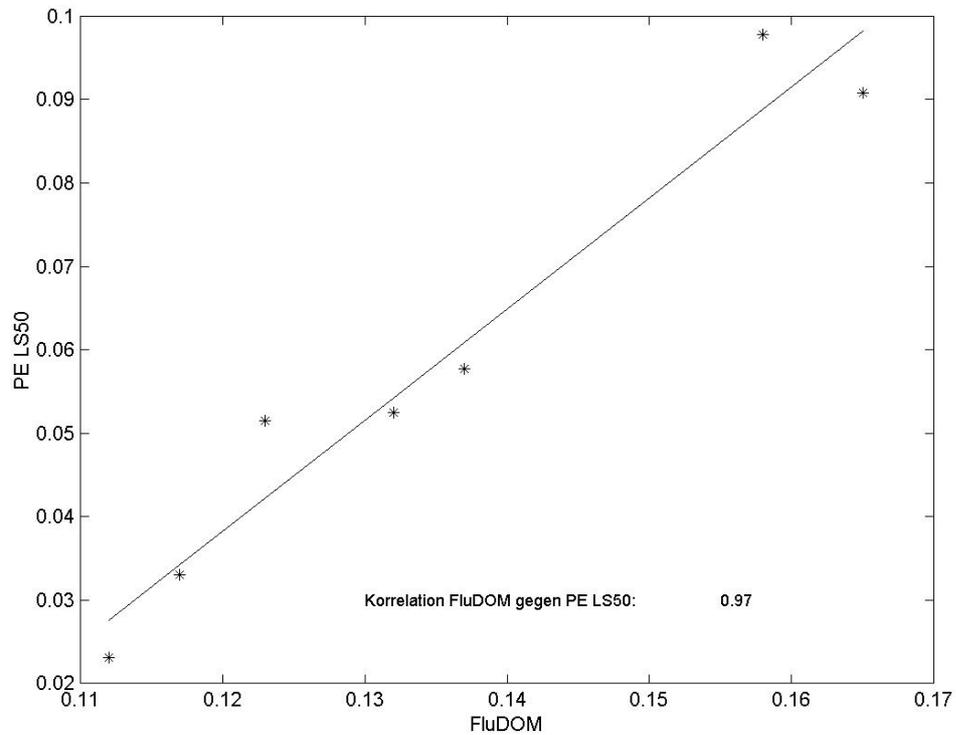


Abb. (5.2) Korrelation zwischen den Daten des FluDOM und des PE Messgerätes

In Abb. (5.2) werden die Messdaten gegeneinander aufgetragen und miteinander korreliert. Der Korrelationskoeffizient beträgt hier 0,97. Das bedeutet, dass die Datenreihen auch untereinander verknüpft sind.

Außerdem wird gezeigt, dass das FluDOM eine Huminsäurenkonzentration von 10^{-4} g/l messen kann.

5.2 Die „Poseidon Fahrt“ um die Kanarischen Inseln

Eine weitere Messkampagne, in der das FluDOM getestet wurde, fand vom 15.2. bis zum 27.2. 2001 im Atlantik, rund um die Kanarischen Inseln, an Bord der „R.V. Poseidon“ statt. An dieser Fahrt waren WissenschaftlerInnen der AG Meeresphysik der Uni Oldenburg, dem Max-Planck-Institut für Chemie, Abteilung Biogeochemie, Mainz, dem „Instituto Canario de Ciencias Marinas“ (ICCM) in Gran Canaria, dem Fachbereich Physik der Staatsuniversität Moskau und dem „Institut National de Recherche Halieutique Département d’Océanographie et d’Aquaculture“, Casablanca, Marokko beteiligt.

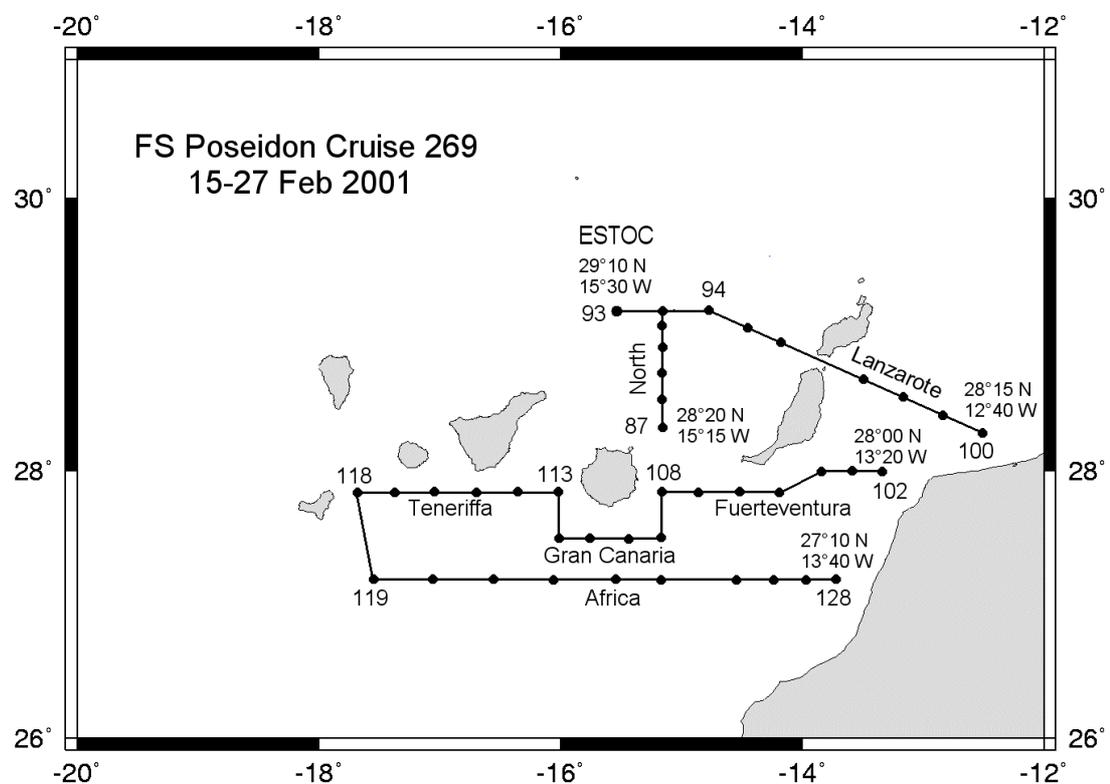


Abb. (5.3) Stationen und Transekte der Atlantikfahrt rund um die Kanarischen Inseln

Ziel dieser Fahrt war es, den Zusammenhang zwischen den klimarelevanten Spurengasen CO_2 , CS_2 und CO und dem photochemischen Abbau von gelöstem organischen Material im Ozean zu untersuchen.

Von Gran Canaria aus wurde zunächst ein nördlicher Schnitt bis zur Höhe von ESTOC gefahren. ESTOC (European Station for Time-series in the Ocean, Canary Islands) ist eine Spanisch/Deutsche Dauermeßstation, 100 km nördlich von Gran Canaria und 460 km westlich der Marokkanischen Küste bei $29^\circ 10' \text{N}$ and $15^\circ 30' \text{W}$ gelegen. Sie liegt im offenen Ozean bei einer Wassertiefe von 3600 m (aus Neuer).

Nach einem Tag Aufenthalt bei ESTOC wurde ein südöstlicher Transekt, zwischen den Inseln Lanzarote und Fuerteventura zu den Auftriebsgebieten vor der Afrikanischen Küste gefahren. Hier wurde eine weitere Tagesstation durchgeführt. Von hier ging es westwärts bis vor die Küste von El Hierro, unterbrochen von vier Stationen, die südlich von Gran Canaria lagen. Auf diesem Schnitt wurde eine dritte lange Station eingelegt. Der letzte Transekt führte südlich zurück an die afrikanische Küste, wo eine letzte Langzeitstation stattfand.

5.3 Hydrographische Bedingungen der Kanarischen Inseln

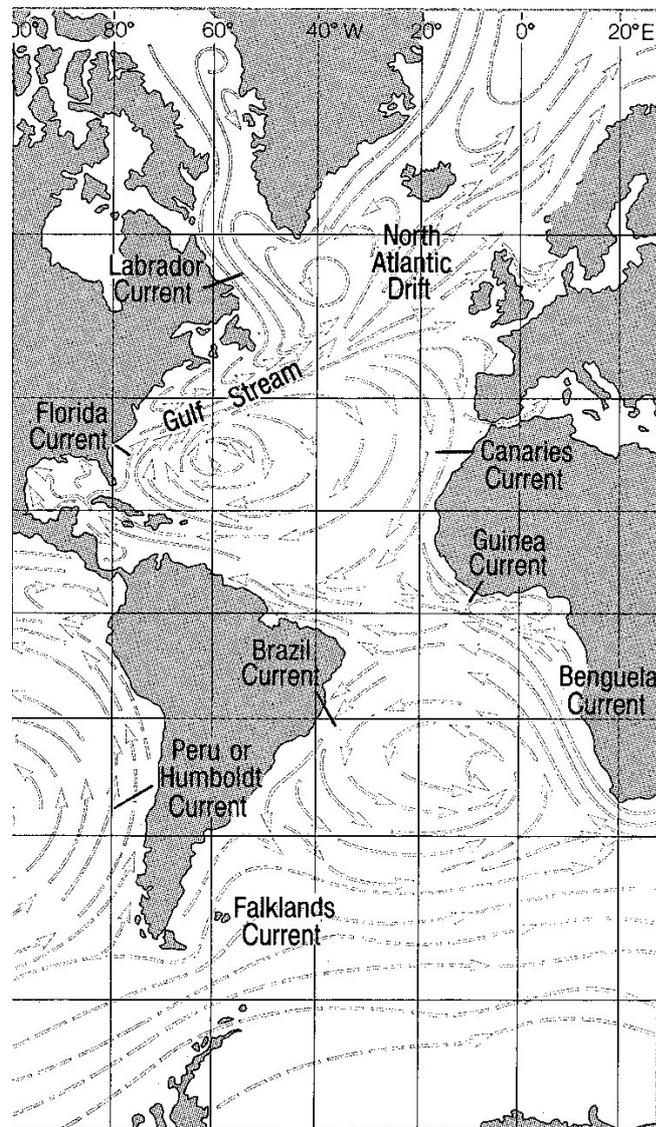


Abb. (5.4) Der Kanarenstrom als Teil des nordatlantischen Subtropenwirbels (aus: Open University, *Ocean Circulation*, Pergamon Press)

Der Kanarenstrom, ein östlicher Zweig des nordatlantischen Subtropenwirbels umfließt mit ca. 10-20 m/s die Kanarischen Inseln. Die nordnordöstlichen Passatwinde induzieren einen Ekman-Transport, durch den am Schelf

nährstoffreiches Tiefenwasser an die Oberfläche gebracht wird. (Tomczak und Godfrey, 1994)

Auch im Kanarenbecken können verschiedene Wassermassen identifiziert werden (Emery und Meincke, 1986):

Wasserart	Abkürzung	Salzgehalt S	Temperatur /°C Θ
Mittelmeerwasser	MW	35,0-36,2	2,6-11,0
Antarktische Zwischenwasser	AAIW	33,8-34,8	2,0-6,0
Euroafrikanisches Mittelmeerwasser	EMW	37,8	13,5
Östliches Nordatlantisches Zentralwasser	ENACW	35,2-36,7	8,0-18,0
Westliches Nordatlantisches Zentralwasser	WNACW	35,0-36,7	7,0-20,0

Tabelle (5.1) Die Wassermassen der Kanaren

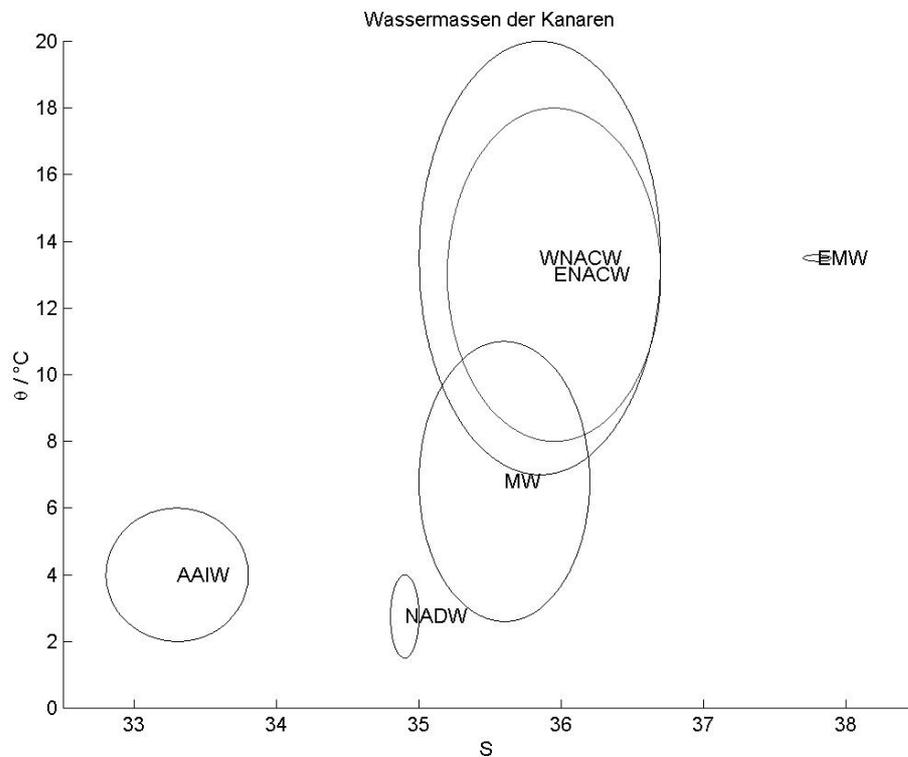


Abb. (5.5) Die Wassermassen der Kanaren im Θ /S Diagramm

Aufgrund seiner höheren Dichte schiebt sich das Mittelmeerwasser in etwa 1000 m Tiefe unter das Nordatlantikwasser (Tomczak und Godfrey, 1994). Allerdings ist die CTD auf der Kanarenfahrt 2001 nur bis ca. 700 m eingesetzt worden. Abb. (5.6) zeigt die Profile des Transektes „Afrika“, eingetragen in das Θ/S Diagramm. Bis auf Station 119, die westlichste der Stationen, sind die Profile sehr homogen. Das Oberflächenwasser ist vermutlich aufgrund von Verdunstungen das salzhaltigste. In den oberen 500 m dominiert das östliche Nordatlantische Zentralwasser. In den Tiefen 500-1500 m vermischen sich das Mittelmeerwasser und das Antarktische Zwischenwasser (Zielinski, 1999). Da in diesem Jahr nicht so tief gemessen wurde, kann dies für die diesjährigen Messungen nur angenommen werden.

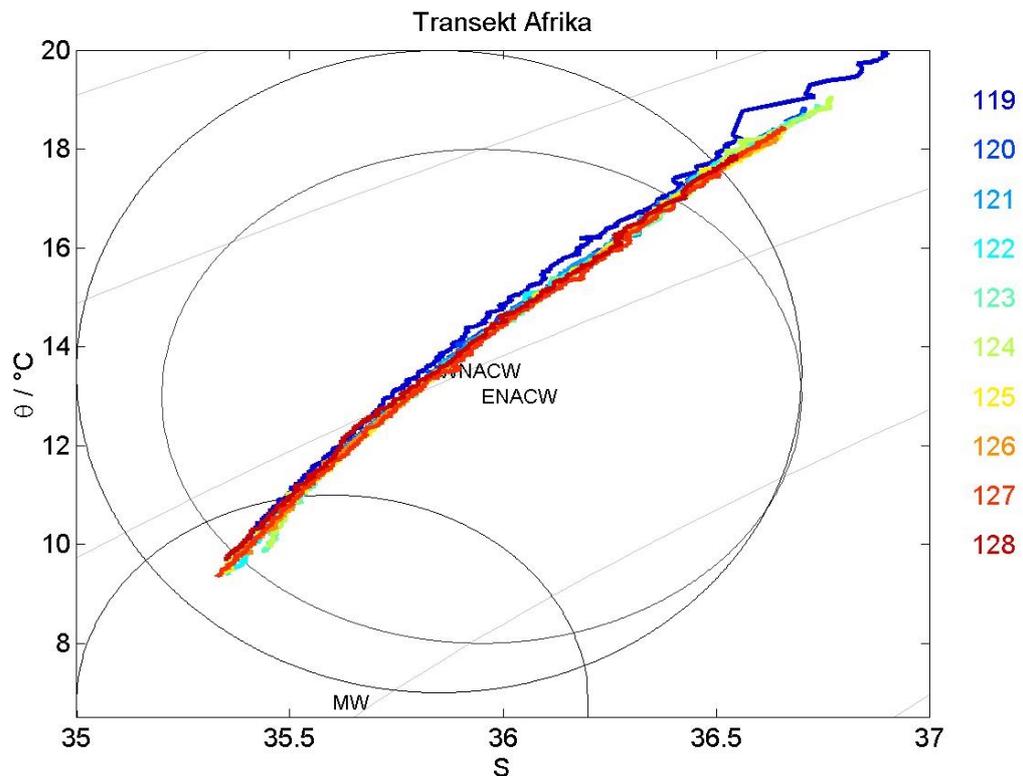
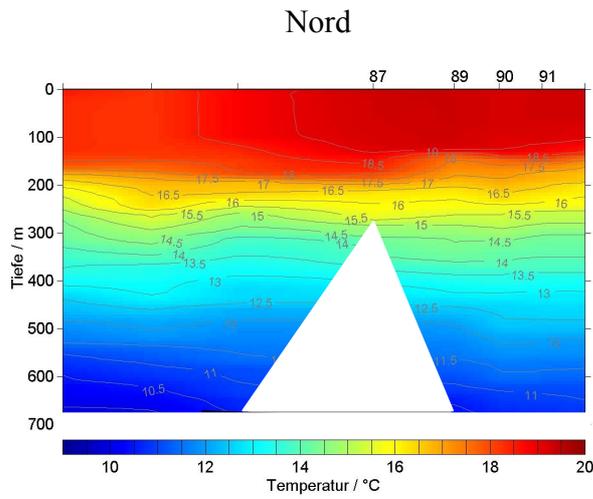


Abb. (5.6) Charakterisierung der Wassermassen des Transektes „Afrika“

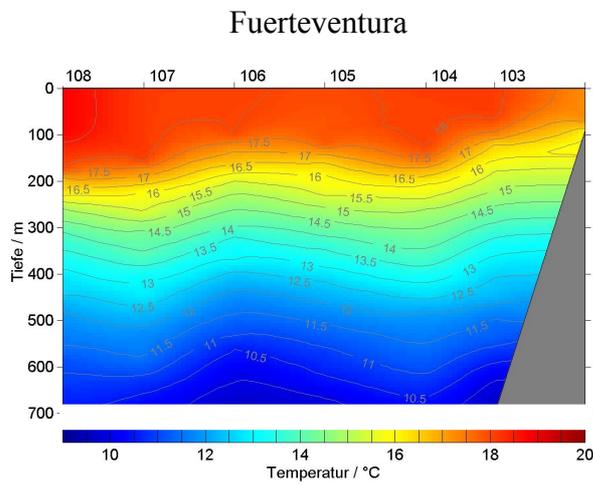
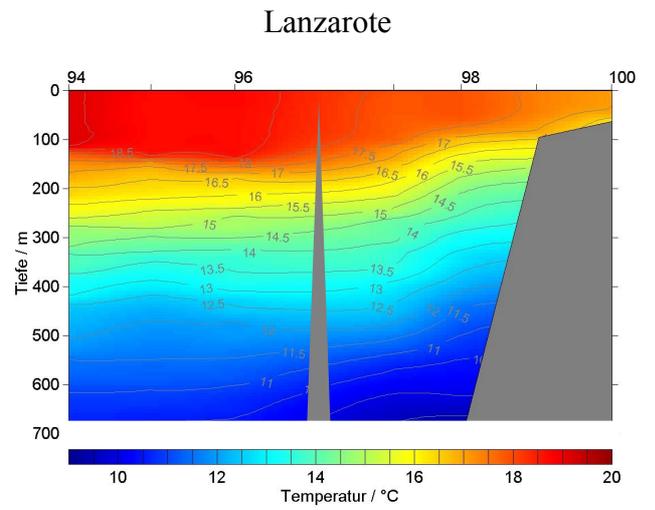
Abb. (5.7) – (5.10) zeigen Matlab / Kriging-Bilder der Kanarenfahrt. Zum Transekt „Nord“ werden auch die Stationen 108, 109 und 124 gerechnet. Die Auftriebsgebiete am Afrikanischen Schelf sind auch bei den Transekten Lanzarote, Fuerteventura und andeutungsweise auch beim Transekt Afrika zu erkennen: Die Wasserschicht aus 200-300 m Tiefe wird dort an die Wasseroberfläche gedrückt. Dies ist an den Parametern Temperatur und Salzgehalt zu sehen. Da dieses Tiefenwasser nährstoffreich ist, wachsen unter dem Lichteinfluss Algen, was an der erhöhten Chlorophyllkonzentration identifizierbar ist. Die Durchmischungstiefe liegt bei ESTOC bei 115 m. Damit ist die Tiefe gemeint, bei der die Temperaturänderung im

Vergleich zur Oberflächenwassertemperatur um mehr als 0,2 Grad abweicht. Zielinski (1999) beschreibt hohe Durchmischungstiefen (bis 194 m) im Winter, die durch Windeinfluss zustande kommen. In den ruhigeren Frühlings- und Sommermonaten wurden Durchmischungstiefen von unter 40 m und somit stärkere Schichtungen beobachtet. Da unsere Messungen Ende Februar stattfanden, also am Ende des Winters, passen diese Daten zu denjenigen in der Arbeit von Zielinski.

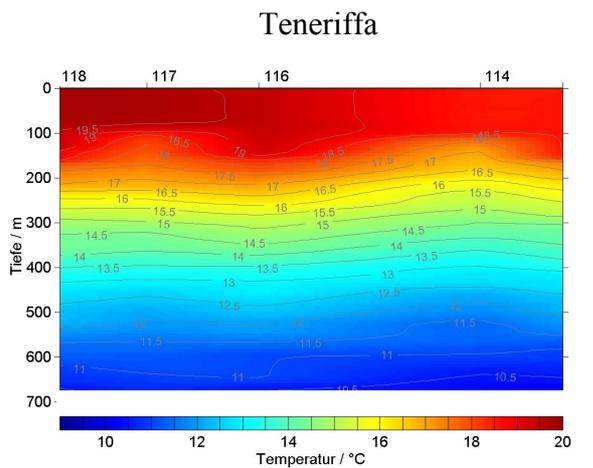
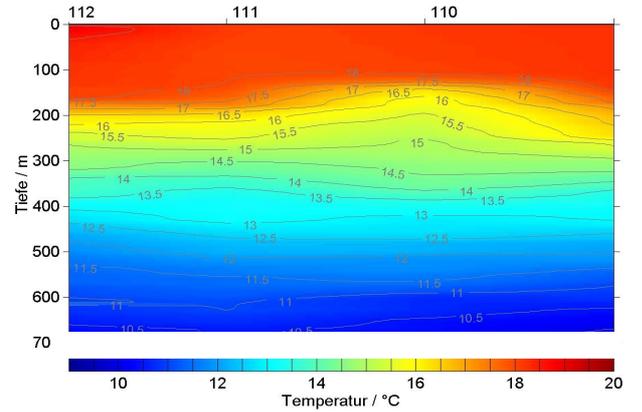
Kanaren Februar 2001



Temperatur



Gran Canaria



Afrika

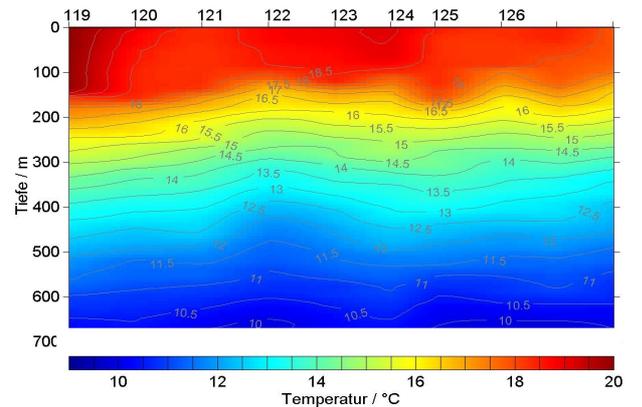


Abb. (5.7) Isothermen der Kanarenfahrt 2001. In den weißen Flächen der Abb. (5.7)-(5.10) sind keine Messdaten vorhanden

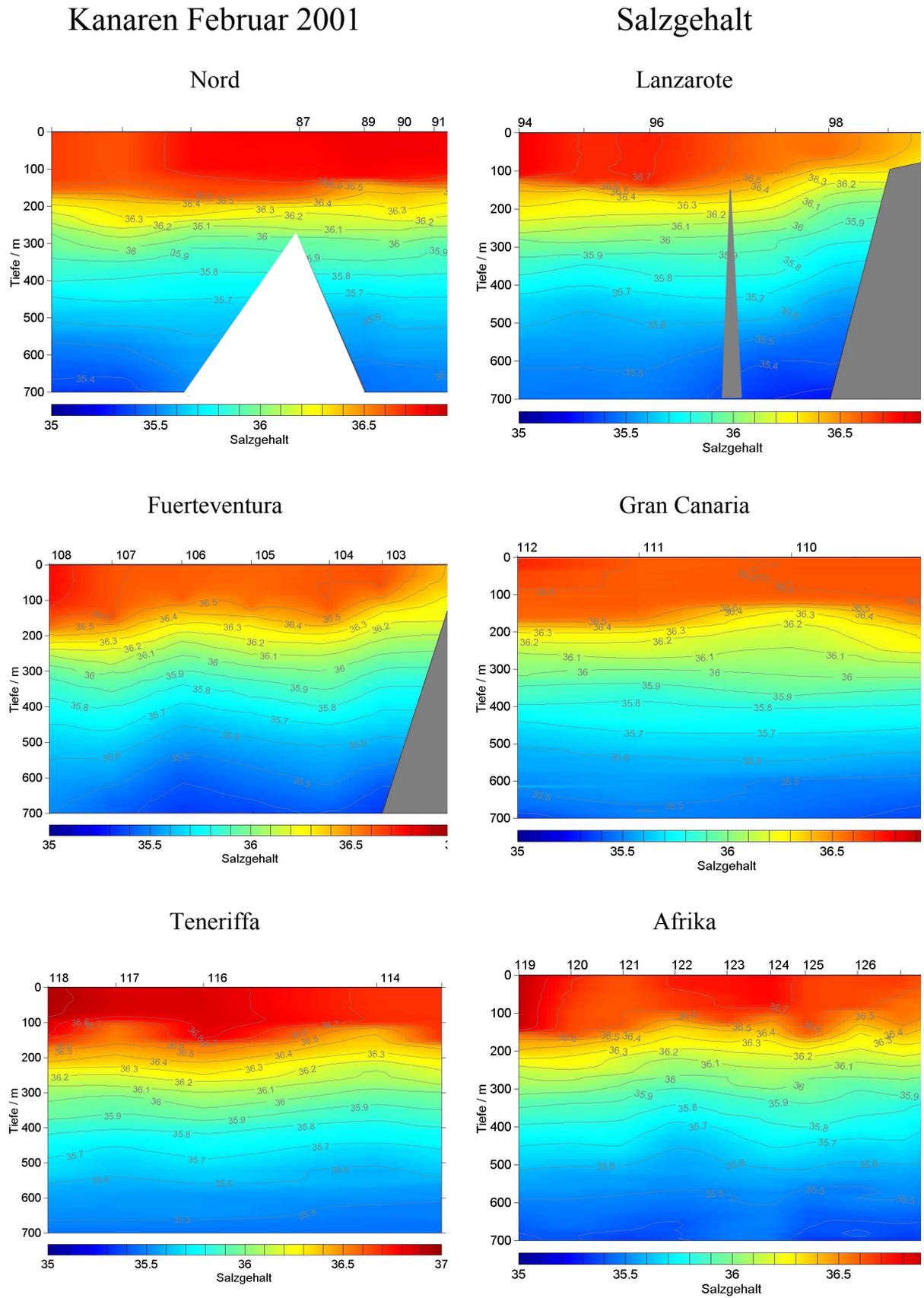


Abb. (5.8) Isohalinen der Kanarenfahrt 2001.

Kanaren Februar 2001

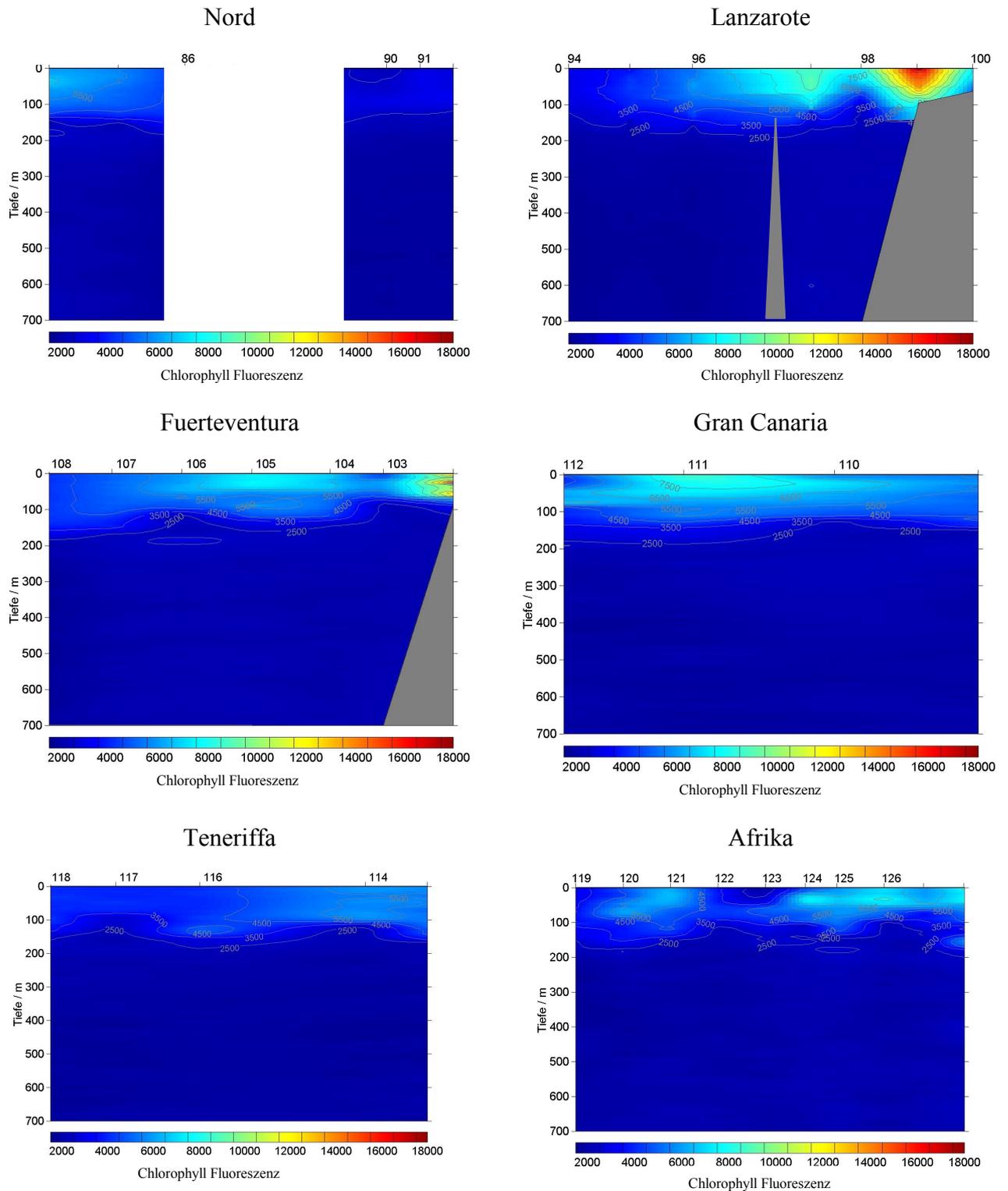
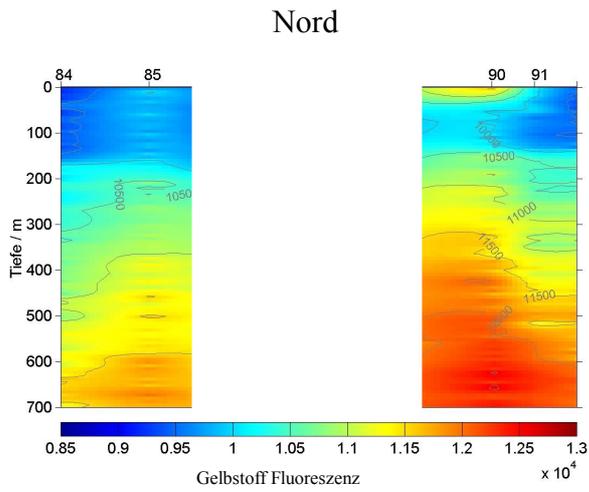
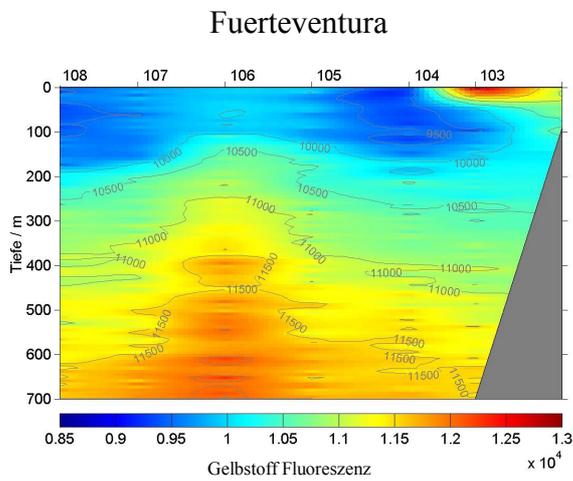
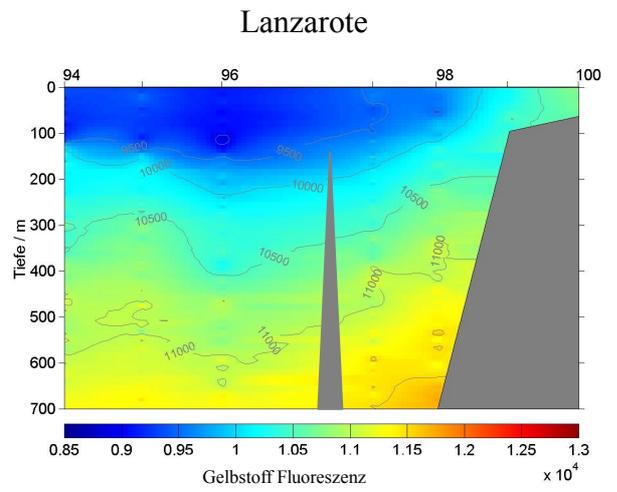


Abb. (5.9) Isolinien der Chlorophyllfluoreszenz der Kanarenfahrt 2001.

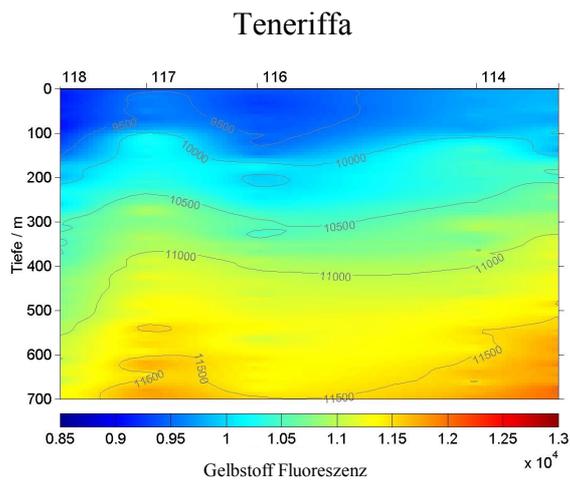
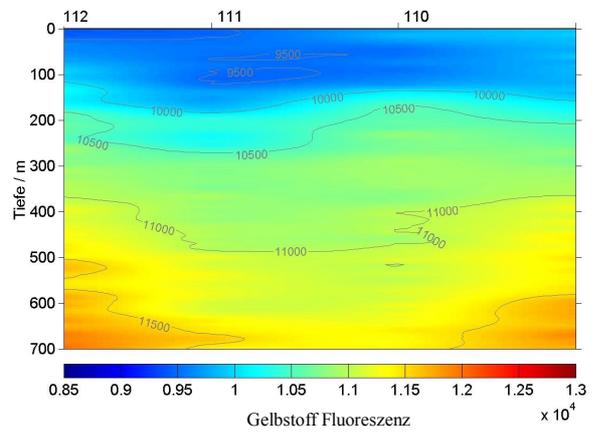
Kanaren Februar 2001



Gelbstoff



Gran Canaria



Afrika

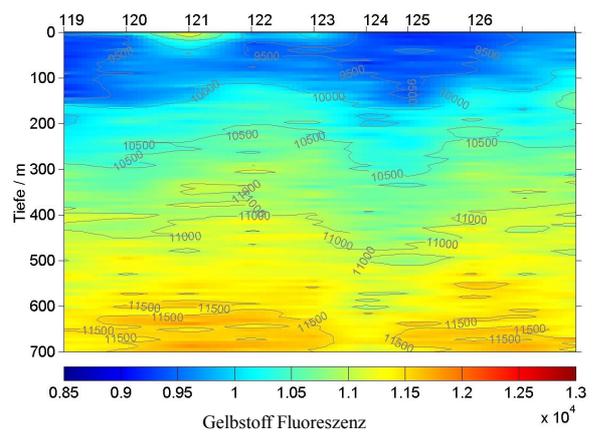


Abb. (5.10) Isolinien der Gelbstofffluoreszenz der Kanarenfahrt 2001.

5.4 Gelbstoffdaten der Kanarenfahrt

Auch auf der Kanarenfahrt wurde die Gelbstofffluoreszenz von den drei Fluorometern PE LS50, MFL und FluDOM aufgenommen. Im Gegensatz zur Exkursion in den Skagerrak wurde die Kalibration des FluDOM während dieser Fahrt nicht mehr verändert.

Das Anregungsspektrum des FluDOM wird in Abb. (5.11) gezeigt.

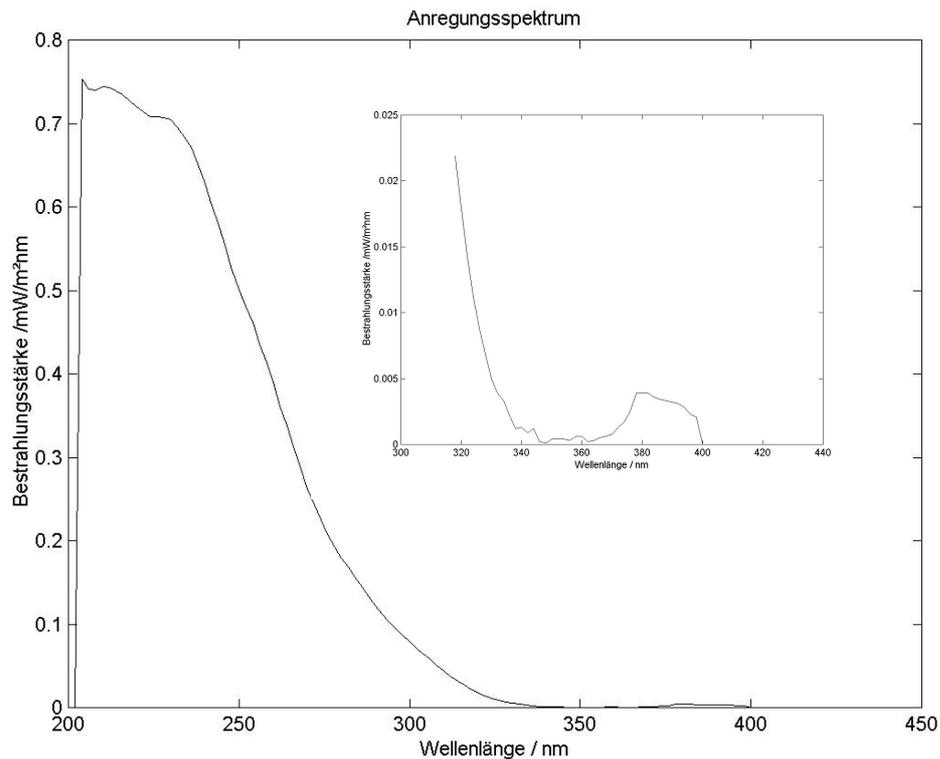


Abb. (5.11) Anregungsspektrum des FluDOM mit Ausschnittsvergrößerung

Das Radiometer, mit dem das Anregungsspektrum aufgenommen wurde, war nicht kalibriert, dies geschah erst nach der Fahrt. So konnte das Anregungsspektrum nicht genau eingestellt werden. Durch Linsen- oder Gitterfehler wird zudem ein Peak (siehe Vergrößerung) mit einem Maximum bei 380 nm erzeugt. Dieses Maximum erzeugt vermutlich einen Streulichtanteil, der bei den Messungen als konstante Lichtmenge detektiert wird und somit die Dynamik des Wertebereiches des FluDOM verkleinert.

Abb. (5.12) zeigt die Daten der Fluoreszenzmessungen der Station 115. Sie wurden wie in Kapitel (4.3.3) dargestellt. Während der Kanarenfahrt wurde ein Teil der Proben gefiltert und ungefiltert gemessen. Die gefilterten Daten sind in dieser Darstellung blau eingetragen. In dieser Station beträgt der Korrelationskoeffizient des Vergleiches zwischen PE LS50 und MFL 0,99, der KK vom MFL gegen das

FluDOM ist 0,93, der Vergleich zwischen den ungefilterten Proben von FluDOM und des PE LS50 $KK=0,97$ und der gefilterten Proben $KK=0,97$. Jeweils die ungefilterten Proben des FluDOM und des PE LS50 wurden mit den Daten des MFL verglichen.

Die weiteren Graphiken der Gelbstofffluoreszenz der Poseidon-Fahrt sind im Anhang (7.3) zu finden.

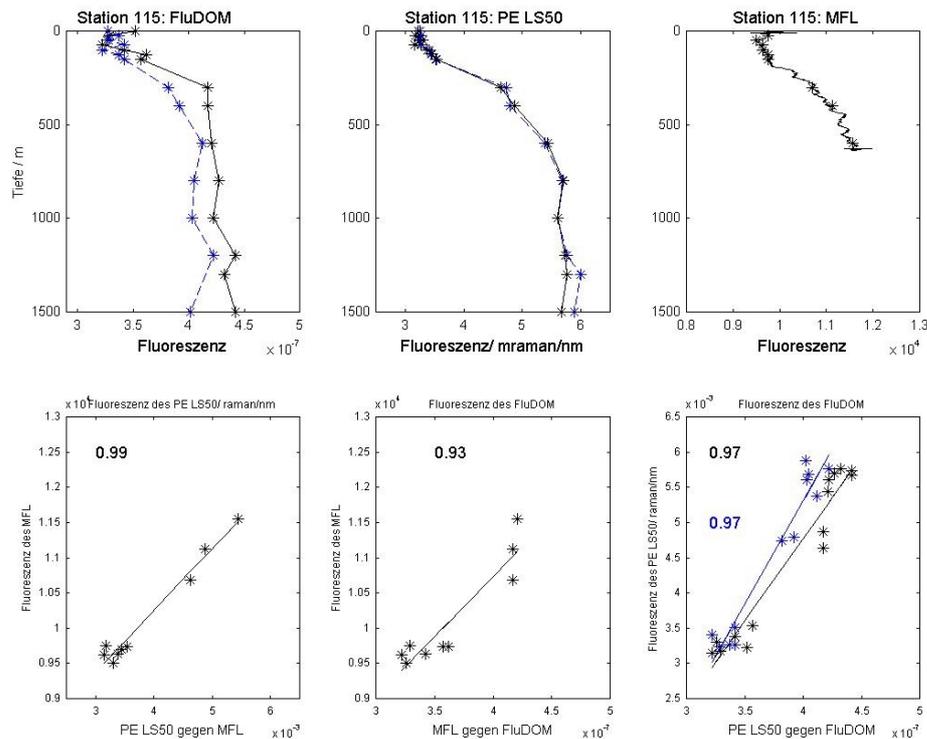


Abb. (5.12) Gelbstofffluoreszenzdaten und Korrelation der drei Fluorometer der Station 115.

Die Korrelationen über alle Werte ergeben folgendes:

MFL korreliert mit PE LS50: $KK= 0,94$ (alle Stationen gemittelt)

$KK= 0,94$ (alle Daten miteinander korreliert)

MFL gegen FluDOM:

$KK= 0,87$ (alle Stationen gemittelt)

$KK= 0,76$ (alle Daten miteinander korreliert)

FluDOM gegen PE LS50
(ungefiltert)

$KK= 0,93$ (alle Stationen gemittelt)

$KK= 0,87$ (alle Daten miteinander korreliert)

(gefiltert)

$KK= 0,96$ (alle Stationen gemittelt)

$KK= 0,94$ (alle Daten miteinander korreliert)

Bei der Mittelung der Stationen wurde Station 129 nicht berücksichtigt, da alle Daten so nah beieinander liegen, dass eine Ausgleichsgerade keinen Sinn ergibt. Außerdem wurden nur Stationen > 104 eingerechnet, dass sich an dieser Station das Anregungslicht des FluDOM verschoben hatte und neu fokussiert werden musste. Bei der Mittelung der Stationen sind für die gefilterten Proben nur zwei Stationen vorhanden, im Gegensatz zu sieben Stationen für die anderen Stationsmittelungen.

Insgesamt zeigen die Daten, dass die Messergebnisse der drei Fluorometer miteinander korrelieren. Selbst bei diesen kleinen Gelbstoffkonzentration (Größenordnung 1 mraman) misst das FluDOM vergleichbare Daten wie das PE LS50.

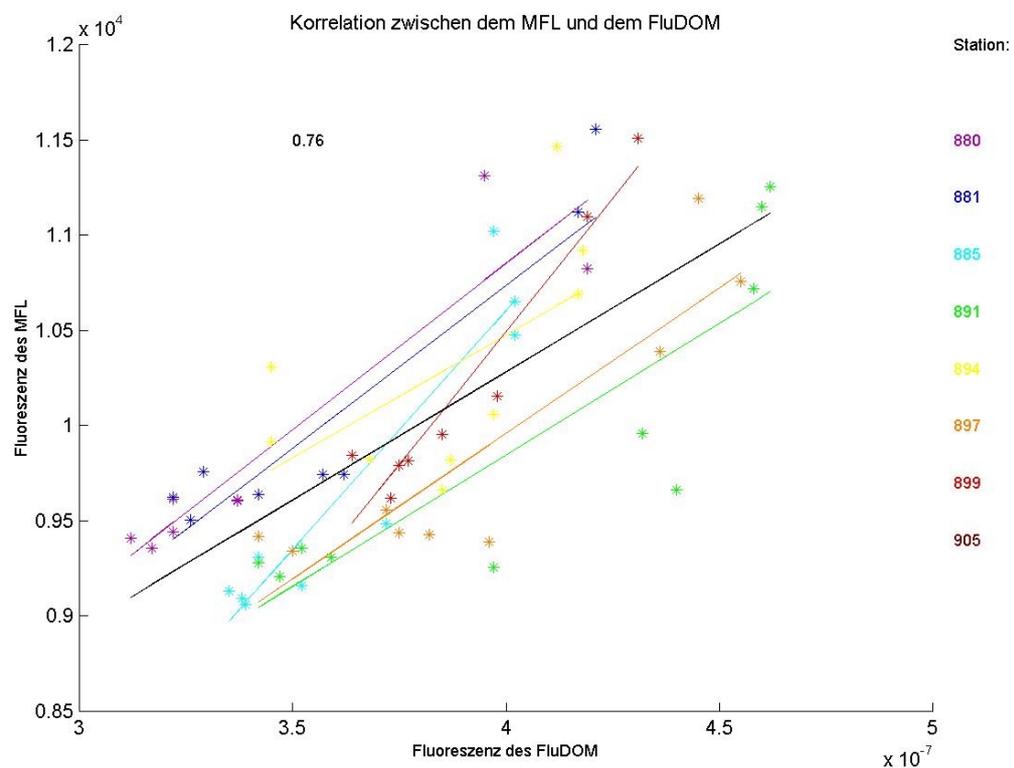


Abb. (5.13) Korrelation aller Datenpunkte von MFL und FluDOM

Aufgrund der hohen Sonneneinstrahlung und der Photodegeneration des Gelbstoffs ist innerhalb der durchmischten oberen Wasserschicht ein niedriges Gelbstoffsignal zu erwarten und dies trifft auch zu. Die Gelbstoffwerte dieser Fahrt liegen außerhalb der Auftriebsgebiete für die durchmischte Zone bei 1-2 mraman/nm bei einer Anregung bei 230 nm. Bei 1500 m Tiefe liegen die diesjährigen Werte bei 2-3 mraman. Dies entspricht bei dieser Fahrt Werten von 3-4 mraman/nm (Oberflächenwasser) und 5-6 mraman/nm (Tiefenwasser) bei einer Anregung von 270 nm. Zielinski (1999) beschreibt Werte von 2,9-3,9 mraman /nm für das Oberflächenwasser und 3,8 – 4,5 mraman/nm für das Tiefenwasser bei einer Anregung bei 270 nm.

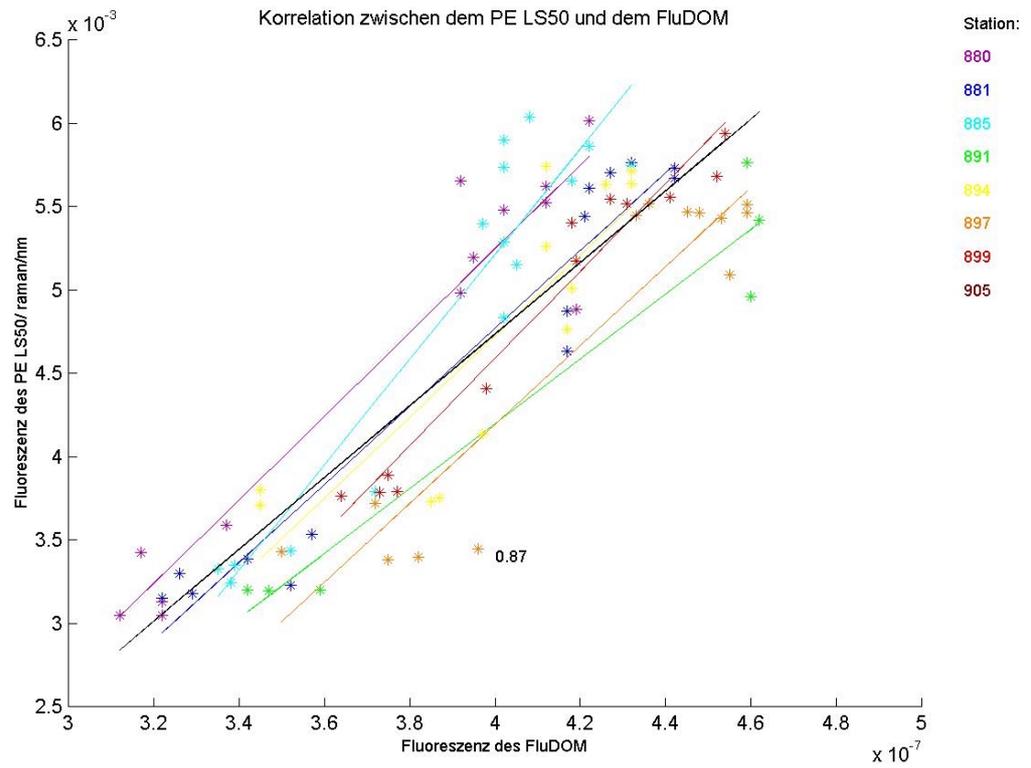


Abb. (5.14) Korrelation aller Datenpunkte von PE LS50 und FluDOM

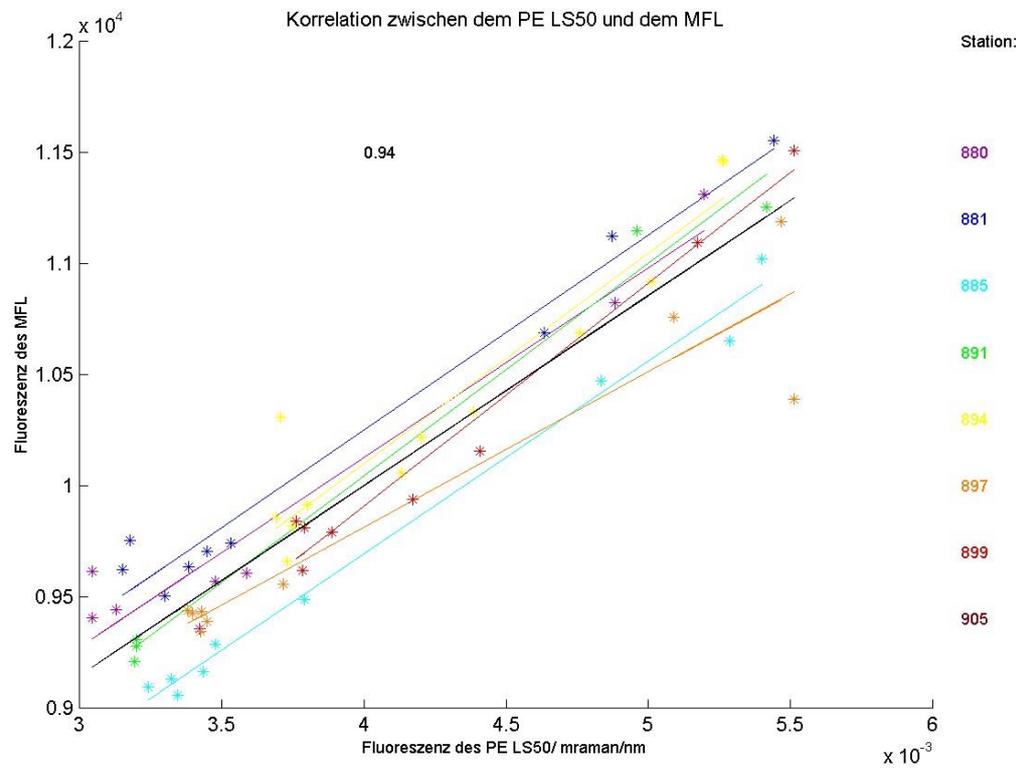


Abb. (5.15) Korrelation aller Datenpunkte von MFL und PE LS50

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein neues Fluorometer mit dem Namen FluDOM zur Detektion von Gelbstoff vorgestellt. Es wurde als Laboraufbau auf zwei Exkursionen getestet. Nach der ersten Fahrt wurde eine Modifikation des Aufbaus vorgenommen.

Schon die Ergebnisse der ersten Fahrt zeigen, dass das FluDOM in der Regel gleiche Profilverläufe, also Fluoreszenzsignale in Abhängigkeit von der Tiefe, liefert wie das Fluorometer LS50 der Firma Perkin Elmer und das in situ Mehrkanalfluorometer der Arbeitsgruppe Meeresphysik, Universität Oldenburg. Selbst kleine Strukturen werden aufgelöst (vgl. z.B. Station 891). Werden einzelne Profile miteinander verglichen, so ist die Korrelation, also die Ähnlichkeit der Profile, zwischen FluDOM und PE LS50 in der Hälfte der Messreihen 0,97 oder größer. Werden allerdings alle Stationen miteinander verglichen, so zeigt sich, dass die Profile durch einen Offset, hervorgerufen durch unterschiedliche Anregungsspektren des FluDOM, gegeneinander verschoben sind. Die Dynamik des Gelbstoffes lag bei der ersten Fahrt zwischen 5 und 40 raman/nm (gemessen mit dem PE LS50 bei einer Anregung bei 270 nm und einer Detektion bei 420 ± 10 nm).

Eine Verdünnungsreihe von Huminsäure, aufgenommen vom FluDOM und dem PE LS50 zeigt, dass die Huminsäurekonzentration bis mindestens 0,1 mg/l oder 0,03 raman/nm (bei einer Anregung mit 300 nm des PE LS50 und einer Detektion bei 425 ± 15 nm) vom FluDOM aufgelöst werden konnte. Die Korrelation der beiden Datensätze lag bei 0,97.

Bei der zweiten Ausfahrt im Atlantik lag die Gelbstofffluoreszenz bei 3 bis 6 raman/nm (bei einer Anregung von 270 nm des PE LS50 und einer Detektion bei 420 ± 10 nm). Obwohl dies sehr kleine Gelbstofffluoreszenzen sind, konnten die Form der Profile und kleine Strukturen innerhalb der Profile vom FluDOM wiedergegeben werden. Die Korrelation von PE LS50 und FluDOM war sehr hoch, im Mittel lag sie bei 0,93. Da das Anregungsspektrum während der Fahrt nicht verändert wurde, waren auch die Datenreihen untereinander vergleichbar: die Korrelation aller Datenpunkte lag bei 0,87. Diese Korrelationskoeffizienten waren damit genauso gut bzw. besser als die Koeffizienten zwischen MFL und PE LS50 (0,94: alle Stationen gemittelt und 0,74: alle Daten miteinander korreliert).

Insgesamt kann festgestellt werden, dass das FluDOM schnell und zuverlässig auch sehr kleine Gelbstofffluoreszenzen messen kann.

Es wurde gezeigt, dass die Deuteriumlampe der neuesten Lampengeneration den Anforderungen eines Fluorometers für kleine Gelbstoffkonzentrationen entspricht. Um das FluDOM als in situ-Gerät einsetzen zu können, müssen noch Veränderungen am Gerät durchgeführt werden. Vorschläge werden im Folgenden skizziert:

Lock In-Verstärker:

Da die Deuteriumlampe mit einer internen Frequenz von 250 kHz betrieben wird, könnte auf den Chopper verzichtet werden. Es würde ein Lock In-Verstärker oder ein phasenempfindlicher Gleichrichter, der Signale dieser Frequenz bearbeiten kann, benötigt. Das Referenzsignal könnte entweder der Elektronik der Lampe entnommen werden oder einer schnellen Photodiode, die zum Beispiel auf der optischen Achse der Anregungsoptik hinter dem Probenvolumen angebracht ist (vgl. Abb. (6.2)). Sie könnte auf diese Weise gleichzeitig die Intensität der Anregung überwachen. Durch diese Veränderung des Aufbaus würde das Anregungslicht, das im jetzigen Aufbau durch den Chopper etwa zur Hälfte verloren geht, zusätzlich zur Verfügung stehen und damit die Empfindlichkeit des FluDOM verbessern. Außerdem wird Platz und elektrische Leistung eingespart, wenn der Chopper nicht benötigt wird.

Da der verwendete Lock In-Verstärker in einem Bereich von 0,5 bis 100 kHz arbeitet, konnte diese Lampenfrequenz bisher nicht ausgenutzt werden.

Gitter:

Es ist vorgesehen, das verwendete Gitter durch ein Gitter der Firma Jobin Yvon GmbH zu ersetzen. Letzteres hat einen Blazewinkel von 250 nm, 1200 Linien pro Millimeter und eine Größe von 25 mm². Da dies die doppelte Liniendichte gegenüber dem bisher verwendeten Gitter ist, kann durch die doppelte Winkeldispersion das gleiche Spektrum selektiert und der Abstand zwischen Gitter und Probenvolumen halbiert werden. Der Aufbau des FluDOM kann aufgrund der kleineren Abmessungen des neuen Gitters und der kürzeren Strecke zwischen Gitter und Probenvolumen verkleinert werden.

Probenvolumen:

Statt eines Probenvolumens könnte unmittelbar die Wassersäule beleuchtet werden. Dies hat den Nachteil, dass Streulicht aus der Wassersäule das Fluoreszenzsignal verfälschen könnte. Daher ist vorgesehen, das zu untersuchende Wasser mit einer druckfesten **Pumpe** durch das Probenvolumen, das abgedunkelt innerhalb des Gerätes liegt, zu pumpen.

Es gab die Überlegung, ein zylindrisches Probenvolumen zu verwenden, da dieses möglicherweise weniger schmutzempfindlich wäre als ein rechteckiges Volumen. Nach Berechnungen der Firma Heraeus müsste ein solches Quarzrohr eine Wandstärke von 19,5 mm besitzen, wenn sie einem Innendruck von 300 bar (3000 Meter Wassertiefe) standhalten soll. Bei einem Innendurchmesser von 1 cm hätte solch ein Rohr einen Durchmesser von ca. 5 cm. In Abb. (6.1) ist eine Skizze für den Lichtweg innerhalb eines solchen Rohres abgebildet. Es stellt sich die Frage, ab welchem Einfallswinkel Totalreflexion an der Innenwand des Rohres auftritt.

Es gilt das Brechungsgesetz:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \beta_1} = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{und} \quad \frac{\sin \alpha_2}{\sin \beta_2} = \frac{n_3}{n_2} \quad \text{Gl. (6.1) und Gl. (6.2)}$$

mit n_1 =Brechzahl des ersten Mediums, n_2 = Brechzahl der zweiten Mediums, n_3 = Brechzahl des dritten Mediums, α_1 =erster Einfallswinkel, α_2 =zweiter Einfallswinkel β_1 =erster Ausfallswinkel, β_2 =zweiter Ausfallswinkel.

Aus dem allgemeinen Sinussatz

$$\frac{a}{\sin \alpha} = \frac{b}{\sin \beta} = \frac{c}{\sin \gamma} \quad \text{Gl. (6.3)}$$

erhält man für den hier interessierenden Fall

$$\frac{\sin \beta_1}{r} = \frac{\sin(180^\circ - \alpha_2)}{r + d} = \frac{\sin \alpha_2}{r + d}. \quad \text{Gl. (6.4)}$$

Für den zweiten Ausfallswinkel β_2 (vgl. Abb. 6.1) gilt demnach:

$$\overset{\text{Gl(6.2)}}{\sin \beta_2} = \overset{\text{Gl(6.4)}}{\sin \alpha_2} \frac{n_2}{n_3} = \overset{\text{Gl(6.1)}}{\sin \beta_1} \frac{r + d}{r} \frac{n_2}{n_3} = \sin \alpha_1 \frac{n_1}{n_2} \frac{r + d}{r} \frac{n_2}{n_3} = \sin \alpha_1 \frac{r + d}{r} \frac{n_1}{n_3} \quad \text{Gl. (6.5)}$$

Wegen $\alpha_2 + X = 180^\circ$ und $\beta_1 + \gamma + X = 180^\circ$ Gl. (6.6) und Gl. (6.7)

ist $\alpha_2 = \beta_1 + \gamma$. Gl. (6.8)

Es folgt daher für den "Verschiebewinkel" γ :

$$\begin{array}{l} \text{Gl.(6.1)} \\ \text{Gl.(6.2)} \\ \text{Gl.(6.8)} \end{array} \quad \gamma = \arcsin\left(\sin \beta_2 \frac{n_3}{n_2}\right) - \arcsin\left(\sin \alpha_1 \frac{n_1}{n_2}\right) \quad \text{Gl. (6.9)}$$

Mit den Werten $n_1=1$ (Luft), $n_2=1,5$ (Quarz) und $n_3=1,34$ (Wasser) $d=20$ mm und $r=5$ mm errechnet sich für den Grenzwinkel der Totalreflexion ein Einfallswinkel α_1 von 20° und ein Verschiebewinkel γ von 50° . Dies bedeutet, dass bei allen größeren Einfallswinkeln beim Übergang vom Quarz zum Wasser Totalreflexion stattfindet, die Wasserprobe also nicht mehr beleuchtet wird.

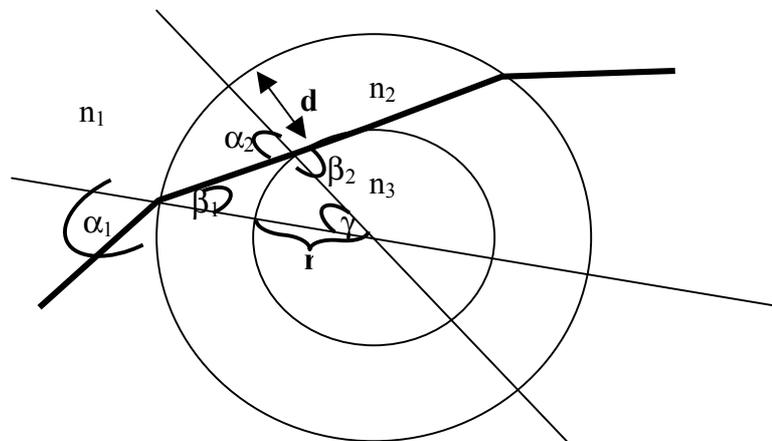


Abb. (6.1) Skizze für den Lichtweg innerhalb eines Quarzrohres

Die Beleuchtung solch eines Probenrohres würde eine präzise Bündelung des einfallenden Strahles benötigen, so dass das gesamte Licht mit einem Einfallswinkel $< 20^\circ$ zur Oberflächennormalen auftrifft. Aber auch bei kleineren Einfallswinkeln tritt Lichtverlust an beiden Grenzschichten auf. Trifft zum Beispiel der einfallende Strahl unter einem Winkel von 10° auf das Rohr, so wird an der ersten Grenzschicht 96% des Lichtes transmittiert und an der zweiten 99%.

Weitere Nachteile sind die Größe des Rohres und die Beschaffung/Finanzierung, da ein derartiges Rohr keinem herkömmlichen Standard entspricht.

Die praktikabelste Lösung wäre daher, in ein rechteckiges Metallrohr Fenster aus Quarzglas einzulassen. In Abb. (6.2) ist der Lichtweg von zwei Randstrahlen abgebildet, die aus der Luft ($n_1=1$) mit einem Einfallswinkel von 20° durch ein Quarzfenster ($n_2=1,5$) in einen wassergefüllten Raum ($n_3=1,34$) fallen.

Zentrale Strahlen um die optische Achse erreichen die Photodiode, die einerseits die Lampenintensität kontrollieren und andererseits das Referenzsignal des Lock In-Verstärkers liefern könnte.

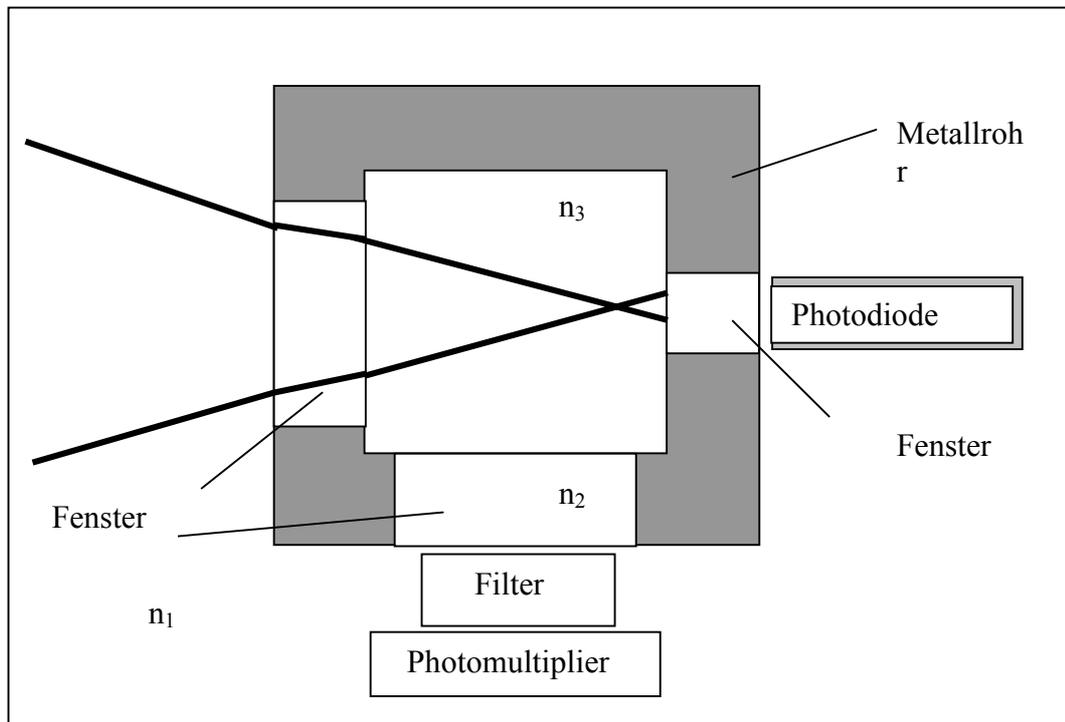


Abb. (6.2) Lichtweg der Randstrahlen, die mit 20° auf ein Quarzfenster treffen.

Bei einem Einfallswinkel von 10° oder 20° , wird an der Grenzfläche Luft/Quarz etwa 96 % des Lichtes transmittiert und an der Grenzfläche Quarz/Wasser etwa 99,7 %. Das in alle Richtungen erzeugte Fluoreszenzlicht fällt durch das senkrecht zur optischen Achse der Anregung angebrachte Fenster und durch den oder die Filter auf den Photomultiplier.

Durch die Spiegelwirkung des Metallrohrs kann - sofern dadurch nicht Anregungslicht auf den Photomultiplier fällt - einerseits reflektiertes Anregungslicht im Probenvolumen Fluoreszenz erzeugen und gestreutes Fluoreszenzlicht in die Detektionsoptik reflektiert werden. Schätzungsweise kann durch diese Reflexionen und durch eine bessere Fokussierung des Anregungslichtes auf den Mittelpunkt des Probenvolumens die Empfindlichkeit des FluDOM um einen Faktor 2 vergrößert werden.

Detektionsoptik:

Durch den Einsatz eines **dichroitischen Spiegels** könnte zusätzlich zur Gelbstofffluoreszenz die **Detektion von Proteinen** über Fluoreszenzmessungen ermöglicht werden. Während ein Farbglasfilter nicht-transmittiertes Licht *absorbiert*, *reflektiert* ein dichroitischer Spiegel das Licht, das er nicht transmittiert. Wird der

dichroitische Spiegel DLHS 352/355 der Firma LINOS PHOTONICS (Transmission: siehe Abb. (6.3)) in einem Winkel von 45° von parallelem Lichtes bestrahlt, so wird der Spektralbereich von ca. 330 bis ca. 380 nm vollständig reflektiert. Da eine **Linse** oder ein **Linsensystem** (wie in 3.1.3.1 beschrieben) das Fluoreszenzlicht auf den Photomultiplier fokussieren müsste, wäre das Fluoreszenzlicht, das auf den Spiegel trifft, allerdings nicht parallel. Die abgebildete Transmissionsfunktion ist daher nicht exakt zu erwarten.

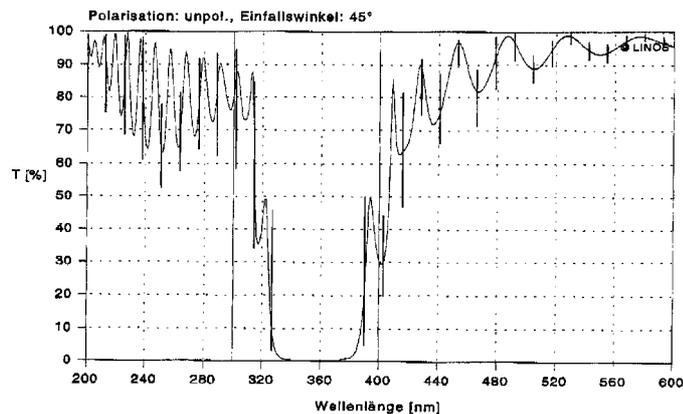


Abb. (6.3) Transmission des dichroitischen Spiegels DLHS 352/355 bei einem Einfallswinkel von 45°

Ein Interferenzfilter (z.B. der 340 nm Interferenzfilter mit einer Halbwertsbreite von 10 nm, einer Transmission von 50 % und einem Durchmesser von 11 mm der Firma AMKO) könnte den für die **Tryptophanfluoreszenz** interessanten Spektralbereich von 340 ± 5 nm aus dem reflektierten Stahlanteil herausfiltern. Dabei wäre zu beachten, dass ein Teil der Raman-Streuung in die Detektion fällt, da das Anregungslicht, das Ramanstreuung bei 340 nm erzeugt, eine Wellenlänge von 305 nm hat. Diese Wellenlänge ist im Anregungsspektrum enthalten. Durch eine Messung von Reinstwasser könnte der Wert, der durch diesen Ramanpeak erzeugt wird, ermittelt werden und von späteren Messungen subtrahiert werden. Außerdem ist zu beachten, dass Interferenzfilter kleine Mengen von Licht höherer Ordnungen durchlassen und so Messfehler entstehen können. Ein weiterer Kantenfilter könnte die höheren Ordnungen unterdrücken.

Für die **Gelbstofffluoreszenz** könnte dann die in (3.2.2) vorgestellte Filterkombination aus KV399 und „RGB blau“ zum Einsatz kommen. Allerdings transmittiert der Spiegel im Wellenlängenbereich 400 – 500 nm nicht vollständig. Dadurch tritt ein Lichtverlust und damit eine verringerte Empfindlichkeit des FluDOM ein.

Eine andere Möglichkeit wäre daher, nur den Filter KV399 einzusetzen. So würden die Lichtverluste, die durch den Filter „RGB Blau“ verursacht werden (er besitzt im Bereich 400-500 nm eine Transmission von ca. 80 %), nicht entstehen. Allerdings würde durch das Weglassen des „RGB Blau“ Filters die Tiefpassfunktion der Filterkombination entfallen. Um dies zu kompensieren und insbesondere die Chlorophyll-

fluoreszenz bei 685 nm nicht ungewollt zu detektieren, muss ein Photomultiplier, der für diesen Bereich nicht empfindlich ist, eingesetzt werden. Ein Photomultiplier, der dieser Anforderung entspricht (spektrale Empfindlichkeit 300 – 650 nm, siehe Abb. (6.4)), eine integrierte Hochspannungsversorgung besitzt und mit einer Größe von 5x2,5x1 cm kleine Photomultiplier ist das Model H6779 der Firma HAMAMATSU. Dieses Modell hat bei 420 nm eine Anodenempfindlichkeit von $4,3 \cdot 10^4$ A/W. Damit ist dieser Photomultiplier bei gleicher sensitiver Fläche (Durchmesser 8 mm) um einen Faktor 2 empfindlicher als das bisher verwendete Model R1894 (Anodenempfindlichkeit $2,1 \cdot 10^4$ A/W). Mit 0,78 ns ist die Zeitkonstante des Modells H6779 auch klein genug, um auf das von der Lampe mit 250 kHz modulierte Licht reagieren zu können und dem phasenempfindlichen Gleichrichter ein ebenfalls modulierte Signal liefern zu können.

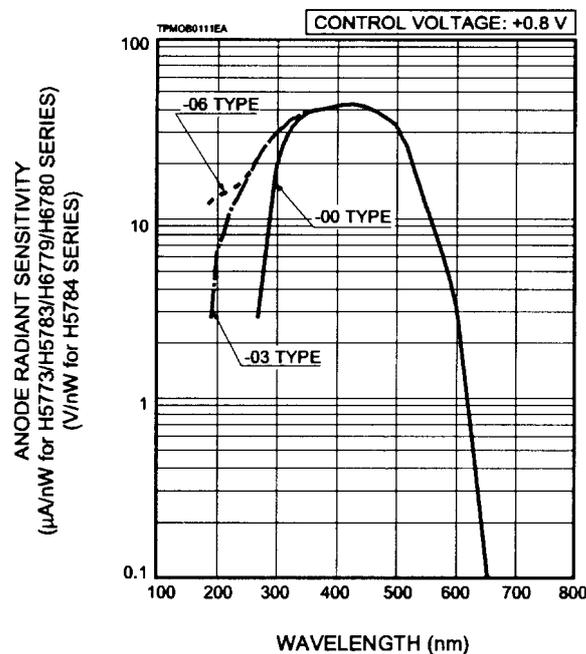


Abb. (6.4) Anodenempfindlichkeitsfunktion des Photomultipliers H6779 (-00 Type)

Insgesamt könnte die Detektionsoptik wie in Abb. (6.5) skizziert aussehen, um sowohl die Gelbstoff- wie auch die Tryptophanfluoreszenz messen zu können.

Bei der Exkursion bei den Kanaren erzeugte eine Gelbstofffluoreszenz von 3 mraman/nm (Anregung: 270 nm, Detektion: 420 ± 10 nm gemessen mit dem PE LS50) beim FluDOM ein deutliches Fluoreszenzsignal. Durch die Entfernung des Choppers, den empfindlicheren Photomultiplier, die bessere Fokussierung und die Spiegelwirkung des Metallrohrs ist zu erwarten, dass auch ein Fluoreszenzsignal von 0,3 mraman/nm (Anregung: 270 nm, Detektion: 440 ± 10 nm gemessen mit dem PE LS50), wie sie bei einer Exkursion mit der „R.V. Meteor“ im Indischen Ozean (M32/5, 1995) in einigen Oberflächenproben detektiert wurde, mit dem FluDOM nachzuweisen wäre.

Abb. (6.5) zeigt die maßstabsgetreue (1:2) Zeichnung einer möglichen Endversion des FluDOM mit einem Zentralstrahl. Die diskutierten Komponenten sind größengetreu eingezeichnet. Die Größe einer Pumpe konnte nur geschätzt werden. Die Steuerelektronik für den phasenempfindlichen Gleichrichter und die Datenübertragung oder -speicherung und die Stromversorgung müssten auf einer Platine untergebracht werden. Das Gerät hätte somit etwa die Ausmaße 250 x 300 x 100 mm und könnte in einem druckfesten Rohr als in situ-Gerät eingesetzt werden.

Konstruktion des FluDOM:

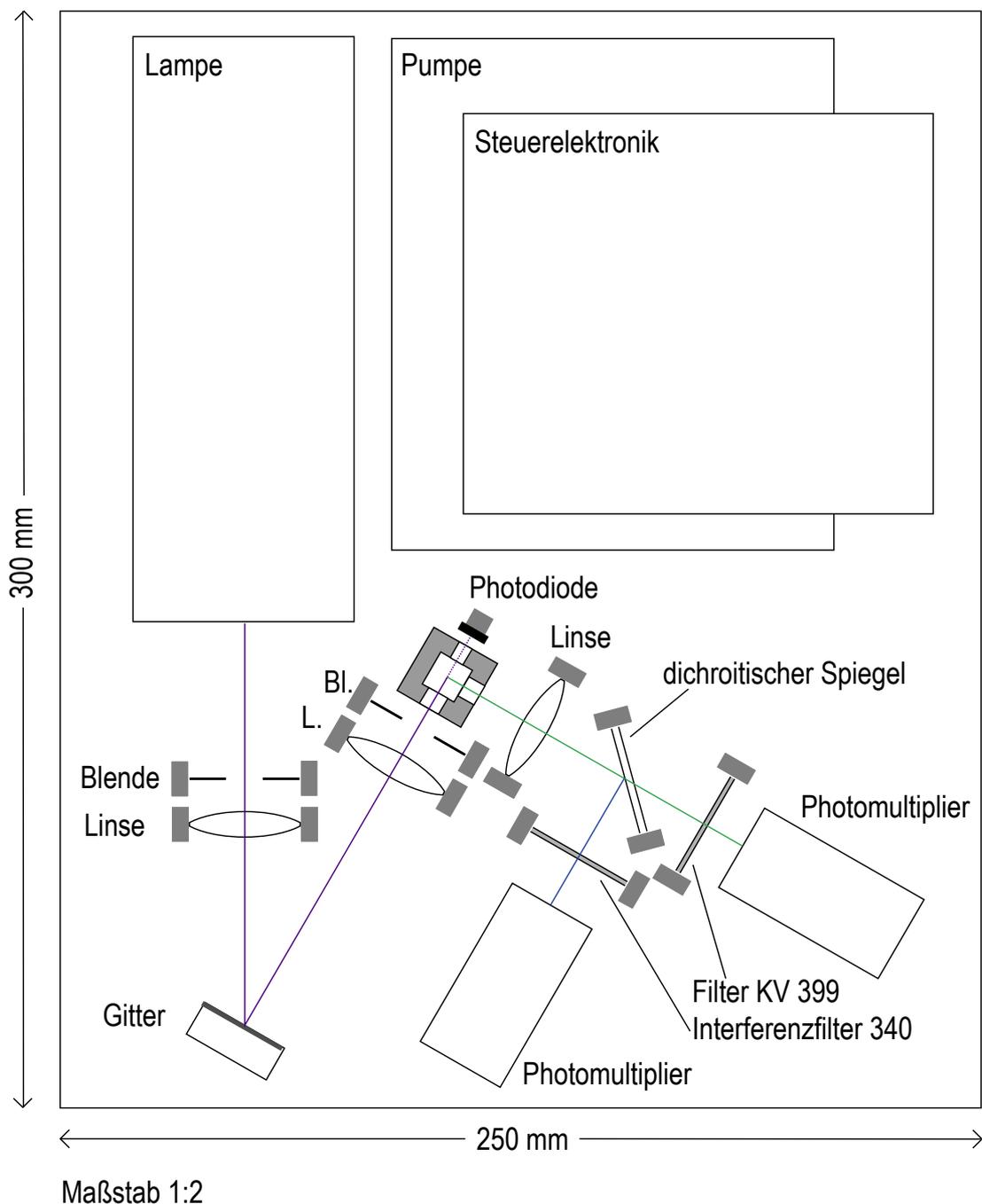


Abb. (6.5) Maßstabsgetreue Zeichnung eines möglichen FluDOM

7. Anhang

7.1 Dank

Für die Betreuung meiner Diplomarbeit danke ich Rainer Reuter.

Außerdem gebührt mein Dank:

der „Ammerländer“, der AG Mikrobiogeochemie, den Akrobaten, Alexander von Humboldt, Arne Stoltenberg, Astrid Herbst, Bahlsen, Benno Hubert, Bertram Lückehe, allen Beteiligten des Nebenfachpraktikums, der Bibliothek, Billy Bragg, Bünting, meinem Briefträger, Carl von Ossietzky, Christine Weisel, dem Cafetenteam Wechloy, der Datscha Petersfehn II, Douglas Adams, Ebs Hilf, unseren Hühnern, dem HRZ, Edith Bakenhus, vielen Ehemaligen der AG Meer, Ehlert Engel, Emir Kusturica, dem Energiepolitikseminar, Eva Wemme, dem Fachbereich, der Fachschaft, meinem Fahrrad, allen FahrtteilnehmerInnen, meiner Familie, der Familie Boeckmann, Frank Terjung, den frauen@hbar, Gerold Brink-Spalink, Gisela Windhuis, Harry + Sally + Werner, Hartmut Martens, Henning Hinrichs, dem ICBM, Immanuel Kant, dem Internet, James Clerk Maxwell, Jan Burke, Johann Sebastian Bach, Jürgen Mimkes, der Kino AG, Klaus Bester, Klaus Loquay, Leo, Lise Meitner, Malte Siefert, der Mannschaft der Heincke, der Mannschaft der Poseidon, Marie Curie, Martin Knipper, Matthias Müller-Wehlau, Milka, Netscape, Olga Degtyareva, pine, Rainer Willkomm, Radio Bremen 2, unseren russischen Freunden, Samba, der Sonne, Sven Herrmann, Svetlana Patsayeva, der tagesschau, der taz, telnet, TriOS, dem Theaterlaboratorium, Thomas Fricke-Begemann, TOM, Vilsa, Volker Ruth, den Volleyballern, den Weltmeeren, Wiebke Breves, dem Woldsee, X 1000malquer-überall, der ZEIT, 42 und vielen mehr !!!

7.2 Daten aus dem Skagerrak

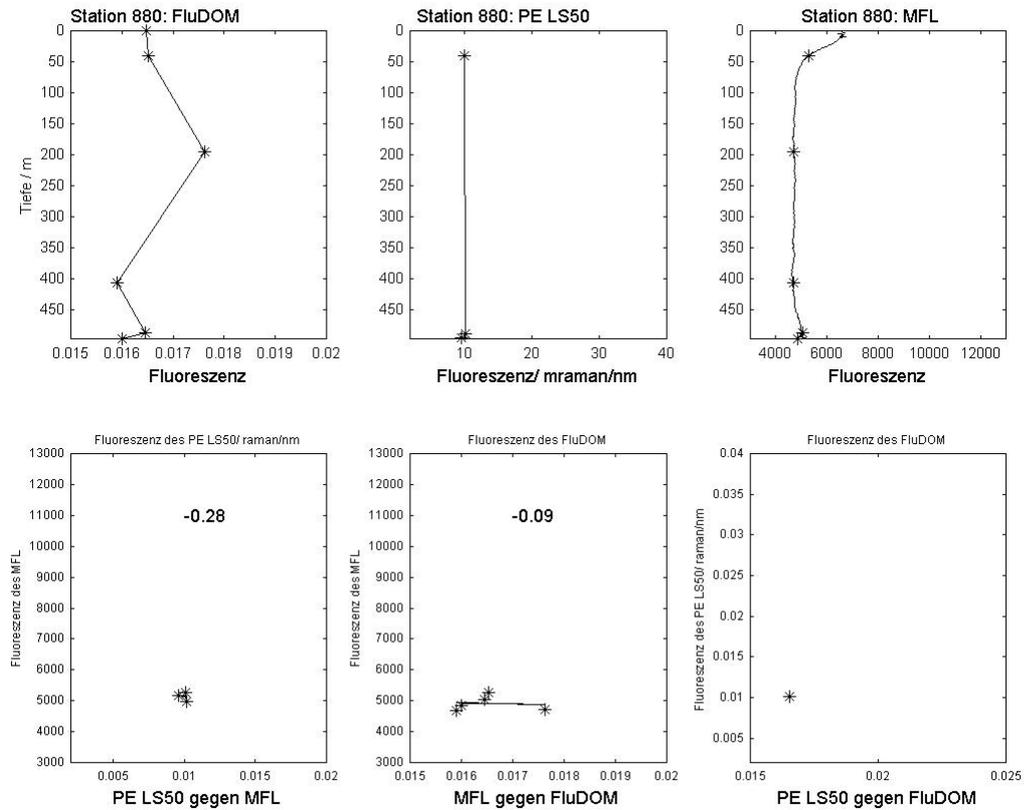


Abb. (A1) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 880

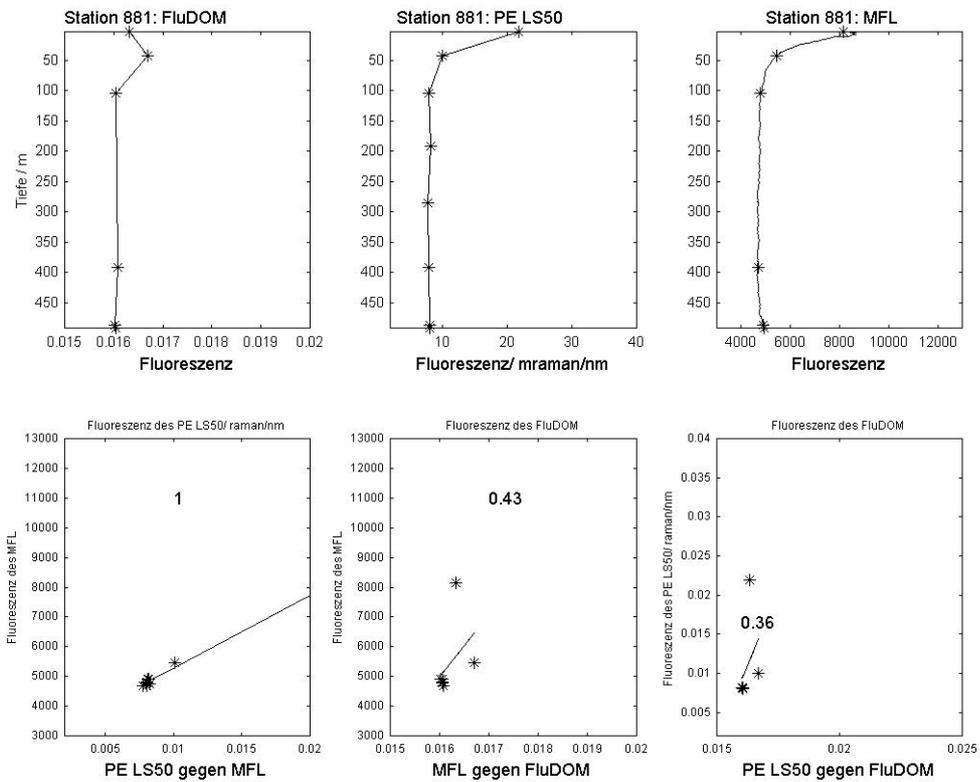


Abb. (A2) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 881

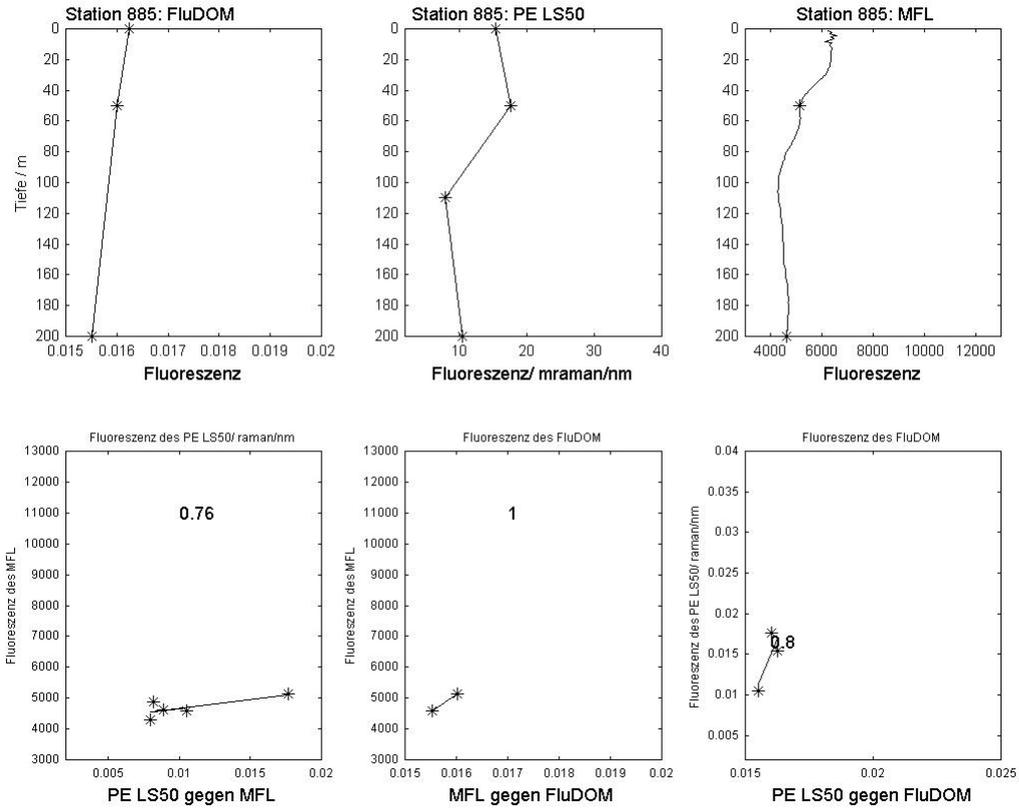


Abb. (A3) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 885

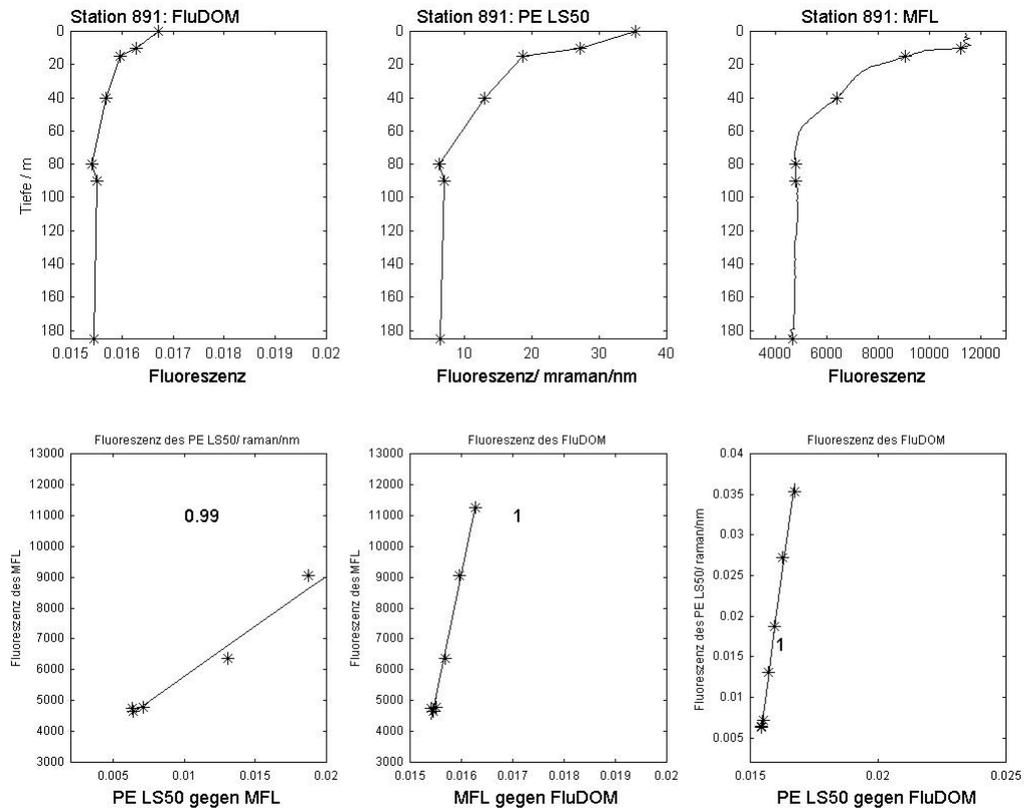


Abb. (A4) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 891

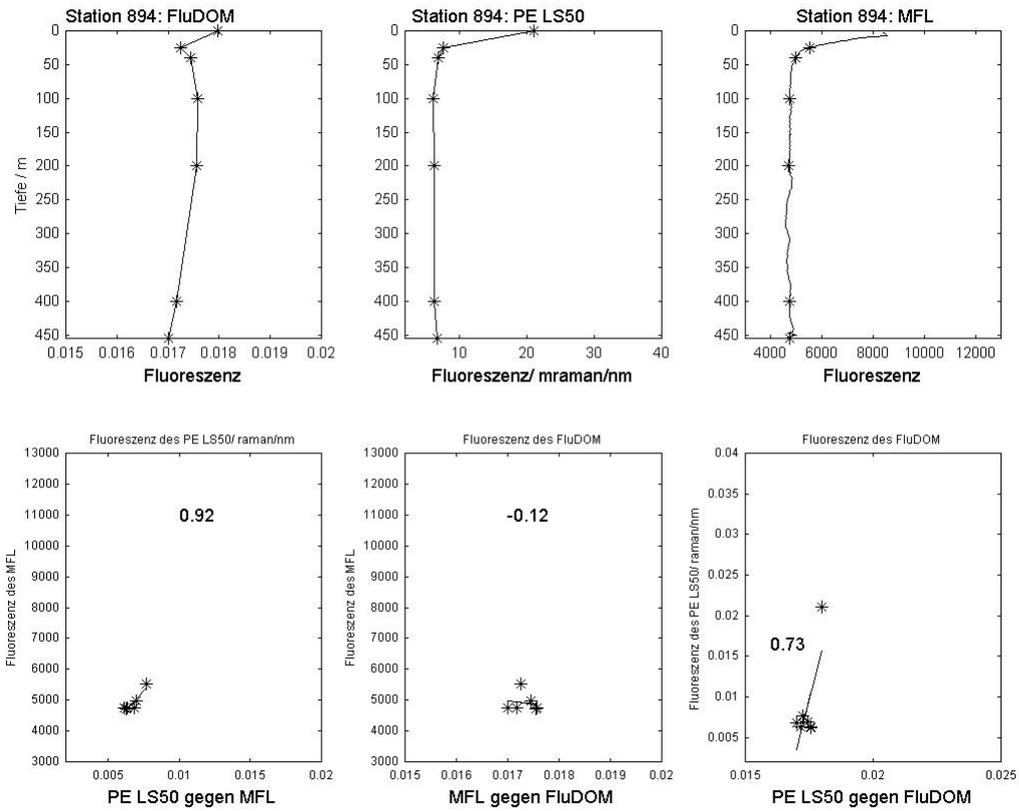


Abb. (A5) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 894

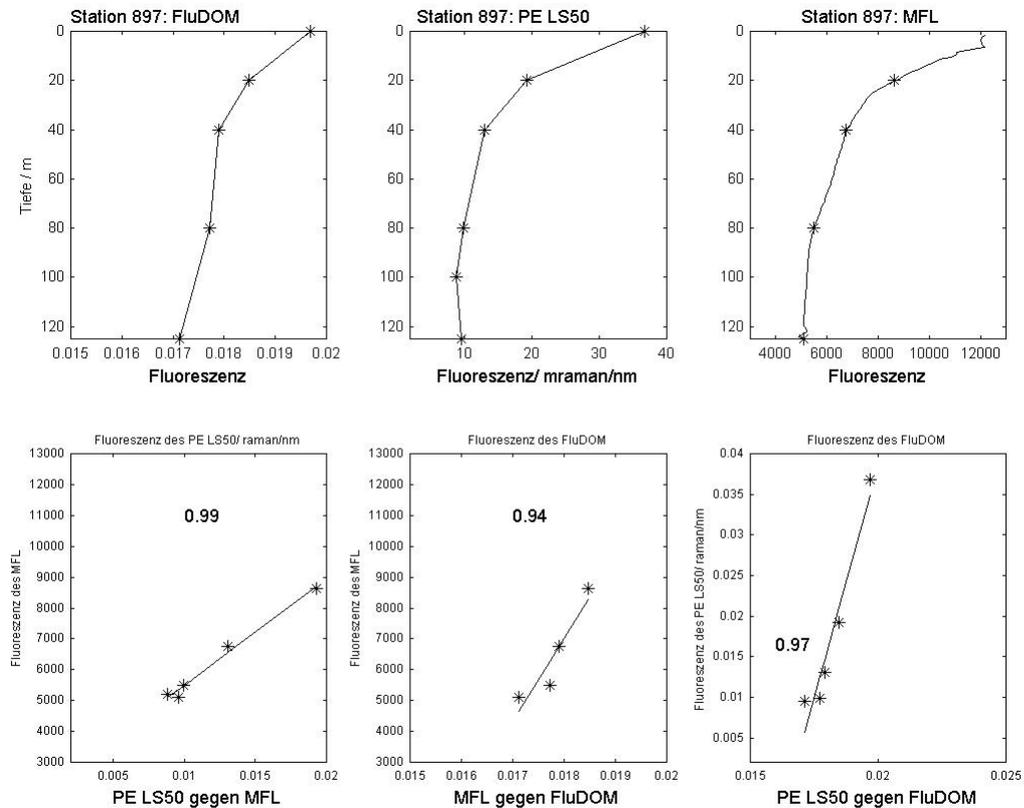


Abb. (A6) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 897

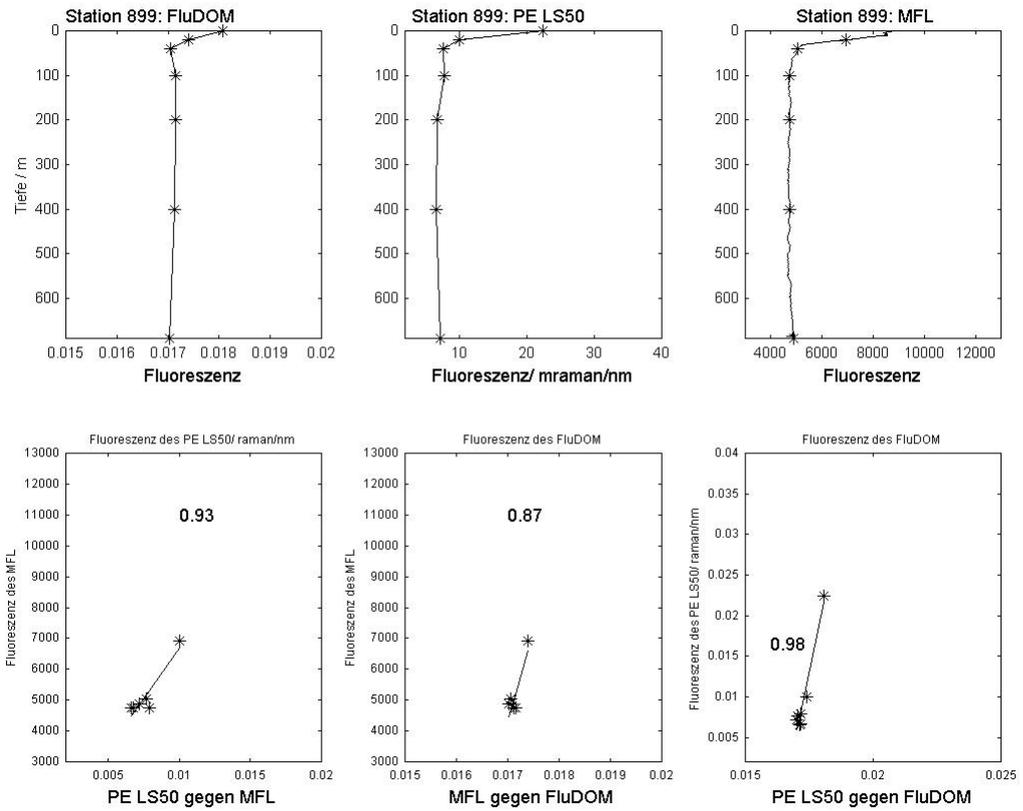


Abb. (A7) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 899

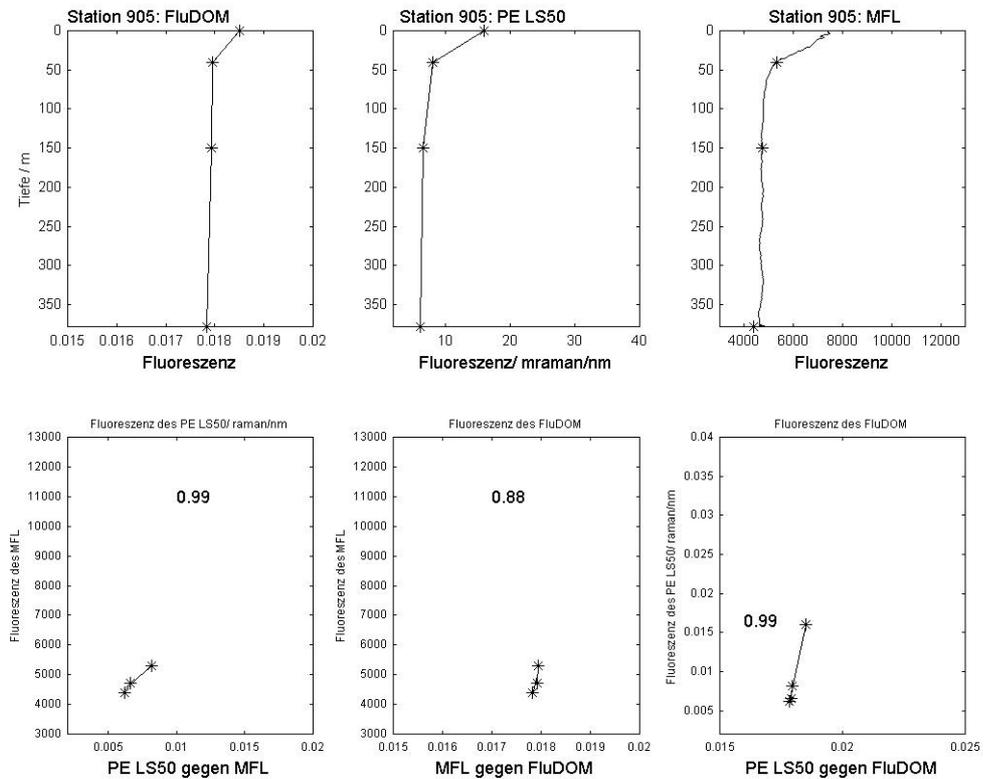


Abb. (A8) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 905

7.3 Daten aus dem Atlantik

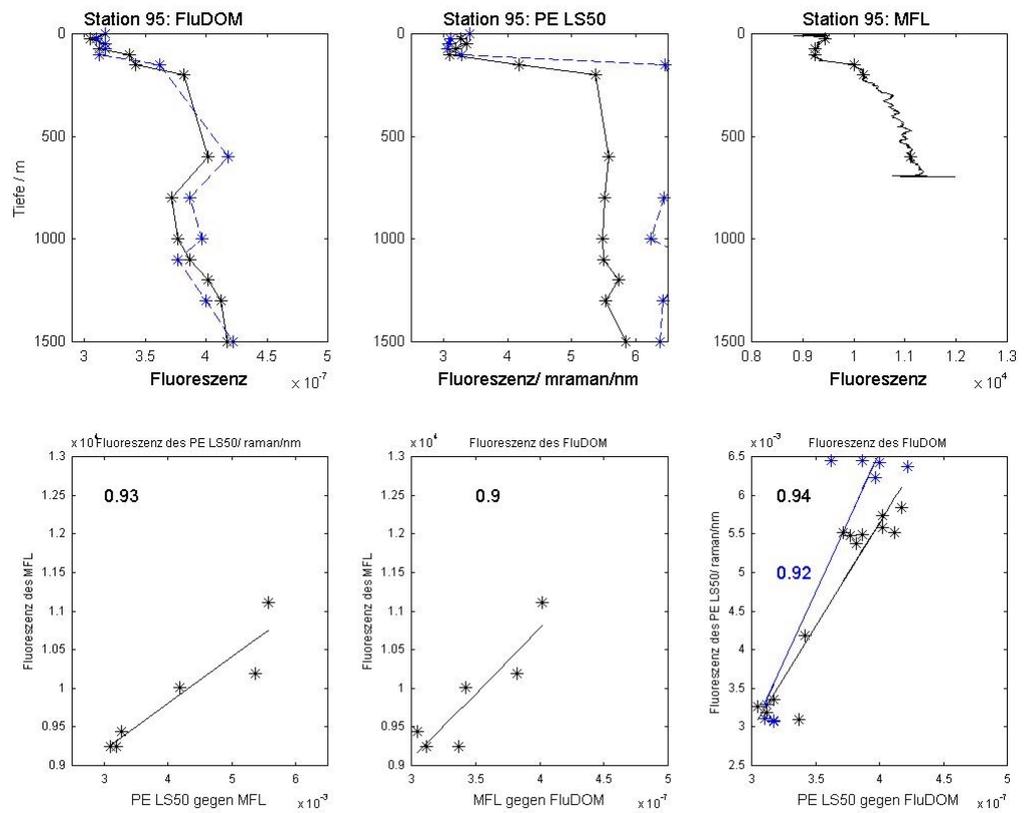


Abb. (A9) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 095

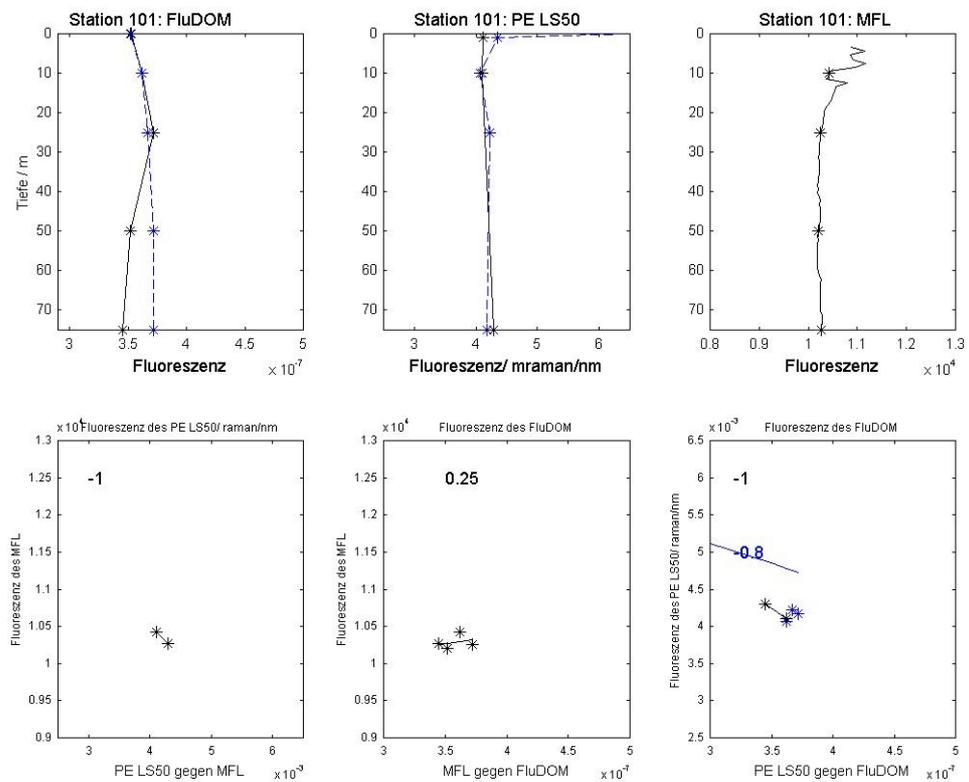


Abb. (A10) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 101

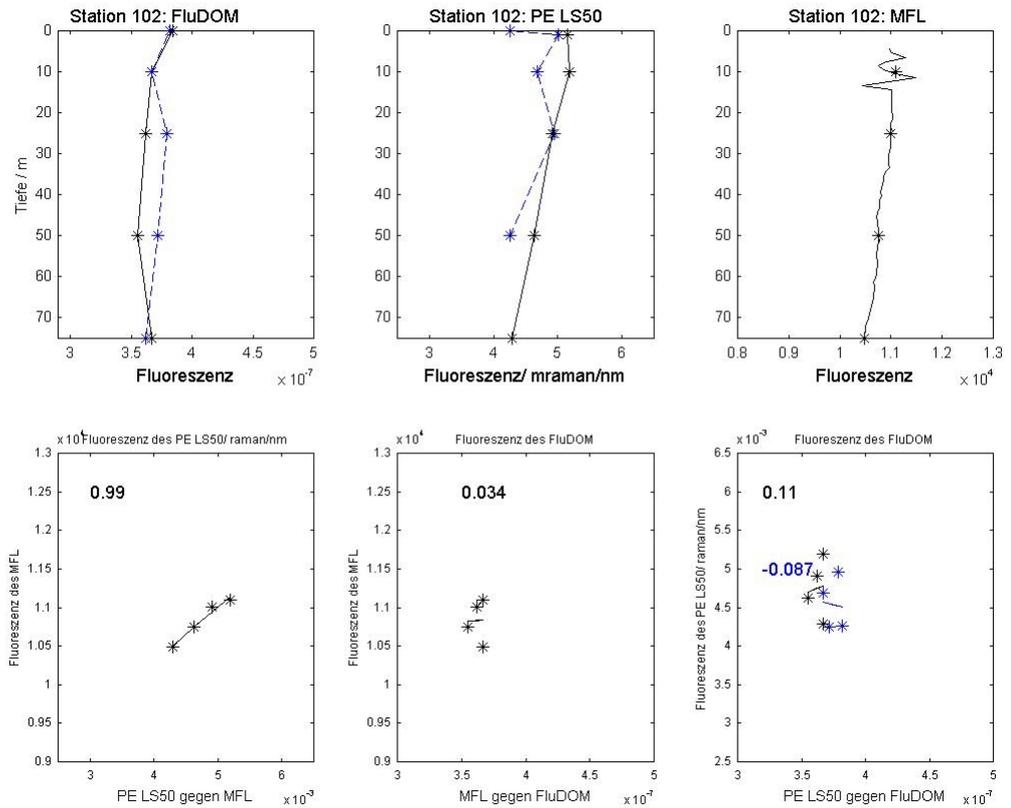


Abb. (A11) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 102

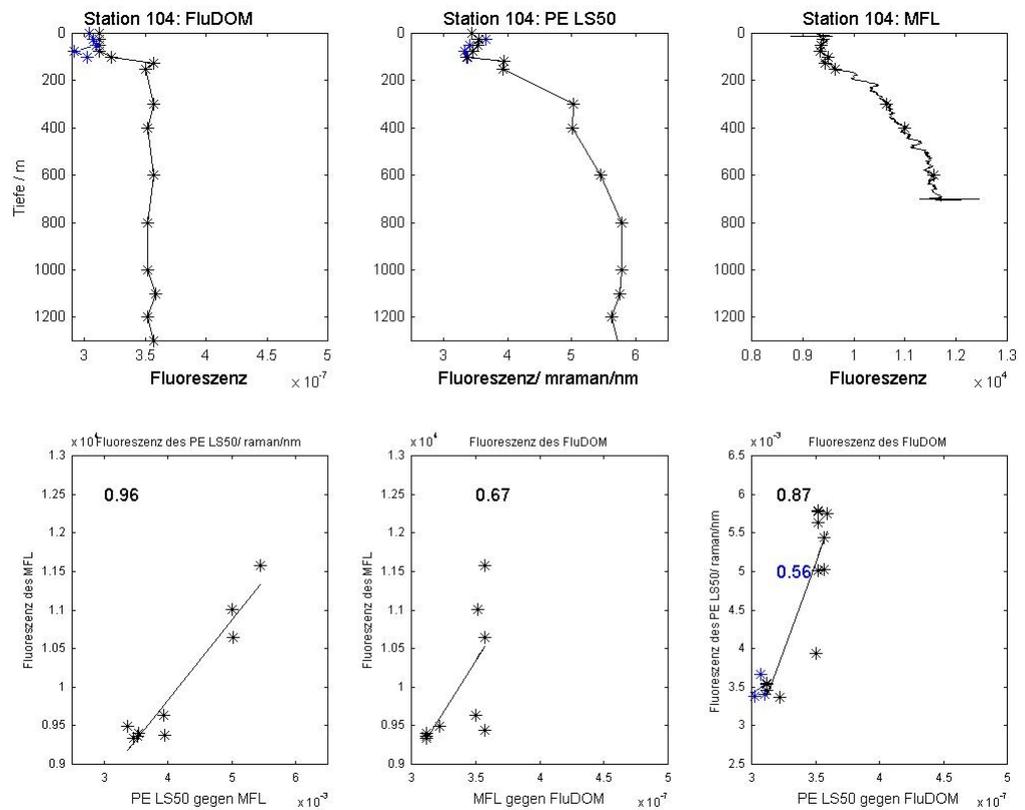


Abb. (A12) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 104

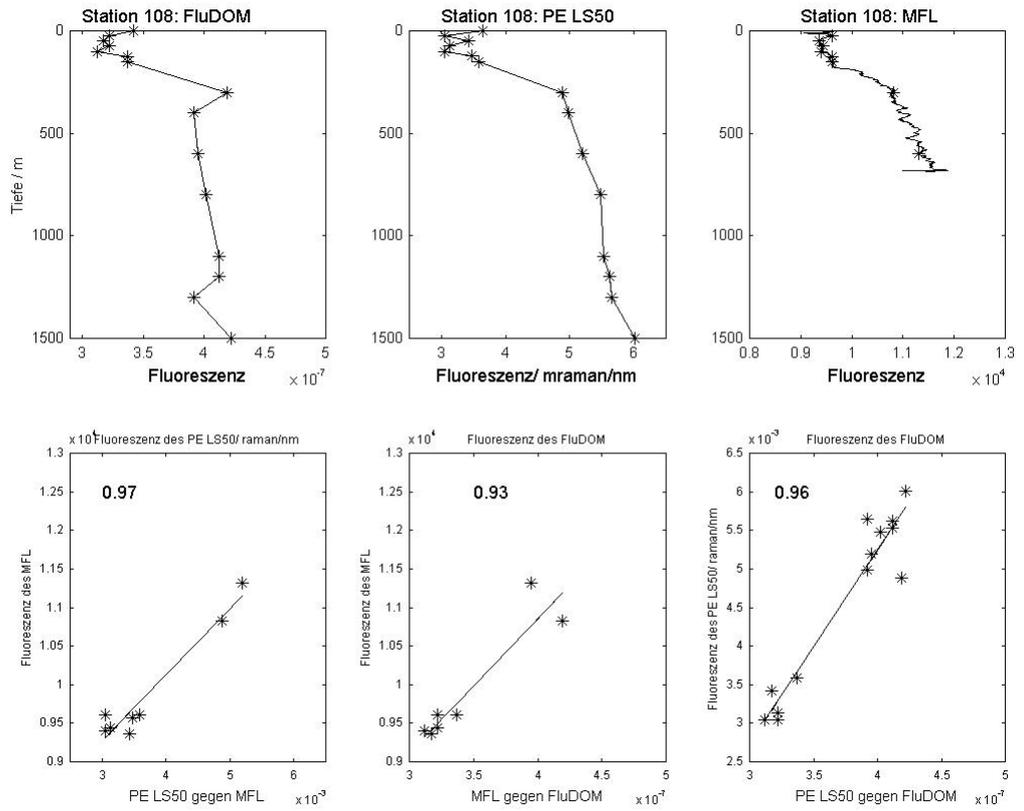


Abb. (A13) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 108

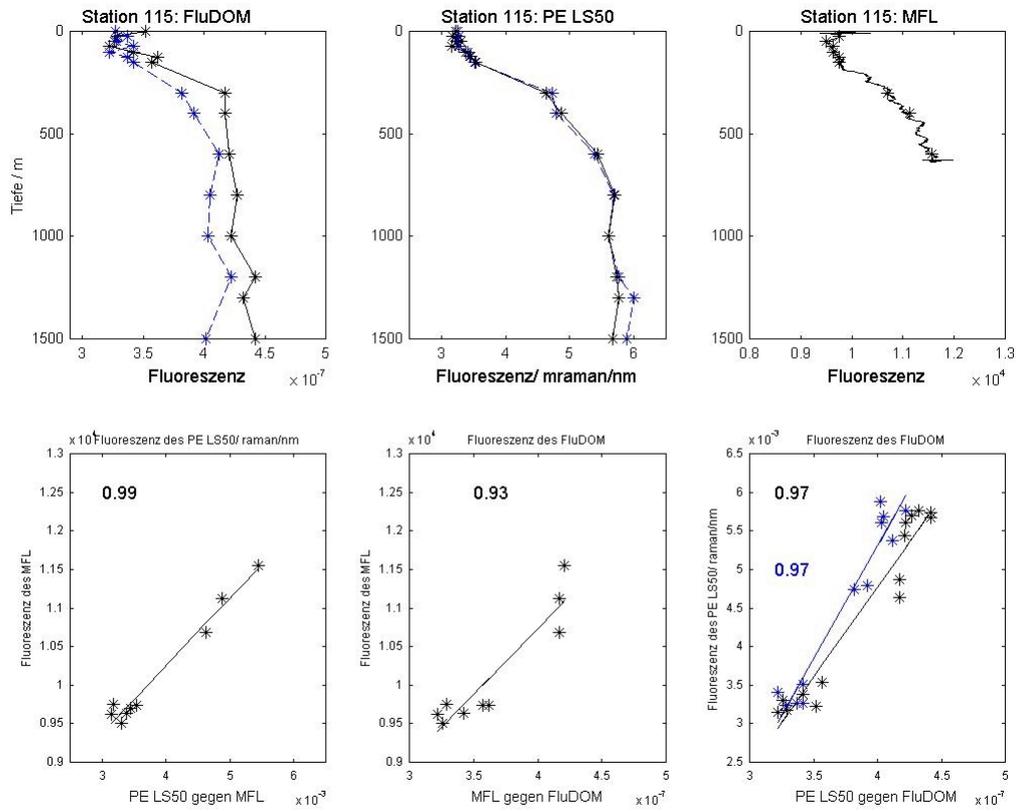


Abb. (A14) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 115

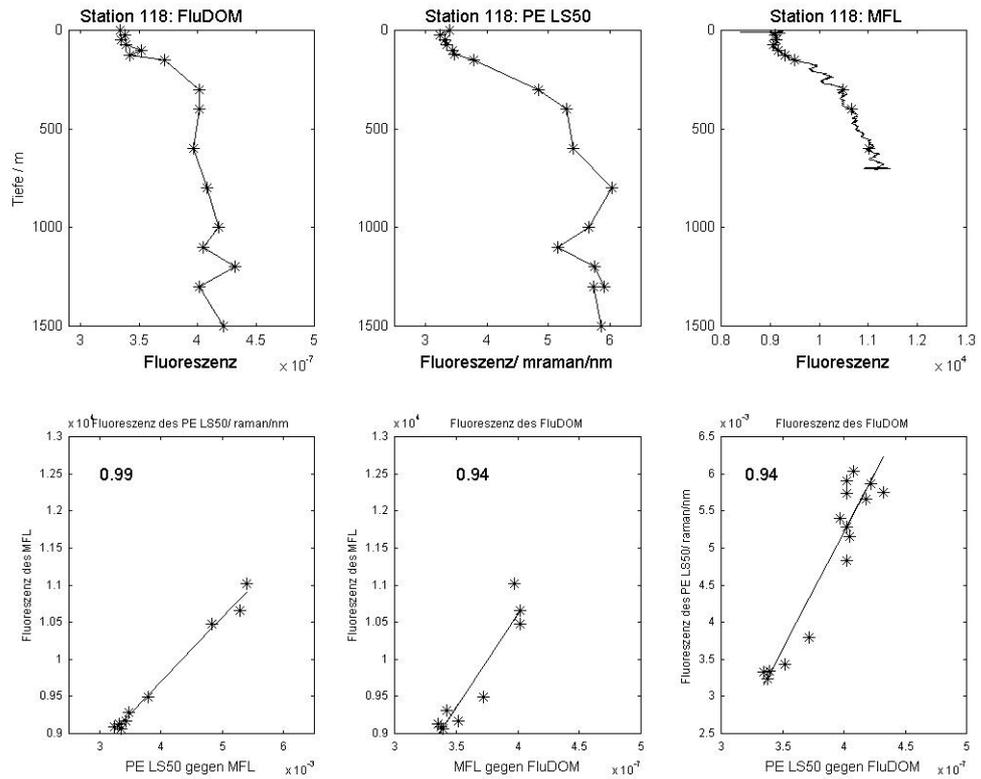


Abb. (A15) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 118

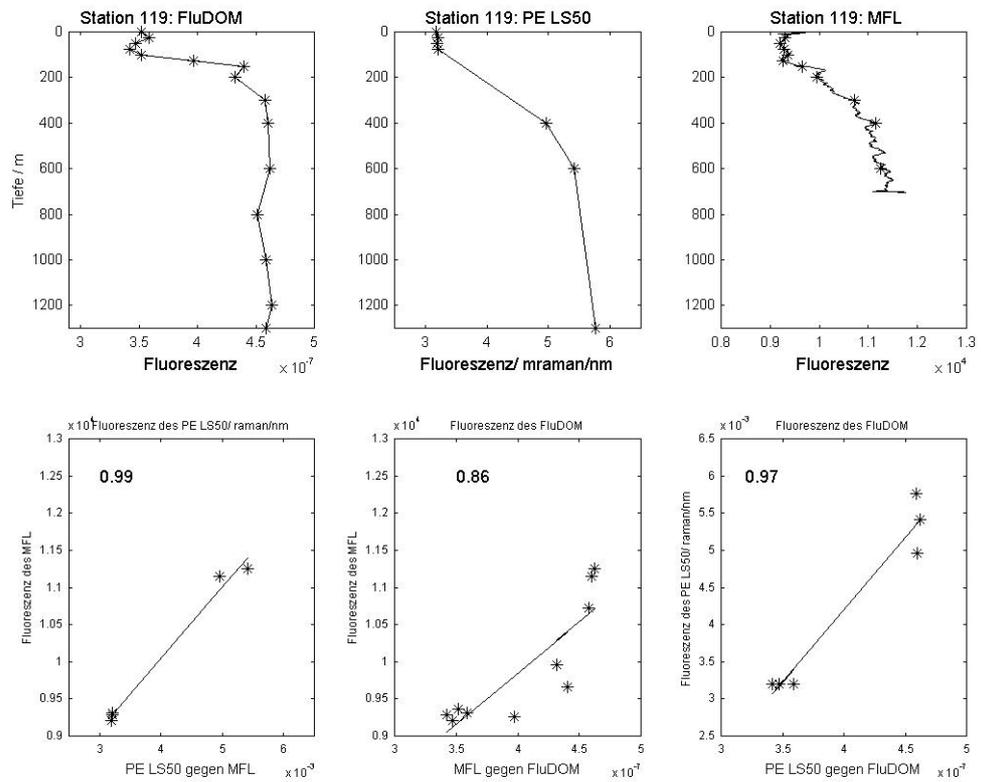


Abb. (A16) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 119

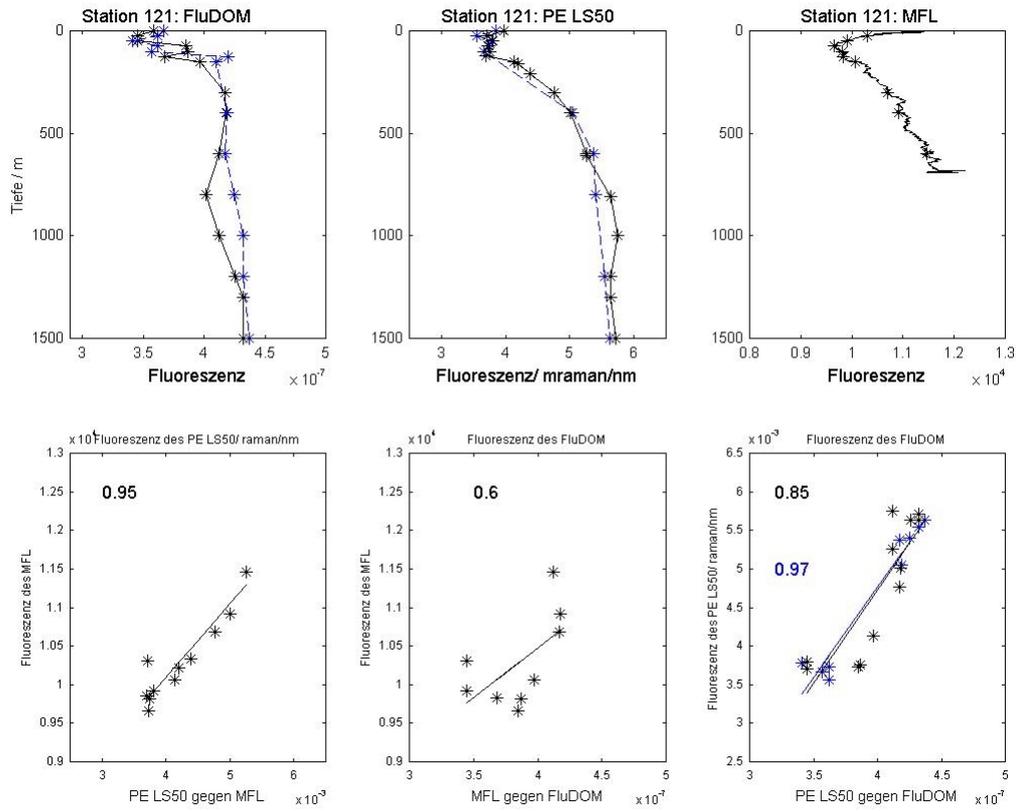


Abb. (A17) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 121

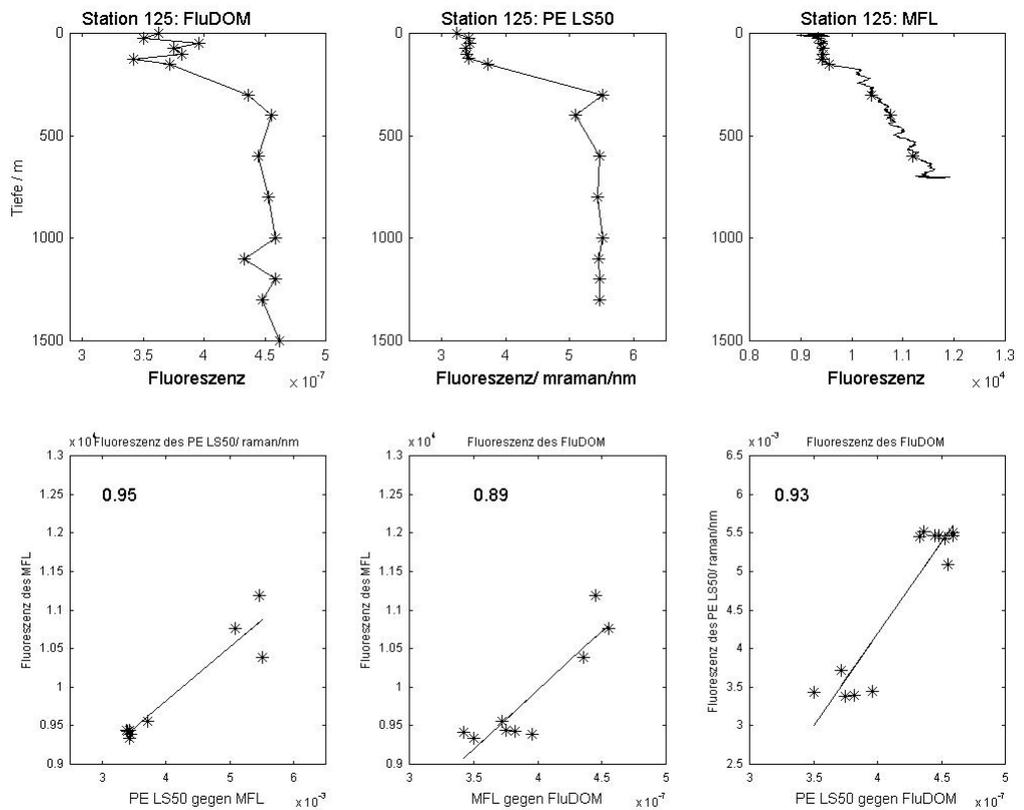


Abb. (A18) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 125

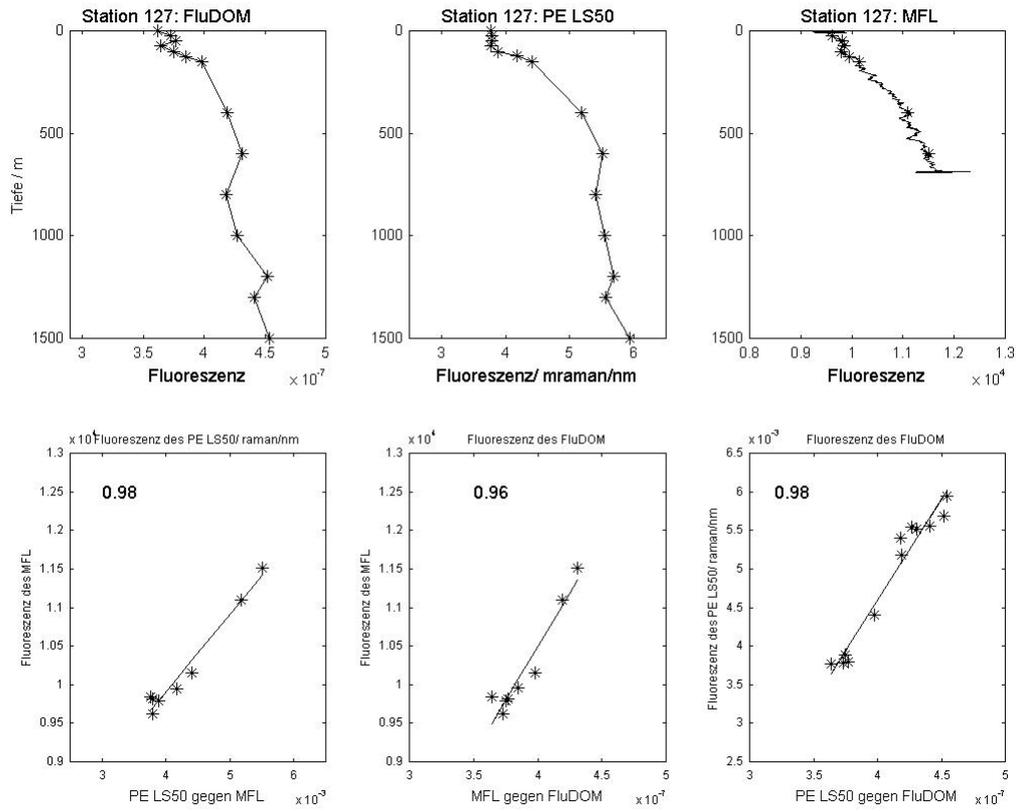


Abb. (A19) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 127

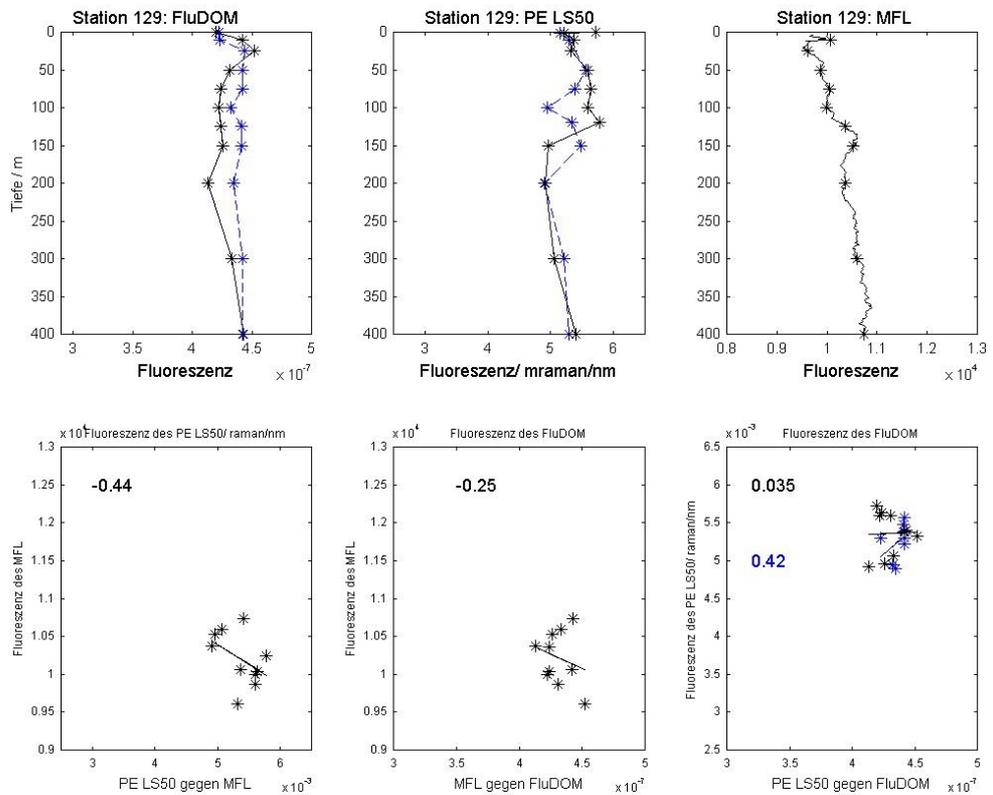


Abb. (A20) Profile und Korrelationen der drei Fluorometer von Station 129

7.4 Literaturverzeichnis:

1. Breves, W., 1999, Das Fluoreszenzspektrometer, Dokumentation zur Auswertung der binären Perkin Elmer Fluoreszenzspektren mit der Hilfe der Programme PEC, PED, PEM und PEF, Version 1.0 9/99, UOL
2. Breves, W. and Reuter, R., 2000, Bio-optical properties of gelbstoff in the Arabian Sea at the onset of the southwest monsoon. *Earth and Planetary Science, Proceedings of the Indian Academy of Science*
3. Bricaud, A., Morel, A. and Prieur L., 1981, Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains, *Limnol. Oceanogr.*, 26(1), 43
4. Christen, 1980, Grundlagen der allgemeinen und organischen Chemie, Salle und Sauerländer, 6. Auflage
5. Copin-Montegut., Ivanloff, a. and Saliot, A, 1971, Coefficient d'attenuation des eaux de mer dans l'ultraviolet. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 272: 1452-1456
6. Crompton, T.R., 1985, Determination of Organic Substances in Water, Vol.2, John Wiley and Sons
7. Danielsson, D. S., 1997, Oceanographic variability in the Skagerrak and Northern Kattegatt, *ICES Journal of Marine Sciences*,
8. Determann, S., 1995, Analyse biologischer und biochemischer Prozesse im Meer mit Fluoreszenzspektroskopie, Doktorarbeit an der Universität Oldenburg
9. Deutsches hydrographisches Institut, 1973, Handbuch für Skagerrak und Kattegatt, 1. Teil,
10. Diehl, P. and Haardt, H: 1980 Measurement of the spectral attenuation to support biological research in a plankton tube experiment. *Oceanol. Acta*, 3(1): 89-96
11. Emery W.J. and Meincke J., 1986, Global water masses: summery and review, *Oceanologica Acta*, Vol. 9
12. Engelke, F., 1985, Aufbau der Moleküle, Teubner Studienbücher
13. Ertel, J.R. ,1990, Photochemistry of dissolved organic matter: An organic geochemical perspective. In: Blough, N.V. & Zepp, R.G. (Hrsg.), *Effects of solar ultraviolet radiation on geochemical dynamics in aquatic environments*, Woods Hole Oceanographic Institute Technical Report 90-09 pp. 79-81

14. Ferrari G.M. and Tassan S, 1991, On the accuracy of determining light absorption by 'yellow substance' through measurements of induced fluorescence. *Limnology and Oceanography*, 36.
15. Gericke, http://www.tu-bs.de/institute/pci/aggericke/PC2/Kap_VI/Franck-Condon.htm
16. Gierloff-Emden, 1980, *Geographie des Meeres*; Berlin
17. GKSS, 1986, *The Influence of Yellow Substances on Remote Sensing of Sea –Water Constituents from Space*, Research Centre Geesthacht
18. Gustafsson, B., 1997, High frequency variability of the surface layers in the Skagerrak during SKAGEX, , *Continental Shelf Research*
19. Hecht E., Zajak A., 1979, *Optics*, Addison-Wesley Publishing Company, 4. Auflage
20. Heuermann, R. Loquay K.D. and Reuter R. ,1995, A Multi-wavelength in situ Fluorometer for Hydrographic Measurements, *EARSel*, VOL.3, No.3
21. Kalle, K., 1966, The Problem of Gelbstoff in the sea, *Mar.Biol. Annu. Rev.*,4:91-104
22. Karabashev, G. W., Khanaev, S. A., Kuleshov, A. F., 1993, On the variability of "yellow substance" in the Skagerrak and the Kattegat, *Oceanologica Acta*, Vol.16 No.2,
23. Klessinger, M., Michl, J.,1998, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*
24. Lakowicz, J. R., 1983, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press
25. Mobley, C.D. , 1994, *Light and Water*, Academic Press
26. Murphy W.F., Bernstein H.J., 1972, Raman Spektra and an Assignment of the Vibrational Stretching *The Journal of Physical Chemistry* Vol.76, No 8
27. Murrell, J. N, 1963, *Elektronenspektren organischer Moleküle*, Bibliographisches Institut
28. Neuer, S., <http://www.allgeo.uni-bremen.de/forschung/projects/estoc/>
29. Nieke B., Reuter, R. Heuermann, R. Wang, H., Babin M. and Therriault, J.C., 1997, Light absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM), in the St. Laurence Estuary (Case 2 waters). *Continental Shelf Research*, 17.
30. Otter, Honecker, 1996, : *Atome – Moleküle – Kerne Band II, Molekül und Kernphysik*, Teubner, Stuttgart

31. Raimondi V., Cecchi G., 1995, Lidar Field Experiments for Monitoring Sea Water Column Temperature, EASeL ADVANCES IN REMOTE SENSING, VOL:3, No.3 VII
32. Reuter, R., Diebel-Langohr D., Doerffer, R., Dörre, F. Haardt H. Hengstermann, T., 1986, The influence of Gelbstoff on Remote Sensing of Seawater Constituents from Space, 3. Optical properties of Gelbstoff, GKSS Research Centre Geesthacht
33. Tomczak, M. und Godfrey, J.S., 1994, Regional Oceanography: An Introduction, Pergamon Press
34. Ziechmann, W., 1988, Evolution of Structural Model, John Wiley and Sons
35. Zielinski, O., 1999, Bio-opische Modellierung des pelagischen Ökosystems nördlich der Kanarischen Inseln, Dissertation, Universität Oldenburg

Erklärung:

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, den 29. Mai 2001