# Paläochemotaxonomie von Torfen Nordwestdeutschlands

Vom Fachbereich Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

angenommene

Dissertation

von

# **Claus Köller**

geboren am 5. April 1971 in Bochum

Erstreferent: Prof. Dr. J. Rullkötter Korreferent: Prof. Dr. G. Liebezeit

Tag der Disputation: 15.7.2002

# Paläochemotaxonomie von Torfen Nordwestdeutschlands

Vom Fachbereich Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

angenommene

Dissertation

von

# **Claus Köller**

geboren am 5. April 1971 in Bochum

Erstreferent: Prof. Dr. J. Rullkötter Korreferent: Prof. Dr. G. Liebezeit

Tag der Disputation: 15.7.2002

#### Was ist Torf?

Kohl, 1864 (zitiert aus Succow und Joosten, 2001):

"… eine höchst interessante Komposition von hübschen halbzerstörten Moosen, Sumpfgräsern, zierlichen Haideblumen, Blättern, Knospen, Stengeln und Zweiglein vieler anderer See- und Landpflanzen, hier und da vermischt mit allerlei Gesämen,… so wie auch mit den Flügeln und Körperchen vor Jahrtausenden lebendiger Insekten, Käfern, Schalentieren, mit Fischgräthen und Thierknochen und dann und wann mit anderen wohlerhaltenen Kuriositäten, die alle zusammen mit Erdharzen geschwängert, mit Pflanzenlauge gegerbt und einförmig braun gefärbt wurden… Dieser zur größten Hälfte vegetabilische, zum Theil aber auch mineralische Stoff, der ein Verwandter und Vorläufer der Steinkohle ist, hat sich in den Gegenden, in denen Wasser ins Stocken gerieth, gebildet. Gewisse Sumpfpflanzen …, die an feuchten Stellen wuchsen, gaben gewöhnlich zunächst dazu die Veranlassung, und indem sie ihre im Wasser verkommenden und absterbenden Leichnahme aufeinander häuften, rissen sie noch viele anderen Pflanzen, die an und für sich allein keinen Torf hätten bilden können, mit in das entstehende Quodlibet hinein …". Teile dieser Arbeit wurden auf folgenden internationalen Tagungen präsentiert bzw. in folgenden Publikationen veröffentlicht:

"19th International Meeting on Organic Geochemistry", Istanbul, Türkei September 1999

"Changes of the Geo-Biosphere during the last 15,000 years", DFG-SPP-Abschlusskolloquium, Bonn November/Dezember 2000

"Changes of the Geo-Biosphere during the last 15,000 years", DFG-SPP-Abschlusskolloquium, Bonn November/Dezember 2000

"Changes of the Geo-Biosphere during the last 15,000 years", DFG-SPP-Abschlusskolloquium, Bonn November/Dezember 2000

"Changes of the Geo-Biosphere during the last 15,000 years", DFG-SPP-Abschlusskolloquium, Bonn November/Dezember 2000

"20th International Meeting on Organic Geochemistry", Nancy, Frankreich September 2001

Quaternary Science Review (2002, angenommen)

Poster: Organic-geochemical parameters distinguishing fen from raised bog peats of NW Germany. Köller C., Scholz-Böttcher B.M., Gramberg D. und Rullkötter J.

Poster: Interdisciplinary project: Geochemical and microfacies studies of Holocene sedimentary sequences in the NW German coastal area. Brumsack H.-J., Carlmeyer A., Dellwig O., Gerdes G., Gramberg D., Köller C., Liebezeit G., Rullkötter J., Scholz-Böttcher B.M., Vetter D. und Watermann F.

Poster: Reconstruction of an estuarine influenced Holocene coastal sequence (Loxstedt). Brumsack H.-J., Carlmeyer A., Dellwig O., Gerdes G., Gramberg D., Köller C., Liebezeit G., Rullkötter J., Scholz-Böttcher B.M., Vetter D. und Watermann F.

Poster: How far was the sea? Schweiburg core. Brumsack H.-J., Carlmeyer A., Dellwig O., Gerdes G., Gramberg D., Köller C., Liebezeit G., Rullkötter J., Scholz-Böttcher B.M., Vetter D. und Watermann F.

Poster: Palaeoenvironmental reconstruction in Holocene coastal peats (Wangerland). Brumsack H.-J., Carlmeyer A., Dellwig O., Gerdes G., Gramberg D., Köller C., Liebezeit G., Rullkötter J., Scholz-Böttcher B.M., Vetter D. und Watermann F.

Poster: High-resolution study of a Holocene coastal sediment sequence of NW Germany. Köller C., Scholz-Böttcher B.M. und Rullkötter J.

Artikel: The record of climatic change in the geological archives of shallow marine, coastal, and adjacent lowland areas. Gerdes G., Petzelberger B., Scholz-Böttcher B.M. und Streif H.

"6th International Symposium on the Geochemistry of the Earth's Surface", Honolulu, Hawaii, USA, Mai 2002 Poster: High-resolution study of a Holocene coastal sediment sequence of NW Germany. Köller C., Scholz-Böttcher B.M. und Rullkötter J.

# DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand in einem Zeitraum von vier Jahren in der Arbeitsgruppe der Organischen Geochemie am Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM) der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Jürgen Rullkötter für die interessante Themenstellung, seine (von mir viel zu wenig genutzte) Diskussionsbereitschaft, seine wertvollen Anregungen bei der Erstellung von Tagungsbeiträgen und den großen Freiraum, den er mir bei der Anfertigung dieser Arbeit gelassen hat. Prof. Dr. Gerd Liebezeit danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Ohne Barbara Scholz-Böttcher wäre die vorliegende Arbeit in dieser Form nie zustande gekommen. Sie war für mich nicht nur Projektleiterin, sondern auch eine sehr wertvolle Diskussionspartnerin, die nicht nur zwischen Tür und Angel für mich Zeit hatte (ein kleiner Dank an Tilman und Valerie, für eure Entbehrung). Dafür und für das kritische Korrekturlesen der Arbeit danke ich ihr von Herzen.

Heike Rütters stand mir in vielfacher Hinsicht mit fachlicher Kompetenz zur Seite und brachte immer frischen Wind in den Containermief. Ich danke ihr ganz herzlich für ihre Hilfe.

Wichtige Grundlagen und Hilfsmittel lieferte Prof. Dr. H. Streif nicht nur zur bohrtechnischen "Grundsteinholung" meiner Arbeit. Herzlichen Dank an Herrn Streif auch für die schnelle und unkomplizierte Hilfe bei wissenschaftlichen Fragen meinerseits.

Dass Torfreste mehr sind als fossile Ablagerungen von Pflanzen brachte mir Herr W. Bartels näher, der die botanischen Großrestanalysen mit großem Eifer durchführte. Ich möchte ihm zusätzlich für die anregenden Diskussionen danken.

Das mit den Torfen zu vergleichende Pflanzenmaterial erhielt ich dankenswerter Weise von Oliver Dunze.

Ein besonders herzlicher Dank geht an Britta Stuthmann, für ihren unermüdlichen Einsatz und ihre immer zuverlässige Probenaufarbeitung. Ebenso herzlich danke ich Kai Mangelsdorf, Jochen Maurer und vor allem Thomas Möhring, die die GC/MS-Analytik am Laufen hielten.

Boris Koch bin ich für den wissenschaftlichen Austausch dankbar, der mir vor Augen hielt, dass sich auch andere für pentacyclische Triterpenoidverbindungsklassen interessieren. Mit seiner Unterstützung konnte ich außerdem neben einer Datenbank die statistischen Probleme in Angriff nehmen.

Das unglaublich gute Arbeitsklima der letzten vier Jahre in der AG OG ist euch zu verdanken, Mädels und Jungs!!

Meiner Mutter und meinem Bruder danke ich für ihre Liebe und ihre immerwährende Unterstützung.

Meine allergrößte Dankbarkeit gebührt meiner Freundin Juliane Gontermann, die immer die richtigen Worte zur richtigen Zeit fand und ohne deren Zuspruch, Geduld und fachliche Kompetenz diese Arbeit so nie geschrieben worden wäre.

### KURZFASSUNG

Die Entwicklung organisch-geochemischer Parameter zur paläochemotaxonomischen Charakterisierung nordwestdeutscher Torfe steht im Mittelpunkt dieser Arbeit. Ausgesuchtes rezentes Pflanzenmaterial wurde in derselben Weise auf das Vorkommen ausgewählter Biomarker (*n*-Alkane und neutrale pentacyclische Triterpenoide) untersucht wie verschiedene Hochmoor-, Übergangsmoor- und Niedermoortorfe. Durch spezifische Biomarker wurde eine paläochemotaxonomische Beziehung zwischen rezentem Pflanzenmaterial und den abgelagerten Torfen geknüpft. Es wurden Pflanzen ausgewählt, die den Hauptbestandteil vor allem von Bruchwaldtorfen bilden. Die auf der Basis der Biomarkerverteilung entwickelten geochemischen Parameter ermöglichen eine paläochemotaxonomische Charakterisierung des organischen Materials von Torfen auch dann, wenn herkömmliche Methoden der Botanik versagen, z.B. bei schlechter Erhaltung des organischen Materials oder geringen organischen Kohlenstoffgehalten. Die Parameter wurden mittels Ähnlichkeitsanalyse (Bray-Curtis) und darauf aufbauender Clusteranalyse und Mehrdimensionaler Skalierung statistisch abgesichert.

Die beiden entwickelten Parameter *n*-Alkan-Torfvegetationsbewertungsindikator (*n*-Alkane Peat Vegetation Evaluation Indicator, nAPVEI) und Schilftorfindikator (*Phragmites*-Peat Indicator, PPI) beruhen auf Verhältniswerten von *n*-Alkangehalten.

• Die Grundlage des nAPVEI bilden die drei in der Regel in höheren Landpflanzen dominierenden *n*-Alkane (das C<sub>27</sub>-, das C<sub>29</sub>- und das C<sub>31</sub>-*n*-Alkan). Er wird durch das prozentuale Verhältnis des C<sub>31</sub>-*n*-Alkangehalts zur Summe der C<sub>27</sub>-, C<sub>29</sub>- und C<sub>31</sub>-*n*-Alkangehalte gebildet. Ein hoher nAPVEI-Wert (>60%), d.h. ein relativ hoher C<sub>31</sub>-*n*-Alkangehalt, indiziert Hochmoortorf, wogegen ein niedriger nAPVEI-Wert (<40%), d.h. ein relativ hoher C<sub>27</sub>- und/oder C<sub>29</sub>-*n*-Alkangehalt, Niedermoortorf anzeigt. Das C<sub>27</sub>- und das C<sub>29</sub>-*n*-Alkan werden z.B. durch die Blattwachse des Laubes von Bäumen eingetragen, die im Niedermoort wachsen. Übergangsmoortorfe bzw. Mischungen aus Hochmoor- und Niedermoortorfen können nicht unterschieden werden und haben einen mittleren nAPVEI-Wert (um 50%).

• Schilftorfe werden durch einen markant erhöhten  $C_{24}$ -*n*-Alkangehalt charakterisiert. Der PPI basiert auf dem prozentualen Verhältnis des Tetracosangehalts zur Summe der *n*-Alkangehalte mit 21 bis 35 Kohlenstoffatomen. Ein erhöhter PPI-Wert (>5%) zeigt ein vorherrschendes Schilfvorkommen im Torfmaterial an, und ein hoher PPI-Wert (>12%) weist auf einen reinen Schilftorf hin.

Die beiden neu entwickelten Parameter Bruchwaldtorfindikator (Wood Peat Indicator, WPI) und Hochmoortorfindikator (Bog Peat Indicator, BPI) beruhen auf Verhältniswerten von pentacyclischen Triterpenoidketon- und Triterpenoidalkoholgehalten.

• Der WPI basiert auf dem Vorkommen von Lupan- und Glutanderivaten vor allem im Rindenmaterial der Moorbirke (*Betula pubescens*) und der Schwarzerle (*Alnus glutinosa*) und damit in holzreichen Torfen. Er ermöglicht den Holzanteil in einer Probe qualitativ nachzuweisen. Der WPI wird durch das prozentuale Verhältnis der Summe der Triterpenoidgehalte von Lupenon, Lupanon, Glutinon, Lupeol, Lupanol, Betulin und einem unbekannten Triterpenoidalkohol zum Gesamtgehalt der quantifizierten Triterpenoide gebildet. Ein hoher WPI-Wert (>75%) deutet auf Bruchwaldtorfanteile hin, wenn gleichzeitig die Triterpenoidgehalte hoch sind (>1000 µg/g C<sub>org</sub>).

• Der BPI beruht auf dem Vorkommen von bestimmten Triterpenoiden vor allem in Hochmoortorfen und ermöglicht eine Identifizierung von Hochmoorelementen im organischen Material. Er wird durch das prozentuale Verhältnis der Triterpenoidgehalte von *epi*-Taraxerol, Friedelin und vier unbekannten Triterpenoidketonen bzw. -alkoholen zur Gesamtsumme der quantifizierten Triterpenoide gebildet. Ein hoher BPI-Wert (>40%) weist auf einen hochmoorartigen Übergangsmoortorf oder einen Hochmoortorf hin.

Die alleinige Anwendung der beiden Triterpenoidparameter führt allerdings bei der Charakterisierung von Schilf- und Seggentorfen durch deren sehr geringe Triterpenoidgehalte zu nicht auswertbaren Ergebnissen, weswegen die Ergebnisse der *n*-Alkanparameter nAPVEI und PPI mit einbezogen werden müssen.

Insgesamt konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass durch den kombinierten Einsatz sowohl der *n*-Alkanparameter nAPVEI und PPI als auch der Triterpenoidparameter WPI und BPI die Herkunft des Pflanzenmaterials in Torfen eindeutig charakterisiert wird.

# ABSTRACT

In this thesis organic-geochemical parameters were developed to characterise Holocene peats of NW Germany in a palaeochemotaxonomical way. Recent plant material as well as different raised bog peats, transition bog peats and fen peats were selected for biomarker investigation. Recent plant material was linked palaeochemotaxonomically to deposited peats by means of selected biomarkers: *n*-alkanes and neutral pentacyclic triterpenoids. The investigated plants were chosen according to their occurrence as main constituents of wood peats. Based on the distribution of selected biomarkers a paleochemotaxonomical parameters are applicable, even when common methods of botany failed to classify organic matter of peats, e.g. due to poor preservation of plant remains or a low content of organic matter. The parameters were validated with statistical methods (cluster analyses and multi-dimensional scaling based on the similarity-coefficient of Bray-Curtis).

The newly established *n*-Alkane Peat Vegetation Evaluation Indicator (nAPVEI) and the *Phragmites*-Peat Indicator (PPI) are both based on ratios of contents of *n*-alkanes.

• The principle compounds used for the nAPVEI are three *n*-alkanes, which dominate the *n*-alkane distributions of leaf waxes of higher land plants ( $C_{27}$ ,  $C_{29}$  and  $C_{31}$  *n*-alkane). The nAPVEI is expressed as the ratio of the  $C_{31}$  *n*-alkane to the sum of  $C_{27}$ ,  $C_{29}$  and  $C_{31}$  *n*-alkanes. A high nAPVEI value (>60%), corresponding to a relatively high content of the  $C_{31}$ -*n*-alkane, points to raised bog peat, whereas a low nAPVEI value (<40%), corresponding to a relatively high content of the  $C_{27}$  and/or the  $C_{29}$  *n*-alkane, indicates fen peat.  $C_{27}$  and/or  $C_{29}$  *n*-alkane are constituents of leaf waxes of deciduous trees growing in fen. Transition bog peats and mixtures of raised bog and fen peats are not distinguishable based on their intermediate nAPVEI-value (ca. 50%).

• Reed peats are characterised by a remarkably high content of the  $C_{24}$  *n*-alkane. The PPI is the percental ratio of *n*-tetracosane divided by the sum of the *n*-alkanes with carbon numbers from 21 to 35. An increased PPI value (>5%) points to a dominance of reed and a high PPI value (>12%) indicates pure reed peat.

The newly established Wood Peat Indicator (WPI) and Bog Peat Indicator (BPI) are both based on ratios of contents of pentacyclic triterpenoid ketones and alcohols. • The WPI is based on the presence of lupane and glutane derivatives which occur mainly in bark material of downy birch (*Betula pubesens*) and common alder (*Alnus glutinosa*). Hence, these derivatives occur also in peats rich in remnants of wood. The WPI consists of the percental ratio of the sum of lupenone, lupanone, glutinone, lupeol, lupanol, betulin, and an unknown triterpenoid alcohol divided by the sum of all quantified triterpenoids. A high WPI value (>75%) points to remnants of wood peat in a sample, if the content of triterpenoids is high (>1000  $\mu$ g/g C<sub>org</sub>) at the same time.

• The BPI is based on the preferred occurrence of distinct triterpenoids in raised bog peats. The BPI is the percental ratio of the sum of *epi*-taraxerol, friedelin, and four unknown triterpenoid ketones and alcohols divided by the sum of all quantified triterpenoids. The BPI indicates bog peat elements in organic matter. A high BPI value (>40%) points to a transition bog peat with raised bog elements or a raised bog peat.

*Phragmites-* or *Carex-*peats cannot be identified by the triterpenoid parameters due to their extremely low contents of triterpenoids. The triterpenoid content would lead to an erroneous assignment due to an overestimation of minor triterpenoid-rich constituents of different origin. In these cases, the results of the *n*-alkane parameters have to be considered as well.

The results of this thesis show that the origin of plant material in peats are unambiguously assigned to distinct types of peat by a combined application of parameters based on *n*-alkanes (nAPVEI and PPI) and pentacyclic triterpenoids (WPI and BPI).

# INHALT

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG		1
1.1	EINLEITUNG	1
1.2	PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG	2
<u>2 GR</u>	RUNDLAGEN	4
2.1	ENTWICKLUNG DES NORDDEUTSCHEN KÜSTENRAUMS	4
2.2	KÜSTENSPEZIFISCHE ENTWICKLUNGEN VON TORFEN	6
2.3	ENTWICKLUNG DES JADEBUSENS	7
2.4	KLASSIFIZIERUNG VON TORFARTEN	8
2.4.1	NIEDERMOOR	9
2.4.2	ÜBERGANGSMOOR	10
2.4.3	Hochmoor	10
2.4.4	AUSTROCKNUNG DES HOCHMOORES	12
2.4.5	Moor- und Torftypen	12
2.5	(PALÄO-)CHEMOTAXONOMIE UND BIOMARKER	13
2.5.1	Vorkommen der Lipide in höheren Landflanzen	14
2.5.1.1	Blattwachse und ihre Zusammensetzung	14
2.5.1.2	Die Zellwandbestandteile Cutin, Suberin und Sporopollenin	15
2.5.1.3	Lipide als Speicherstoff	16
2.5.2	CHEMOTAXONOMISCHES POTENTIAL AUSGEWÄHLTER BIOMARKER	16
2.5.2.1	<i>n</i> -Alkane	16
	- Wachstumsbedingte Variabilität der n-Alkanverteilungsmuster von	
	Pflanzen	17
	- <i>n</i> -Alkane als Klimaindikator	18
	- <i>n</i> -Alkane als Vegetationsindikator	19
2.5.2.2	<i>n</i> -Alkan-2-one (Methylketone)	20
2.5.2.3	<i>n</i> -Fettsäuren	20
2.5.2.4	ω-Hydroxycarbonsäuren	20
2.5.2.5	Primäre <i>n</i> -Alkohole	20
2.5.2.6	Sekundäre <i>n</i> -Alkohole	21
2.5.2.7	Steroide	22
2.5.2.8	B Pentacyclische Triterpenoide	23

2.5.3	STABILE KOHLENSTOFFISOTOPE	24
2.5.4	DIAGENESE VON BIOMARKERN	25
2.6	STAND DER BISHERIGEN FORSCHUNG	25
<u>3 BC</u>	OHRLOKATION UND PROBENMATERIAL	27
3.1	BOHRLOKATION	27
3.2	PROBENMATERIAL	28
3.2.1	PFLANZENMATERIAL	28
3.2.2	KERNMATERIAL	29
3.2.3	LITHOLOGISCHE BESCHREIBUNG DES SCHWEIBURG-KERNS S1	30
3.2.4	KONVENTIONELLES <sup>14</sup> C-ALTER DES ORGANISCHEN MATERIALS	32
3.2.4.	1 Radiometrische Bestimmung	32
3.2.4.2	2 Massenspektrometrische Bestimmung	33
3.2.5	BOTANISCHE GROßRESTANALYSE	34
3.2.6	ZUSAMMENFASSENDE ÜBERSICHT ÜBER DEN KERN SCHWEIBURG	37
3.2.6.	l Organische Basalsequenz (qhOB)	37
3.2.6.2	2 Untere klastische Sequenz (qhKU)	37
3.2.6.	3 Aufspaltungssequenz, unterer schwimmender Torf (qhAH)	38
3.2.6.4	4 Aufspaltungssequenz der klastischen Schichten (qhAK)	38
3.2.6.	5 Aufspaltungsequenz, oberer schwimmender Torf (qhAH)	39
3.2.6.	6 Obere klastische Sequenz (qhKO)	39
3.2.6.	7 Klappkleilagen	39
<u>4 M</u>	ETHODEN	41
4.1	PROBENAUFARBEITUNG	41
4.1.1	PROBENVORBEREITUNG UND -LAGERUNG	42
4.1.2	BESTIMMUNG DER ELEMENTPARAMETER	42
4.1.3	PROBENAUSWAHL FÜR DIE WEITERGEHENDE AUFARBEITUNG	43
4.1.4	EXTRAKTION DES LÖSLICHEN ORGANISCHEN MATERIALS	44
4.1.4.	Alkalische Hydrolyse und Extraktion aus der wässrigen Phase	44
4.1.4.	2 Ultraschallextraktion	45
4.1.4.	Beschleunigte Lösemittelextraktion (ASE)	45
4.1.5	Interne Standardisierung der Gesamtextrakte	46
4.1.6	Abtrennung der in <i>n</i> -Hexan unlöslichen Komponenten	
	(Asphaltenfällung)	47

4.1.7	Säulenchromatographische Trennung des löslichen Bitumens	47
4.1.7.1	Chromatographische Trennung der aliphatischen und aromatischen	
	Kohlenwasserstoffe von den Heterokomponenten	47
4.1.7.2	Säulenchromatographische Abtrennung der freien Fettsäuren (KOH-	
	Säulentrennung)	48
4.1.7.3	Spezielle säulenchromatographische Gruppentrennung (Flashsäule)	49
4.2	VERGLEICH DER EXTRAKTIONSMETHODEN	52
4.2.1	EXTRAKTION KOHLENSTOFFREICHER PROBEN NACH HYDROLYSE UND DURCH E	DAS
	Ultraschallverfahren	52
4.2.2	EXTRAKTION KOHLENSTOFFÄRMERER PROBEN DURCH ASE UND ULTRASCHAL	L-
	VERFAHREN	53
4.3	GASCHROMATOGRAPHISCHE, GASCHROMATOGRAPHISCH/MASSENSPEKTRO-	
	METRISCHE UND GASCHROMATOGRAPHISCH/ISOTOPENMASSENSPEKTRO-	
	METRISCHE ANALYTIK	53
4.3.1	DERIVATSIERUNG DES PROBENMATERIALS	54
4.3.1.1	Trimethylsilylierung mittels MSTFA	54
4.3.2	GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYTIK	54
4.3.3	GASCHROMATOGRAPHISCH/MASSENSPEKTROMETRISCHE ANALYTIK	55
4.3.4	IDENTIFIZIERUNG VON VERBINDUNGEN	55
4.3.4.1	Homologe Reihen	55
4.3.4.2	Triterpenoidketone und -alkohole	55
4.3.5	QUANTITATIVE UND SEMIQUANTITATIVE AUSWERTUNG DER IDENTIFIZIERTEN	
	VERBINDUNGEN	60
4.3.5.1	Homologe Reihen	60
4.3.5.2	Triterpenoidketone und -alkohole	60
4.3.6	GASCHROMATOGRAPHISCH/ISOTOPENMASSENSPEKTROMETRISCHE ANALYTIK	60
4.4	STATISTISCHE METHODEN	63
4.4.1	Clusteranalyse	63
4.4.2	MEHRDIMENSIONALE SKALIERUNG (MDS)	63
4.5	VERWENDETE REAGENZIEN, LÖSEMITTEL UND GERÄTE	64
<u>5 ER</u>	GEBNISSE UND DISKUSSION	66
5.1	Elementgehalte des Kerns S1	66
5.2	<i>N</i> -ALKANE	68
5.2.1	Ausgewähltes torfbildendes Pflanzenmaterial	68
5.2.1.1	Laubbäume (Schwarzerle und Moorbirke)	69

5.2.1.2	Torfmoos	70
5.2.1.3	Moorbeere	70
5.2.1.4	Diagenetische Veränderung des Verteilungsmusters der n-Alkane	71
5.2.1.5	Verteilungsmuster mit Dominanz geradzahliger n-Alkane	71
5.2.2	ABGELEITETE N-ALKANPARAMETER	72
5.2.2.1	nAPVEI (n-Alkane Peat Vegetation Evaluation Indicator, n-Alkan-Torf-	
	vegetationsbewertungsindikator)	72
5.2.2.2	Phragmites-Peat Indicator (PPI)	72
5.2.3	DIE AN ORGANISCHEM MATERIAL REICHEN SCHICHTEN DES SCHWEIBURG-KERN	IS
	S1	74
5.2.3.1	<i>n</i> -Alkanparameter (nAPVEI, PPI, $C_{23}/C_{31}$ )	75
	- Basaltorf	76
	- Lagunäre Sequenz	76
	- Unterer schwimmender Torf	76
	- Oberer Torf	77
5.2.4	DIE WATTSEQUENZ UND DER UFERWALL DES SCHWEIBURG-KERNS S1	79
5.2.4.1	<i>n</i> -Alkanparameter (nAPVEI, PPI, $C_{23}/C_{31}$ )	79
	- Wattsequenz	79
	- Uferwall	80
5.2.4.2	Zusammenfassung der Ergebnisse für die n-Alkanparameter	81
5.2.5	STATISTISCHE BEWERTUNG DER N-ALKANVERTEILUNGSMUSTER	81
5.2.5.1	Clusteranalyse	82
5.2.5.2	MDS (Mehrdimensionale Skalierung)	85
5.2.5.3	Ergebnis der statistischen Auswertung	88
5.2.6	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DER N-ALKANUNTERSUCHUNGEN	88
5.3	PENTACYCLISCHE TRITERPENOIDKETONE UND -ALKOHOLE	90
5.3.1	AUSGESUCHTES TORFBILDENDES PFLANZENMATERIAL	90
5.3.1.1	Vorkommen der Triterpenoide in der Moorbirke und Schwarzerle	90
5.3.1.2	Vorkommen der Triterpenoide im Torfmoos und in der Moosbeere	93
5.3.1.3	Vorkommen der Triterpenoide in weiteren torfbildenden Pflanzen	93
5.3.1.4	Schlussfolgerungen für das chemotaxonomische Potential der in den Pflanze	n
	nachgewiesenen Triterpenoide	93
5.3.2	UNTERSCHEIDUNG VON TORFARTEN DURCH PENTACYCLISCHE TRITERPENOIDE	95
5.3.2.1	Schilf- und Seggentorfe (Hp und Hc)	95
5.3.2.2	Bruchwaldtorfe (Hl)	97
5.3.2.3	Hochmoortorfe (Hh)	99
5.3.2.4	Übergangsmoortorfe (Hu)	101

5.3.2.5	Unterscheidung des Vorkommens der pentacyclischen Triterpenoide in T	orfen
	Nordwestdeutschlands	102
5.3.3	ENTWICKLUNG VON TRITERPENOIDPARAMETERN	103
5.3.3.1	WPI (Wood Peat Indicator, Bruchwaldtorfindikator)	103
5.3.3.2	BPI (Bog Peat Indicator, Hochmoortorfindikator)	104
5.3.4	PENTACYCLISCHE TRITERPENOIDE IM SCHWEIBURG-KERN	106
5.3.4.1	Pentacyclische Triterpenoide und botanische Großrestanalyse	106
5.3.4.2	Schlussfolgerung aus dem Vorkommen pentacyclischer Triterpenoide in	
	verschiedenen Torfarten	110
5.3.5	ANWENDUNG DER TRITERPENOIDPARAMETER WPI UND BPI	110
5.3.5.1	Basaltorf, lagunäre Sequenz und unterer schwimmender Torf	110
5.3.5.2	Uferwall und Oberer Torf	111
5.3.5.3	Zusammenfassung der Anwendung der Triterpenoidparameter auf die Pro	oben
	des Schweiburg-Kerns	113
5.3.6	STATISTISCHE UNTERSUCHUNG DES VORKOMMENS DER PENTACYCLISCHEN	
	TRITERPENOIDE	114
5.3.6.1	Clusteranalyse	114
5.3.6.2	Mehrdimensionale Skalierung (MDS)	115
5.3.6.3	Zusammenfassung der statistischen Auswertung der pentacyclischen	
	Triterpenoide des Schweiburg-Kerns	116
5.3.7	ZUSAMMENFASSUNG DER TRITERPENOID-UNTERSUCHUNGEN	117
6 ZUSA	AMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	119
	- Entwicklung von paläochemotaxonomischen Parametern	119
	- Charakterisierung der Ablagerungen des Schweiburg-Kerns S1	120
<u>7 LITE</u>	RATUR	122

8 APPENDIX		<u> </u>
8.1	DATENSAMMLUNG	Ι
8.2	MASSENSPEKTRENSAMMLUNG	X
8.2.1	MASSENSPEKTREN AUSGEWÄHLTER UNBEKANNTER TRITERPENOIDE	Х
8.2.2	MASSENSPEKTREN IDENTIFIZIERTER TRITERPENOIDE	XI
8.3	ERGEBNISSE DER BOTANISCHEN GROßRESTANALYSE	XVI

8.4	MOORTYPEN, MOORVEGETATION UND TORFARTEN	XVII
8.5	Zeittafel	XXI
8.6	GLOSSAR	XXII
8.7	Deutsch – englische Übersetzungen	XXVII

# ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb.	2.1.1: Kurve des nacheiszeitlichen Meeresspiegelanstiegs für die südliche Nordsee (Altersan-
	gaben in Radiokarbonjahren)4
Abb.	2.1.2: Schematische Zusammenhänge zwischen Meeresspiegelbewegungen und dabei ent-
	stehenden Schichtenfolgen5
Abb.	2.2.1: Schematischer geologischer Schnitt von der Nordsee bis zum Geestrand mit den
	wichtigsten Sedimenteinheiten
Abb.	2.3.1: Landschaft und Küstenlinie um 1520 n.Chr. im Jaderaum
Abb.	2.4.1: Typisches Aufwachsen eines atlantischen Hochmoores
Abb.	2.5.1: n-Alkanverteilungsmuster des Herbstlaubs bzw. des Frühlingslaubs der Moor birke. 17
Abb.	2.5.2: <i>n</i> -Alkandreiecksdiagramm zur Differenzierung verschiedener Torfarten
Abb.	2.5.3: Struktur des am weitesten verbreiteten Phytosterols
Abb.	2.5.4: Vier Vertreter der am häufigsten vorkommenden Gruppen der pentacyclischen Triter-
	penoide
Abb.	2.5.5: Struktur von Bakeriohopantetrol
Abb.	3.1.1: (A) Satellitenbild des Jadebusens an der deutschen Nordseeküste mit der Proben-
	nahmelokation nahe Schweiburg. (B) Topographische Karte des Probengebiets bei Schwei-
	burg (Gemeinde Jade) mit Bohrlokation (BL)
Abb.	3.2.1: Stratigraphische Beschreibung des Kerns S1
Abb.	3.2.2: <sup>14</sup> C-Alter der Torfproben im Kern S1
Abb.	4.1.1: Vereinfachte Übersicht der Aufarbeitung
Abb.	4.1.2: Schema der beschleunigten Lösemittelextraktion
Abb.	4.1.3: Elutionsbereich der pentacyclischen Triterpenoide und der Sterole in rekonstruierten
	Ionenstrom(RIC)-Chromatogrammen der 3., 4. und 5. Flashfraktion der Probe Hn 1,8051
Abb.	4.2.1: Durchschnittliche relative Fraktionsausbeuten der unterschiedlichen Extraktionsme-
	thoden mit Standardabweichung: (A) kohlenstoffreiche Proben (C <sub>org</sub> >30%) und (B) kohlen-
	stoffärmere Proben (C <sub>org</sub> <10%)
Abb.	4.3.1: Massenspektren und Strukturen der pentacyclischen Triterpenoide (I) epi-Glutinol und
	Glutinol und (II) epi-Taraxerol und Taraxerol und (III) des tetracyclischen Triterpenoids
	Cycloartenol und eines Methylcycloartenol-Isomers
Abb.	5.1.1: Teufenprofile des organischen Kohlenstoff- und Gesamtschwefelgehalts des Kerns S1.66
Abb.	5.2.1: Verteilungsmuster der <i>n</i> -Alkane in Blättern der Schwarzerle
Abb.	5.2.2: Verteilungsmuster der <i>n</i> -Alkane in <i>Sphagnum palustre</i>
Abb.	5.2.3: Verteilungsmuster der <i>n</i> -Alkane in verschiedenen <i>Vaccinium</i> -Arten
Abb.	5.2.4: Verteilungsmuster der <i>n</i> -Alkane in Schilfrhizomen, Schilfblättern und zwei
	verschiedenen Schilftorfen mit Angabe des PPI-Werts73
Abb.	5.2.5: Verteilungsmuster der <i>n</i> -Alkane in verschiedenen Torfen des Schweiburg-Kerns S174

Abb.	5.2.6: Teufenverlauf des organischen Kohlenstoffgehalts, der <i>n</i> -Alkanparameter nAPVEI
	(n-Alkane Peat Vegetation Evaluation Indicator) und PPI (Phragmites-Peat Indicator) und
	des C23/C31 Verhältniswerts in den kohlenstoffreichen Schichten des Schweiburg-Kerns S1. 75
Abb.	5.2.7: repräsentative Verteilungsmuster der <i>n</i> -Alkane im Uferwall bzw. in der Wattsequenz.
Abb.	5.2.8: Teufenverlauf des organischen Kohlenstoffgehalts, des nAPVEI und des PPI im Schwei-
	burg-Kern S1
Abb.	5.2.9: Baumdiagramm der Clusteranalyse auf Basis der Bray-Curtis-Ähnlichkeit (S) von un-
	transformierten, standardisierten n-Alkangehalten der Kohlenstoffzahlen 21 bis 35
Abb.	5.2.10: Legende zu den Abb. 5.2.9 (Baumdiagramm) und 5.2.11 (MDS-Diagramm)
Abb.	5.2.11: Mehrdimensionales Skalierungsdiagramm, das auf der Bray-Curtis-Ähnlichkeits-
	matrix beruht
Abb.	5.2.12: Lage der Einzelproben i - iv im MDS-Diagramm
Abb.	5.3.1: Triterpenoidverteilungsmuster der untersuchten Pflanzenteile
Abb.	5.3.2: Verteilungsmuster der pentacyclischen Triterpenoide in Seggentorfen mit Schilfanteil
	(Hc 1,62 und Hc 1,66), einem Seggentorf und unterschiedlichen Schilftorfen
Abb.	5.3.3: Verteilungsmuster der Triterpenoide in einem Birken- und einem Erlenbruchtorf 97
Abb.	5.3.4: Verteilungsmuster der Triterpenoide in einem Torfmoos-Bruchtorf
Abb.	5.3.5: Verteilungsmuster der Triterpenoide in Hochmoortorfen
Abb.	5.3.6: Verteilungsmuster der Triterpenoide in zwei Übergangsmoortorfen
Abb.	5.3.7: Bruchtorfindikator WPI für verschiedene Torfe104
Abb.	5.3.8: Hochmoortorfindikator BPI für verschiedene Torfe105
Abb.	5.3.9: Verteilung der pentacyclischen Triterpenoidketone und -alkohole in sieben verschie-
	denen Torfproben des Schweiburg-Kerns107
Abb.	5.3.10: Teufenverlauf der Parameterwerte WPI, nAPVEI und BPI und des Gesamtgehalts der
	pentacyclischen Triterpenoidketone und -alkohole im oberen und unteren Teil des Kerns S1.
Abb.	5.3.11: Baumdiagramm der Clusteranalyse auf Basis der Bray-Curtis Ähnlichkeit (S) ange-
	wandt auf die Gehalte der quantifizierten pentacyclischen Triterpenoidketone und -alkohole
	der Proben des Kerns S1114
Abb.	5.3.12: Mehrdimensionales Skalierungs- (MDS) Diagramm, das auf der Bray-Curtis-Ähnlich-
	keitsmatrix beruht
Abb.	5.3.13: Mögliche Diagenesewege ausgewählter 3-Oxo-Lupanderivate unter Erhaltung des
	Grundgerüsts

# TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 2.5.1: Vorkommen der n-Alkane in Organismen	17
Tab. 2.5.2: δ <sup>13</sup> C-Werte für Pflanzen mit unterschiedlichem Kohlenstoffmetabolismus	
Tab. 3.2.1: Taxonomische Einordnung, Vorkommen und Art des untersuchten Pflanzenmat	erials.
Tab. 3.2.2: Lithologische Beschreibung des Kerns S1	
Tab. 3.2.3: Konventionelles <sup>14</sup> C-Alter und kalibriertes Zeitintervall der Torfproben	
Tab. 3.2.4: Übersicht über die Hauptkomponenten der Großrestanalysen	
Tab. 4.1.1: Untersuchte Kernabschnitte mit Probenbezeichnung.	
Tab. 4.1.2: Extraktionsbedingungen der ASE.	46
Tab. 4.1.3: Hauptelutionsbereich einzelner Verbindungsklassen bei der Flashsäulenchroma	ito-
graphie nach Fraktionen geordnet	
Tab. 4.3.1: Aufnahmebedingungen der GC/FID-Analyse.	
Tab. 4.3.2: Aufnahmebedingungen der GC/MS-Analyse.	
Tab. 4.3.3: Liste der identifizierten und einiger unbekannter Triterpenoide mit diagnostisch	en
Fragmenten.	
Tab. 4.3.4: Aufnahmebedingungen f ür die GC/irm-MS-Analyse.	61
Tab. 4.3.5: $\delta^{13}$ C-Werte der <i>n</i> -Alkane eines Schilftorfs (Vareler Tief, ICBM Nr. 345) und von	l
Schilfrhizomen bzwblättern	
Tab. 4.5.1: Verwendete Reagenzien und Lösemittel.	64
Tab. 4.5.2: Verwendete Geräte.	64
Tab. 5.1.1: Minimal-, Maximal- und Mittelwerte von $C_{org}$ -, $C_{anorg}$ - und $S_{ges}$ -Gehalten der ver	schie-
denen Schichten des Kerns S1	67
Tab. 5.3.1: Symbolschlüssel der quantifizierten Triterpenoidketone und –alkohole	
Tab. 5.3.2: Biomarker mit hohem chemotaxonomischem Potential.	94
Tab. 8.1.1 : Teufe, Teufenintervall, Sedimentart und visuelle Beschreibung, sowie $\mathrm{C}_{\mathrm{ges}}$ -, $\mathrm{C}_{\mathrm{ano}}$	rg",
$C_{org}$ -, und $S_{ges}$ -Gehalte der Proben des Schweiburg-Kerns S1	I
Tab. 8.1.2: n-Alkangehalte der untersuchten Pflanzen- bzw. Kernproben bei entsprechende	r
Extraktionsmethode	V
Tab. 8.1.3: Triterpenoidketongehalte der untersuchten Pflanzen- bzw. Kernproben bei ents	pre-
chender Extraktionsmethode	VII
Tab. 8.1.4: Symbolschlüssel der Triterpenoidketone	VII
Tab. 8.1.5: Triterpenoidalkoholgehalte der untersuchten Pflanzen- bzw. Kernproben bei en	tspre-
chender Extraktionsmethode	VIII
Tab. 8.1.6: Symbolschlüssel der Triterpenoidalkohole.	VIII
Tab. 8.1.7: Korrigierte Gehalte der Triterpenoidketone in den Kernproben der Bohrlokatio	nen
Aurich und Wangerland.	IX
Tab. 8.1.8: Korrigierte Gehalte der Triterpenoidalkohole in den Kernproben der Bohrlokat	ionen
Aurich und Wangerland.	IX

Tab. 8.3.1: Detaillierte Ergebnisse der quantitativen Großrestanalyse	XVI
Tab. 8.4.1: Ökologische Moortypen und ihre Kennzeichnung	XVII
Tab. 8.4.2: Farn- und Blütenpflanzen, von denen bestimmbare vegetative Res	ste oder Früchte und
Samen in mitteleuropäischen Torfen gefunden werden, als Hinweise au	f die Einordnung als
Hochmoor-, Übergangsmoor- oder Niedermoortorf	XVIII
Tab. 8.4.3: Moosarten, von denen bestimmbare Reste in mitteleuropäischen T	Γorfen – reichlicher
oder seltener – gefunden werden, als Hinweise auf die Einordnung als F	Iochmoor-, Über-
gangsmoor- oder Niedermoortorf	XIX
Tab. 8.4.4: F-Zeigerwert (Feuchtezahl).	XX
Tab. 8.4.5: Erläuterungen zu den Signaturen der Tab. 8.4.2 und Tab. 8.4.3	XX
Tab. 8.4.6: Mengenangaben der Großrestanalyse	XX
Tab. 8.5.1: Vegetationsgeschichtliche Gliederung des Holozäns mit <sup>14</sup> C-Altern	ı vor heute, Klima-
abschnitten, Pollenzonen und Angaben der Vegetation.	XXI

# ABKÜRZUNGEN

ACL	Average Chain Length (durchschnittliche Kettenlänge)
AD	Anno Domini
AMS	Accelerator Mass Spectrometry (Beschleuniger-Massenspektrometrie)
$ASE^{\mathbb{C}}$	Accelerated Solvent Extraction (beschleunigte Lösemittelextraktion)
BC	vor Christus (before Christ)
BPI	Bog Peat Indicator (Hochmoortorfindikator)
Canorg	Anorganischer Kohlenstoff
C <sub>ges</sub>	Gesamtkohlenstoff
C <sub>org</sub>	Organischer Kohlenstoff
cal.	calibrated (kalibriert)
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
FID	Flammenionisierungsdetektor
GC	Gaschromatographie
GRA	(botanische) Großrestanalyse
Hc	Seggentorf
Hh	Hochmoortorf
Hl	Bruchwaldtorf
Hn	Niedermoortorf
Нр	Schilftorf
Hrsg.	Herausgeber
Hu	Übergangsmoortorf
i.d.R.	in der Regel
ICBM	Institut für Chemie und Biologie des Meeres
ID	Innendurchmesser
ISTD	Interner Standard
KAS	Kaltaufgabesystem
korr.	korrigiert
konv.	konventionell
LUFA	Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt
µg/g	Mikrogramm pro Gramm
Mio.	millionen
MS	Massenspektrometrie
MTHW	mittleres Tidenhochwasser

nAPVEI	<i>n</i> -Alkane Peat Vegetation Evaluation Indicator ( <i>n</i> -Alkan- Torfvegetationsbewertungsindikator)
NLfB	Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung
NN	Normalnull
pers. Mitt.	persönliche Mitteilung
PPI	Phragmites-Peat Indicator (Schilftorfindikator)
RIC	rekonstruierter Ionenstrom (Reconstructed Ion Current)
$\mathbf{S}_{ges}$	Gesamtschwefel
TG	Trockengewicht
u	atomare Masseneinheit
WPI	Wood Peat Indicator (Bruchwaldtorfindikator)

## **1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG**

#### 1.1 EINLEITUNG

Die holozänen Sedimente des nordwestdeutschen Küstenraums sind nach der letzten Eiszeit sehr stark durch den Meeresspiegel geprägt worden, der in den letzten 9.000 Jahren um ca. 45 m angestiegen ist (Behre, 1993). Verursacht wurde der Meeresspiegelanstieg durch das Abschmelzen von Kontinentaleis aufgrund eines wärmer gewordenen Klimas (Streif, 1990).

Als Folge des durch den Meeresspiegelanstieg erhöhten Grundwasserstands bildeten sich in der heutigen Küstenregion der Deutschen Bucht weiträumig Moorlandschaften auf sandigem Untergrund. In weiter nachfolgenden, sog. transgressiven Phasen, in denen der Meeresspiegel schnell anstieg, überfrachtete das Meer die in den Mooren abgelagerten Torfschichten mit marinem klastischem Sediment. In sog. regressiven Phasen, bei dem der Meerespiegel sich nur sehr langsam erhöhte, stagnierte oder sogar zeitweise sank, bildeten die seewärts drängenden Moore z.T. mächtige Torflagen auf marinem Sediment (Streif, 1990) als indirekte Antwort auf kühlere Klimaperioden. Die transgressiven und regressiven Phasen wechselten im Holozän mehrmals.

Innerhalb der Torflagen können verschiedene Torfarten anhand ihrer Pflanzenreste unterschieden werden. Das Wachstum der Pflanzen war und ist in den wenigen auch heute noch wachsenden, d.h. Torf akkumulierenden Mooren von den jeweiligen hydrologischen und trophischen Verhältnissen im Moor abhängig. So wachsen im Niedermoor (minerotrophe) Pflanzen, die nährstoffreiches (Grund-)Wasser benötigen, wohingegen in einem aufwachsenden Hochmoor (ombrotrophe) Pflanzen leben, die nur durch nährstoffarmes Regenwasser genährt werden. Die Bildung eines Hochmoores, das aus einem Niedermoor aufwächst, stellt eine typische ungestörte Moorsukzession für den atlantischen Klimabereich dar. Die hydrologischen Verhältnisse (hier: Grundwasserstand) waren aber im norddeutschen Küstenbereich auch immer direkt mit dem Meeresspiegel verknüpft, weswegen es auch "rückläufige" Moorentwicklungen während trangressiver Phasen gab, die entweder nicht zur Hochmoorbildung oder sogar von der Hochmoor- zur Niedermoorbildung führten. Unterschiedliche Niedermoorbzw. Hochmoortorfarten spiegeln also unterschiedliche Grundwasserstände und damit unterschiedliche klimagesteuerte Meeresspiegelstände wider.

Um Torf einer Torfart zuordnen zu können, ist eine Charakterisierung der pflanzlichen Überreste, d.h. des organischen Materials, in einem Torf notwendig. Herkömmliche Methoden der Botanik, wie makrofossile oder palynologische Untersuchungen, sind von den sichtbaren Pflanzenresten bzw. äolisch eingetragenen Pollen (-resten) abhängig, die nur bedingt die vergesellschafteten Pflanzen repräsentieren, da sich das Pflanzenmaterial je nach Ablagerungsbedingung unterschiedlich schnell zersetzen bzw. von entfernter Stelle eingeweht werden kann (Grosse-Brauckmann, 1990).

Eine verlässlichere Methode könnte durch organisch-geochemische Analysen erreicht werden, wenn Biomarker, in diesem Fall die molekularen Reste der torfbildenden Pflanzen, eine paläochemotaxonomische Einordnung des Torfmaterials zulassen. Die Biomarkeranalytik kann dann die herkömmlichen Methoden komplementär erweitern bzw. das organische Material von Torfen oder Torfresten auch dann noch klassifizieren, wenn es sich den botanischen Analysen, entweder durch schlechte Erhaltung oder durch geringe organische Kohlenstoffgehalte, wie sie z.B. in Wattsedimenten vorkommen, entzieht.

Erodiertes Torfmaterial bildet einen bedeutenden Anteil am organischen Material gerade in tieferen Schichten der Wattsedimente (Rohjans, 2002). In diesen an organischem Kohlenstoff armen Sedimenten bleibt die Analyse der Biomarker oft der einzige Weg, Kenntnis über die Herkunft und Zusammensetzung des organischen Materials und damit eventueller Torfanteile im Sediment zu erhalten.

#### **1.2 PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG**

Das DFG-Schwerpunktprogramm "Wandel der Geo-Biosphäre während der letzten 15.000 Jahre - Kontinentale Sedimente als Ausdruck sich verändernder Umweltbedingungen" sollte die gespeicherten Informationen in holozänen Sedimentarchiven erschließen, um daraus Kenntnisse über sich ändernde Umweltverhältnisse zu gewinnen, die unter natürlichen und anthropogenen Einflüssen zustande kamen. Im Rahmen eines Teilprojekts des Schwerpunktprogramms sollte in dieser Arbeit organisches Material in Torfen komplementär zu palynologischen oder Makrofossiluntersuchungen pauschal und detailliert organisch-geochemisch charakterisiert werden, um Rückschlüsse auf die Art und Herkunft des organischen Materials ziehen zu können.

Aufbauend auf eigenen Vorarbeiten (Köller, 1998) ist das Ziel dieser Arbeit, die paläochemotaxonomisch relevanten Biomarker, d.h. die *n*-Alkane und die neutralen Triterpenoide (Triterpenoidketone und -alkohole), in torfbildenden Pflanzen und Torfen auf ihre Zusammensetzung zu untersuchen. Vergleichende botanische Großrestanalysen sollten das spezifische Vorkommen von Verbindungen der beiden Stoffklassen in den Torfen verifizieren. Auf der Grundlage der gefundenen molekularen Verbindungen sollten organisch-geochemische Parameter entwickelt werden, die eine Klassifizierung des untersuchten Torfmaterials zulassen bzw. Aussagen über andere, botanisch nicht ansprechbare Bestandteile in den Torfen ermöglichen. Die Klassifizierung sollte eine Unterscheidung von Nieder- und Hochmoortorf im allgemeinen und, wenn möglich, das Erkennen von Vegetationswechseln speziell im Niedermoor beinhalten.

Der Teufenverlauf der entwickelten Parameter sollte zeigen, ob die verschiedenen Vegetationswechsel in den Torflagen eines Kernprofils aus dem Gebiet von Sehestedt am Jadebusen, die durch trans- und regressive Phasen des Meeresspiegels verursacht wurden, hochaufgelöst nachvollzogen werden können. Das Kernprofil sollte neben einer Basalsequenz, dem frühesten organischen Ablagerungshorizont im Holozän, auch eine vollständige Moorentwicklung vom Nieder- zum Hochmoor enthalten. Dieser sog. Obere Torf repräsentiert die Verlandung des Urjadebusens. Zur Verifizierung sollten botanische Großrestanalysen am ausgesuchten Torfmaterial des Kerns herangezogen werden, um erneut die Aussagen, die durch die Parameter getroffen wurden, zu überprüfen.

Die Parameter der analytisch leicht zugänglichen n-Alkane sollten darüber hinaus eine erste Beurteilung der Herkunft der Torfanteile im organischen Material des C<sub>org</sub>armen Wattsediments einer offenen Wattenbucht treffen, das ebenfalls Bestandteil des Kernmaterials sein sollte.

Statistische Untersuchungen sollten nach den beiden Verbindungsklassen getrennt zeigen, wo sich die Grenzen der Einsetzbarkeit der entwickelten Parameter befinden und gegebenenfalls ihre Gültigkeit weiter modifizieren.

Derart entwickelte Parameter könnten für andere Ablagerungsräume, z.B. das offene Wattenmeer, Rückschlüsse über die Herkunft des Pflanzen- bzw. Torfmaterials im organischen Material des Sediments ermöglichen und damit Aussagen über die Entwicklung des norddeutschen Küstenraums zulassen.

### 2 GRUNDLAGEN

Im folgenden wird die Entwicklung des norddeutschen Küstenraums während des Holozäns und das Vorkommen von küstenspezifischen Sedimentschichten beschrieben. Desweiteren wird auf die Bildung und Klassifizierung von Torfarten eingegangen, die für den nordwestdeutschen Ablagerungsraum typisch sind. Anschließend wird auf das paläochemotaxonomische Potential von Biomarkern eingegangen, die in torfbildenden Pflanzen bzw. Torfen nachgewiesen wurden.

Fachbegriffe, die nicht im laufenden Text erläutert werden, sind im Glossar (Abschnitt 8.6 im Anhang) aufgeführt.

#### 2.1 ENTWICKLUNG DES NORDDEUTSCHEN KÜSTENRAUMS

Das Gebiet der heutigen Deutschen Bucht unterlag seit der letzten Eiszeit einer starken Wandlung. Haupttriebkraft dieser Küstenlinienverlagerung war vor allem der Anstieg des Meeresspiegels.

Der Wasserspiegel der Nordsee lag wahrscheinlich zum Höhepunkt der letzten Eiszeit im Pleistozän (Weichsel-Kaltzeit, 18.000 Jahre vor heute (J.v.h.)) um 110 bis

130 m unter dem heutigen Niveau. Die Küstenlinie verlief nördlich der Doggerbank (Streif, 1993). In der nachfolgenden Zeit stieg das Meer auf -45 m NN. Erst ab dem Jungholozän (um 8.600 J.v.h.) ist eine genauere Rekonstruktion der Veränderungen des Meeresspiegels im Bereich der deutschen Nordsee möglich. Es folgte eine rasche (Meeres-Transgressionsphase spiegelanstieg von -45 m auf -15 m NN in der Zeit von 8.600 bis 7.100 J.v.h.), in der die Nordsee



Abb. 2.1.1: Kurve des nacheiszeitlichen Meeresspiegelanstiegs für die südliche Nordsee (Altersangaben in Radiokarbonjahren (Behre, 1993).

die Küstenlinie um 250 bis 300 km nach Süden ins Landesinnere verschob und durch den steigenden Grundwasserspiegel eine Vernässungszone vor sich herwandern ließ, die das Moorwachstum stark begünstigte, dann aber das Land überflutete (morphologisch: "ertrinkende" Landschaft; Streif, 1990).

Das Wattenmeer, als Rückseitenwatt hinter vorgelagerten Inseln, entwickelte sich in der Zeit von 8.000 bis 7.000 J.v.h. Vollmarine Ablagerungsbedingungen wurden erst zum Ende des Zeitintervalls (7.000 J.v.h.) erreicht. Seit dem mittleren Holozän nahm

die Geschwindigkeit des Meeresspiegelanstiegs ab (Abb. 2.1.1; Behre, 1993), es gab immer wieder stagnierende Phasen, in denen die Küstenrandmoore mächtige Torfpakete ausbilden konnten, und regressive Phasen, in denen die Moore sogar vom Land in Richtung Meer auf marinen Sedimenten aufwuchsen (Abb. 2.1.2; Streif, 1990). Diese Vorgänge wurden etwa zur



Abb. 2.1.2: Schematische Zusammenhänge zwischen Meeresspiegelbewegungen und dabei entstehenden Schichtenfolgen (nach Streif, 1990).

gleichen Zeit von kurzen Kaltphasen begleitet. Ob Zusammenhänge zwischen den relativen Meeresspiegelschwankungen, d.h. den relativen Veränderungen zwischen Land und Meer, und den Temperaturänderungen bestehen, kann aufgrund der geringen Menge an Meeresspiegeldaten nicht sicher gesagt werden (Streif, 1990). Sowohl geologische als auch klimatische Faktoren können diese Schwankungen beeinflusst haben. Innerhalb der geologischen Faktoren känn ein Meeresspiegelanstieg von 1,2 cm/Jhdt. auf epirogenetische Bewegungen (Abwärts- und Aufwärtsbewegung der Erdkruste; das Nordseebecken ist seit Beginn des Algonikums vor ca. 1.000 Mio. Jahren um 19 km abgesunken) zurückgeführt werden. Etwa 1 - 5 cm/Jhdt. entfallen auf salztektonische Bewegungen (Aufdringen von Salz aus tieferen Schichten; Helgoland wird heute noch angehoben), und 0,6 - 1 cm/Jhdt werden durch die Deformation des Geoids verursacht (das Geoid ist die Schwereausgleichsfläche der Erde; bei Papua Neuguinea ist der Meeresspiegel +76 m "ausgebeult" und bei den Malediven –93 m "eingedellt"). Bruchtektonische Bewegungen klangen im Paläozän (vor ca. 55 Mio. Jahren) aus und sind deshalb irrelevant (Streif, 1990). 2,8 m bis 7,2 m relative Verschiebung durch

geologische Ereignisse in 10.000 Jahren sind, wenn die Bewegungen alle in dieselbe Richtung eintreten, klein verglichen mit der Gesamtentwicklung in demselben Zeitraum (ca. 100 m in 10.000 Jahren). Die genannten geologischen Faktoren treffen weder auf das Gebiet der heutigen Nordsee noch auf den betrachteten Zeitraum des Holozäns zu (Streif, 1990).

Als wichtigste klimatisch gesteuerte Komponente sind die eustatischen Meeresspiegelschwankungen zu nennen, die auf eine Änderung im Eis-/Wasserhaushalt der Erde zurückgehen. In einer Eiszeit wird Wasser als Schnee und Eis auf der südlichen Polkappe und den Kontinenten (z.B. skandinavischer und grönländischer Eisschild) festgelegt. Gleichzeitig kommt es durch so große Massenveränderungen zu isostatischen Ausgleichsbewegungen der Erdkruste und des äußeren Erdmantels, wobei zwischen eisisostatischen, sedimentisostatischen oder hydroisostatischen Bewegungen unterschieden wird. Es wird davon ausgegangen, daß vom gesamten Meeresspiegelanstieg im Spätglazial und Holozän 94 bis 96% auf eustatische und eisisostatische Prozesse zurückgeführt werden können (Streif, 1990).

#### 2.2 KÜSTENSPEZIFISCHE ENTWICKLUNGEN VON TORFEN

Die wichtigsten Sedimenteinheiten der nordwestdeutschen holozänen Küstenablagerungen werden folgendermassen beschrieben (Abb. 2.2.1).

Organische **Basal-**Als sequenz wird der Horizont bezeichnet, der durch Torfe, Mudden (Sedimente von Süßwasserseen) oder humusreiche Mineralböden gebildet wird, die vor der Transgression des Meeres auf pleis-Oberfläche tozäner entstanden sind und anschließend durch klas-Material marinen tisches Ursprungs überlagert wurden.



Abb. 2.2.1: Schematischer geologischer Schnitt von der Nordsee bis zum Geestrand mit den wichtigsten Sedimenteinheiten (Streif, 1991 bzw. NLfB, 2001).

Im Unterschied zum **Basalmoor**, welches durch Süßwasser gespeist und später durch marines klastisches Sediment überlagert wurde, bildet sich das **Basismoor** durch Brackwassereinfluss. Somit kann ein **Basaltorf** nur ein Mindestalter einer Überflutung angeben, während ein **Basistorf** sich durch und mit dem Meeresspiegelanstieg entwickelt hat (Lange & Menke, 1967; Streif, 1990).

Sogenannte **schwimmende Torfe** entstehen, wenn die Rate des Meeresspiegelanstiegs hinter der Rate des Moorwachstums zurückbleibt und die Marschrandmoore auf Sedimenten marinen Ursprungs vorwachsen können. Durch eine neuerliche Beschleunigung des Meeresspiegelanstiegs kehrt sich der Vorgang um, und klastische Sedimente marinen Ursprungs überdecken in transgressiver Überlagerung die Moorbildungen (s. Abb. 2.2.1; Behre & Streif, 1980; Streif, 1990).

Klappklei entsteht durch Aufspaltung von Torfen unter Einschub von mariner oder brackischer Suspensionsfracht bei Sturmfluten und ist durch Schichten tonig bis tonig-schluffigen Sediments, die in Torfe eingeschaltet sind, gekennzeichnet (Streif, 1990). Diese Schichten sind in Bohrprofilen leicht zu erkennen, da keine Durchwurzelung von der darüberliegenden (älteren) Vegetation stattgefunden hat und bei wiederholter Ablagerung klastischen Materials eine ungestörte Laminierung vorhanden sein sollte. Die Schichtdicken reichen von wenigen Millimetern (kaum sichtbar) bis zu einigen Dezimetern (Behre & Kučan, 1999). Die Ursache für das Aufschwimmen ist der Dichteunterschied des schwereren Salzwassers im Gegensatz zum leichteren Süßwasser, das den oberen Teil des Torfkörpers ausfüllt. Das Aufreißen des anstehenden Torfs bevorzugt an der Grenze Nieder-/Hochmoortorf wird vor allem durch das unterschiedliche spezifische Gewicht der beiden Torfarten begünstigt, wobei der Niedermoortorf zusätzlich durch eine stärkere senkrechte Durchwurzelung fester zusammengehalten wird (Behre & Kučan, 1999).

#### 2.3 ENTWICKLUNG DES JADEBUSENS

Die nachfolgenden Altersangaben sind konventionelle <sup>14</sup>C-Alter, d.h. nicht kalibriert. Eine Gliederung der Altersabschnitte des Holozäns zeigt Tab. 8.5.1 im Anhang.

Als die Nordsee mit ihren Ausläufern das Gebiet des heutigen Jadebusens erreichte, entwickelte sich ein Tidesystem, welches in wechselnder Größe über ca. 3.500 Jahre Bestand hatte und ab 3500 J.v.h. in einer Regressionsphase unter dem sog. "Oberen Torf" verlandete. Die ältesten Basaltorfe, die unter dem Jadebusen die pleistozänen Sande bedecken, zeigen ein Alter von ca. 8.200 J.v.h. (im Raum Wilhelmshaven). Im Zuge der ersten Calais-Transgression, um 7.800 J.v.h., bildete sich der "Urjadebusen", der in seiner Ausdehnung größer als der heutige Jadebusen war. Nach



Abb. 2.3.1: Landschaft und Küstenlinie um 1520 n.Chr. im Jaderaum (aus Behre, 1999).

Fein gestrichelte Linie: Heutige Küstenlinie; Punktiert: Geest (Pleistozäne Ablagerungen); Schraffiert: Moor; Weiß: Marsch; Punkte: Wurten aus der Römischen Kaiserzeit und dem Frühmittelalter; Die Pfeile zeigen Hauptentwässerungen an.

einer vollständigen Abdeckung der Fläche durch den Oberen Torf bildete sich die heutige Wattenbucht im 14. Jhdt. durch ein Sturmflutereignis. Letztendliche Ursache hierfür war die geschlossene Winterdeichlinie im 12. und 13. Jhdt., da hierdurch das Hinterland, vor allem die Torfe, austrockneten und absackten (Behre, 1999; s. Abb. 2.3.1).

Durch weitere Deichbaumaßnahmen erhielt der Jadebusen seine heutige Form und Größe (177 km<sup>2</sup>; Streif, 1990). Mit einem Tidenhub von ca. 3,80 m (Lassen & Siefert, 1991) bewegen sich heutzutage täglich während der Flutphase 450 Mio. m<sup>3</sup> Wasser in den Jadebusen und während der Ebbphase wieder hinaus (Streif, 1990). Diese Tidebewegung führt auch zu dem relativ schnellen Zerfall des zum geologischen Naturdenkmal erhobenen Sehestedter Außendeichmoores im Südosten. Die Besonderheit dieses Torfkörpers, der nicht mehr im Wachstum begriffen ist, ist sein Aufschwimmen (s.o.) bei extrem hohen Wasserständen wie z.B. Sturmfluten (Behre & Kučan, 1999).

### 2.4 KLASSIFIZIERUNG VON TORFARTEN

Als Torfe werden Humusauflagen mit einer Mächtigkeit über 30 cm und über 30% organischem Kohlenstoff (bezogen auf die Trockenmasse) bezeichnet. Hauptursache

der Ausbildung solcher organischer Schichten ist ein starkes Zurücktreten der Zersetzungsprozesse absterbenden Pflanzenmaterials durch Mikroorganismen. Diese eingeschränkte Zersetzung wird durch Sauerstoffmangel in stehenden bzw. leicht fließenden Gewässern hervorgerufen (Schachtschabel et al., 1998). Der Luftsauerstoffmangel geht nicht nur auf den Verzehr durch Mikroorganismen zurück, sondern wird auch auf rein chemischem Wege erzeugt: Nach Hesselmann (1910, aus Ellenberg, 1996) absorbierten abgeschlossene Humusproben und Torfe in luftgesättigtem Wasser den Sauerstoff im Vergleich zu unsterilisierten Proben kaum weniger stark, wenn sie vorher sterilisiert worden waren.

Die torfbildende Moorvegetation ist von den jeweiligen Umweltbedingungen (u.a. Klima, Wasser- und Nährstoffangebot) abhängig, so dass sich für einen bestimmten Raum (hier: nordwestdeutsche Küstenlandschaft) eine typische Flora und Fauna entwickelt (Kaule & Göttlich, 1990; Succow & Joosten, 2001).

Die folgende Klassifizierung beruht auf einer bodenkundlichen Aufteilung, die sich, nach Grosse-Brauckmann (1996), an der Ombrotrophie der Torfe und ihren pH-Werten orientiert. Sie stellt nur einen Ausschnitt aus einem breiten Spektrum verschiedener Torfarten dar (u.a. Succow & Joosten, 2001).

#### 2.4.1 NIEDERMOOR

Die Pflanzengesellschaft eines Niedermoores deckt ihren Wasser- und Nährstoffbedarf (minerotroph bzw. eutroph/mesotroph) aus dem Grund- und Oberflächenwasser. In Küstennähe besteht daher eine enge Beziehung zum Meeresspiegelstand, der den Grundwasserstand beeinflusst oder bei entsprechender Höhe (auf lange Sicht: Transgression) direkt auf das Gebiet einwirkt (und damit das Moorwachstum unterbindet). Der pH-Wert der Torfe von Niedermooren variiert von 4 bis 7,5, der Gehalt an Stickstoff zwischen 2,5 und 4,5% und der Schwefelgehalt zwischen 0,5 und 5%, bezogen auf wasserfreies Sediment (Naucke, 1990). Niedermoore zeichnen sich aufgrund der reichhaltigen Nährstoffe durch einen relativen Artenreichtum aus. Man unterscheidet nach der die Niedermoorvegetation dominierenden Pflanzengattung u.a. Schilftorfe (*Phragmites australis*), Seggentorfe (*Carex* sp.) und Bruchwaldtorfe - meist der Schwarzerle (*Alnus glutinosa*), untergeordnet der Birke (*Betula* sp.). Letztere zeigen gleichzeitig eine zunehmende Verlandung bzw. ein Trockenfallen an (Grosse-Brauckmann, 1990). Außer der Schwarzerle und einigen Weidenarten können sich andere Holzpflanzen auf Torf (bzw. Mineralböden) nur dann ansiedeln, wenn dieser

während der Vegetationsperiode zumindest in den oberen 10 bis 20 cm grundwasserfrei ist (Ellenberg, 1996).

# 2.4.2 ÜBERGANGSMOOR

Wenn durch zunehmende Verlandung der Wasserstand relativ sinkt, Nährstoffe schlechter zugänglich werden und bereits einige Hochmoorpflanzen neben der Niedermoorpflanzengesellschaft auftreten (z.B. die Moorbirke, *Betula pubescens*, oder das Pfeifengras, *Molinia caerula*, sowie bestimmte Seggenarten: z.B. die Igel- oder die Braunsegge, *Carex echinata* oder *C. nigra*), wird dieses als Übergangsmoor bezeichnet (Grosse-Brauckmann, 1990; 1996). Diese Bezeichnung und ihre Definition sind umstritten, da sie keine festen Grenzen besitzt, sondern einen Übergangszustand zwischen zwei voneinander klar abgegrenzten Bereichen (Hoch- und Niedermoor) darstellen (Tüxen, 1984).



**8000 J.v.h.**: Reiche Verlandungsvegetation und dichter Erlenbruchwald besiedeln als Keime des Hochmoores eine von Gletscherton abgedichtete, staunasse Senke.

**5000 J.v.h.**: Die Verlandung des Sees ist abgeschlossen und der Bruchwald weitgehend von Niedermoortorfen überdeckt. Hohe Niederschläge führen zur Bildung erster Hochmoorinseln über dem Niedermoortorf.

Heute: Die uhrglasförmige Aufwölbung des Hochmoores erstreckt sich über die gesamte Senke, nur ein schmaler Niedermoorgürtel grenzt das Hochmoor gegen seine Umgebung ab.

Abb. 2.4.1: Typisches Aufwachsen eines atlantischen Hochmoores (aus Gerken, 1983).

#### 2.4.3 HOCHMOOR

Ist das Moor dem Grundwasserspiegel entwachsen, kann die Vegetation eines aufgewachsenen Hochmoores den Wasser- und Nährstoffbedarf (ombrotroph bzw. oligotroph) nur durch Regen und absterbendes Planzenmaterial decken. Ein wachsendes (lebendes) Hochmoor hat eine positive Wasserbilanz, d.h. die Niederschlagsmenge ist größer als die Verdunstungsmenge an Wasser, die Niederschläge verteilen sich relativ gleichmäßig über das Jahr, und es bildet sich ein eigener Moorwasserstand (Hiller, 1997; Succow & Joosten, 2001). Es herrscht ein saures Milieu mit pH-Werten von 3 bis 5. Der Stickstoffgehalt übersteigt selten 1% und der Schwefelgehalt selten 0,1%, bezogen auf die Trockenmasse (Naucke, 1990). In Hochmoortorfen werden vor allem Torfmoose (Sphagnum sp.) angetroffen. Sie zeichnen sich durch eine sehr große Wasserspeicherkapazität aus und bilden durch ihr rasches Wachstum die Mooroberfläche, d.h. die für Hochmoore typische konvexe Uhrglasform (s. Abb. 2.4.1). In einem sog. Grüner Wollgras-Torfmoos-Rasen ist Wollgras (Scheiden-W. - Eriophorum vaginatum oder Schmalblatt-W. - Eriophorum angustifolium) neben dem Torfmoos ein weiterer Hauptbestandteil. Der übergeordnete Pflanzengesellschaftstyp wird Oxycocco-Sphagnetea bzw. Zwergstrauch-Torfmoosrasen genannt (Succow & Joosten, 2001) und bezieht die strauchbildenden Ericaceae wie Besenheide bzw. Heidekraut (Calluna vulgaris) oder Glockenheide (Erica tetralix) bzw. Echte Moorbeere (Vaccinium uliginosum) oder Gewöhnliche Moosbeere (V. oxycoccus) mit ein (Grosse-Brauckmann, 1996; Succow & Joosten, 2001). Die Ausdehnung der Hochmoore in der nordwestdeutschen Tiefebene muss zumindest aus heutiger Sicht einmal von unvorstellbarer Größe gewesen sein. Grisebach (1846, zitiert nach Ellenberg, 1996) schreibt: "An der hannoverisch-holländischen Grenze habe ich zwischen Hesepertwist und Ruetenbrock das pfadlose Moor von Bourtange überschreitend, einen Punct besucht, wo wie auf hohem Meere der ebene Horizont von einer runden Kreislinie umschlossen ward und kein Baum, kein Strauch, keine Hütte, kein Gegenstand von eines Kindes Höhe auf der scheinbar unendlichen Einöde sich abgrenzte. Auch die entlegenen Ansiedlungen, die, in Birkengehölzen verborgen, lange Zeit noch wie blaue Inseln in weiter Ferne erscheinen, sinken zuletzt unter diesen freien Horizont herab."

Innerhalb eines Hochmoores kann es auf kleiner Fläche zur Ausbildung von unterschiedlichen Moorstrukturen kommen, sog. **Bulten** und **Schlenken**. Aufgewölbte Bulte zeichnen sich durch einen zur Umgebung erhöhten Standort und eine eher trockenliebende Vegetation aus (Bulttorfmoose: *S. magellanicum* oder *S. rubellum*). Schlenken sind das niedermoorartige Gegenstück zu Bulten. Sie entsprechen Senken mit erhöhtem Vernässungsgrad (Schlenkentorfmoos: *S. cuspidatum*; Kaule & Göttlich, 1990).

#### 2.4.4 AUSTROCKNUNG DES HOCHMOORES

In Trockenphasen oder durch Entwässerung können sich auf einer Hochmoorfläche verstärkt Birken oder Gagelsträucher (*Myrica gale*) ansiedeln, die wiederum durch ihre große Transpirationsleistung das Moor weiter austrocknen. An der Oberfläche können oxidative Zersetzungsprozesse stattfinden, die zu einem mesotrophen Nährstoffangebot führen. Pflanzen, die in einem oligotrophen Hochmoor nicht vorkommen, wie z.B. das Pfeifengras (vgl. Übergangsmoor), halten Einzug (Hiller, 1997). Trockene Sommer und einhergehende Wasserspiegelabsenkungen überstehen Hochmoorsphagnen ohne Probleme, wenn sie sich in anschließenden regenreichen Zeiten regenerieren können. Eine geringes und dauerhaftes Absenken des mooreigenen Wasserspiegels führt allerdings zum Absterben der ursprünglichen Moorvegetation. Mit geringer werdendem Wasserstand wechselt die Vegetation vom Moorstadium über das Moorheidestadium zum Pfeifengras-Heidestadium und letztendlich zum reinen Heidestadium (Ellenberg, 1996).

#### 2.4.5 MOOR- UND TORFTYPEN

Die beschriebenen Moorarten und ihre Torfe dürfen nicht als Ablagerungsprodukte mit einer reinen Fazies gedeutet werden, sondern vielmehr als Torf mit dem Hauptanteil der jeweiligen Pflanzenart. Ebenso sind in Pflanzengattungen Arten enthalten, die einer anderen Torfart zuzuordnen sind. So gibt es z.B. Hochmoorsphagnen (*Sphagnum acutifolia*), Hoch- und Übergangsmoorsphagnen (*S. cuspidata*) und Übergangs- und Niedermoorsphagnen (*S. subsecunda*) (Menke & Schmeidl, 1984; Grosse-Brauckmann, 1996). So entstehen z.B. so umstrittene Bezeichnungen wie "hochmoorartiger Übergangsmoortorf".

Schnelle Niedermoortorf/Hochmoortorfwechsel in Marschrandzonen sind ein Indiz für kurzfristige Meeresspiegelabsenkungen und darauf bezogene Grund- bzw. Oberflächenwasserabsenkungen (Streif, 1990).

Die in dieser Arbeit angesprochenen Torfe spiegeln eine für den norddeutschen Küstenraum typische Moorvegetation wider und müssen nicht mit anderen in Mitteleuropa vorkommenden Pflanzengesellschaften übereinstimmen (Kaule & Göttlich, 1990; Ellenberg, 1996; Schachtschabel et al., 1998; Succow & Joosten, 2001). So gibt es z.B. auch oligotrophe Wachstumsbedingungen im weniger sauren Milieu, die aber nicht in nordwestdeutschen Küstenmooren angetroffen werden (Ellenberg, 1996).
Der Unterteilung in drei Torfgruppenarten nach Grosse-Brauckmann (1996) (s.a. Tab. 8.4.5) kann eine hydrologisch-genetisch orientierte von Succow (1988) bzw. Succow & Joosten (2001) entgegengestellt werden, bei der neben einem Hochmoortyp das Niedermoor in fünf verschiedene ökologische Moortypen untergliedert wird, wobei drei Zwischenmoortypen benannt werden (s.a. Tab. 8.4.1 im Anhang). Diese Unterscheidung wird allerdings, wie oben erwähnt, nicht allgemein anerkannt bzw. benutzt (Tüxen, 1984; Ellenberg, 1996). Um paläochemotaxonomische Aussagen, wie sie in dieser Arbeit getroffen werden sollen, zuzulassen, ist eine Dreiteilung der Torfarten nach Grosse-Brauckmann (1996) vollkommen ausreichend. Die Torfarten werden in den Tabellen dieser Arbeit, der bodenkundlichen Kartieranleitung entsprechend, wie folgt abgekürzt:

Hh - Hochmoortorf, Hu - Übergangsmoortorf und Hn - Niedermoortorf.

Spezielle Torfarten werden folgendermaßen gekennzeichnet:

**Hc** – *Carex*-Torf (Seggentorf); **Hl** – Bruchwaldtorf; **Hp** – *Phragmites*-Torf (Schilftorf).

# 2.5 (PALÄO-)CHEMOTAXONOMIE UND BIOMARKER

Chemotaxonomie ist die Taxonomie auf der Basis von chemischen Inhaltsstoffen der einzuordnenden Organismen. Paläochemotaxonomie ist die Chemotaxonomie in Anwendung auf ab- bzw. ausgestorbene Organismen.

Um eine (paläo-)chemotaxonomische Beziehung herstellen zu können, sind Moleküle (sog. **Biomarker**) erforderlich. Sie besitzen eine charakteristische Struktur und behalten diese nach ihrer Ablagerung und Diagenese weitestgehend bei. Außerdem müssen die Moleküle analytisch gut zugänglich sein. Dies trifft auf eine sehr große Zahl von Substanzen zu, die aus Sedimenten bekannt sind (und wahrscheinlich auf eine noch größere Zahl, die es noch zu entdecken gilt): aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe ohne, mit einer oder mit mehreren funktionellen Gruppen (langkettige Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren u.v.a.). Diejenigen Verbindungen, die in organischen Lösemitteln gut löslich sind, werden unter dem Oberbegriff Lipide zusammengefasst.

Neben Kohlenhydraten, Proteinen und Nukleinsäuren sind Lipide eine der großen Naturstoffklassen, die in jeder lebenden Zelle vorkommen (Amelingmeier, 1999). Sie haben unterschiedlichste Funktionen und werden von den Pflanzen biosynthetisch erzeugt. Lipide mit enzymatischen strukturbildenden und vor allem energiespeichernden Funktionen befinden sich in den Zellen der Pflanzen. Lipide werden aber auch in der Pflanzenhülle angetroffen. So produzieren höhere Landpflanzen zu ihrem Schutz (vor allem vor Austrocknung und Befall durch Mikroorganismen) auf allen Pflanzenteilen, die mit der Luft direkten Kontakt haben, **Epicuticular-** oder **Blattwachse** (Kolattukudy, 1976; Gülz, 1994; Riederer & Schreiber, 1995; Amelingmeier, 1999).

## 2.5.1 VORKOMMEN DER LIPIDE IN HÖHEREN LANDFLANZEN

#### 2.5.1.1 Blattwachse und ihre Zusammensetzung

Die Entwicklung der Wachsschutzschicht stellte nach Gülz (1994) eine notwendige Voraussetzung für die Evolution der Landpflanzen aus aquatischen Pflanzen dar. Durch die unterschiedliche Zusammensetzung der Blattwachse entstehen, unter dem Elektronenmikroskop sichtbar, unterschiedliche Wachskristallformen, die auch innerhalb derselben Pflanze variieren können. Während der weitergehenden Evolution der Landpflanzen auf den Kontinenten haben sich diskrete Wachszusammensetzungen entwickelt, die sich bei Gymnospermen und Angiospermen (Gülz, 1994) und mit einigen Ausnahmen auch zwischen C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Pflanzen (Bianchi, 1995) unterscheiden.

Blattwachse enthalten u.a. langkettige n-Alkane, n-Alkan-2-one, n-Alkohole und *n*-Fettsäuren in homologer Serie, vor allem unverzweigt, gesättigt bis mehrfach ungesättigt und mit Kohlenstoffzahlen in der Regel von C<sub>16</sub> bis C<sub>37</sub>. Dabei haben *n*-Alkane und n-Alkan-2-one gewöhnlich eine ungeradzahlige Bevorzugung, während die homologen Serien der anderen genannten Stoffgruppen eine geradzahlige Bevorzugung aufweisen (Eglinton & Hamilton, 1967; Bianchi, 1995). Der Grund liegt in der Biosynthese der genannten Stoffe: n-Fettsäuren werden aus C2-Einheiten mithilfe verschiedener Enzyme in einem Kondensations-Verlängerungs-Mechanismus aufgebaut, so dass eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen vorliegt. n-Alkohole werden durch Reduktion der *n*-Fettsäuren, bei der als Zwischenprodukte *n*-Aldehyde auftreten, *n*-Alkane durch Decarboxylierung der n-Fettsäuren gebildet (Kolattukudy et al., 1976; Bianchi, 1995; von Wettstein-Knowles, 1995). Umstritten ist die Bildung der n-Alkan-2-one und n-Aldehyde mit ungerader Kohlenstoffzahl, die Oxidationsprodukte der n-Alkane sein könnten (Kolattukudy et al., 1976; Bianchi, 1995). Einen weiteren Bestandteil der Blattwachse bilden homologe Reihen von bifunktionalisierten Verbindungen, z.B.  $\omega$ -Hydroxyfettsäuren, Dicarbonsäuren und  $\alpha$ , $\omega$ -Alkandiole (Gülz, 1994).

Zusätzlich zu den homologen Reihen kommen in den Blattwachsen zahlreiche andere Verbindungen vor, unter denen die zu den Terpenen gehörenden pentacyclischen Triterpenoide neben den Steroiden einen großen Anteil bilden können (Gülz, 1994). Die große Gruppe der Terpene besteht aus bisher etwa 8000 bekannten Verbindungen. Viele Pflanzen erzeugen flüchtige Terpene, um bestimmte Insekten zur Bestäubung anzulocken, andere dagegen um Fraßfeinde zu vertreiben. Neben diesen als Signalstoffe dienenden Verbindungen, spielen die Terpene auch als Wachstumsregulatoren der Pflanzen (Phytohormone) eine wesentliche Rolle (Breitmaier, 1999). Die Terpene folgen einem einheitlichem Bauprinzip: Sie bestehen aus Methylbutan-Einheiten, sog. Isopren-Einheiten,  $(C_5)_n$ , und werden daher auch Isoprenoide genannt (s.a. Isopren-Regel nach Ruzicka im Glossar 8.6). Sie kommen in der Natur als Kohlenwasserstoffe, als Alkohole und deren Glycoside, als Ether, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und Ester vor. Je nach Anzahl der Isopren-Untereinheiten unterscheidet man Hemi- (C<sub>5</sub>), Mono- (C<sub>10</sub>), Sesqui- (C<sub>15</sub>), Di- (C<sub>20</sub>), Sester- (C<sub>25</sub>), Tri- (C<sub>30</sub>) und Tetraterpene (C<sub>40</sub>) sowie Polyterpene (C<sub>5</sub>)<sub>n</sub> mit n >8. Als Beispiel für ein Diterpenoid sei Phytol (3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2(E)-en-1-ol) genannt, das den lipophilen Bestandteil des Chlorophylls darstellt und somit in allen Grünpflanzen vorkommt (Amelingmeier, 1999). Als wichtige Vertreter der Triterpene werden Steroide mit tetracyclischem Grundgerüst und vor allem pentacyclische Triterpenoide in der vorliegenden Arbeit näher besprochen (s. 2.5.2). Die Biosynthese der Triterpene verläuft durch Verknüpfung zweier Äquivalente des Farnesyldiphosphats zum Squalenepoxid, der Grundsubstanz aller Angiospermen-Triterpenoide. Aus den unterschiedlichen Faltungsmöglichkeiten des Squalenepoxids auf Enzymoberflächen lassen sich die verschiedenen polycyclischen Ringsysteme für die Triterpene ableiten. Dabei entstehen Triterpengerüste, die sich in Zahl und Art der Ringsysteme, Doppelbindungen, Stellung der Methylgruppen und Oxidationsgrad unterscheiden (Amelingmeier, 1999).

# 2.5.1.2 Die Zellwandbestandteile Cutin, Suberin und Sporopollenin

Neben den Wachsen liegt in der Epidermis **Cutin** vor, welches eine Versteifung der Zellwände bewirkt (ähnlich dem Verkorken durch **Suberin**). Cutin und Suberin sind hochpolymere Ester gesättigter und ungesättigter Fett- und Oxyfettsäuren. Cutin enthält im Gegensatz zu Suberin nur sehr geringe Mengen an ungesättigten Fettsäuren (von Denffer et al., 1978). Cutinsäuren, vornehmlich  $\omega$ -Hydroxyfettsäuren mit einer zweiten Hydroxyl- oder einer Epoxygruppe, werden biosynthetisch aus *n*-Fettsäuren durch

ω-Hydroxylierung und weitere Hydroxylierung oder Epoxydierung gebildet (Kolattukudy et al., 1976). Ein weiteres, mit Cutin verwandtes Polymer ist **Sporopollenin**, ein spezifischer Wandstoff von Pilzsporen und Pollenkörpern, der gegen Verseifung (auch mit starken Säuren) und Verwesung so resistent ist, dass sich die Wände der mit Sporopollenin imprägnierten Zellen (Sporodermen) in Torfablagerungen durch Jahrmillionen unverändert erhalten haben (von Denffer et al., 1978). Sporopollenin entsteht wahrscheinlich aus oxidativer Polymerisierung von Carotinoiden und wird als Polyterpen (s.o.) angesehen (Amelingmeier, 1999).

# 2.5.1.3 Lipide als Speicherstoff

Lipide sind eine sehr effiziente Form, Energie zu speichern und treten im Pflanzenreich vor allem in Samen in Form von Ölen auf. Pflanzenöle bestehen fast ausschließlich aus Triglyceriden, also Estern des Alkohols Glycerin mit drei Molekülen Fettsäuren.

# 2.5.2 CHEMOTAXONOMISCHES POTENTIAL AUSGEWÄHLTER BIOMARKER

Für den Zweck der chemotaxonomischen Zuordnung stehen verschiedene Verbindungsklassen zur Verfügung.

# 2.5.2.1 *n*-Alkane

Eglinton et al. (1962) stellten schon früh fest, dass Verteilungsmuster von *n*-Alkanen einen Hinweis auf die Abstammung dieser Verbindungsklasse von bestimmten Pflanzen liefern können. Es gibt zahlreiche Untersuchungen, die versucht haben, dieses chemotaxonomische Potential weiter zu verfolgen (u.a. Castillo et al., 1967; Sever, 1972; Corrigan et al., 1973; Cranwell, 1973; Cardoso et al., 1983; Collister et al., 1994; Hietala et al., 1997; Ficken et al., 1998, Martins et al., 1999; Baas et al., 2000). Das Auftreten von langkettigen *n*-Alkanen ist nicht auf höhere Pflanzen beschränkt, jedoch sind mit entsprechender Kenntnis die Verteilungen leicht zu unterscheiden bzw. zu interpretieren (u.a. Poynter, 1989), z.B. an der deutlichen Dominanz der ungeradzahligen Verbindungen. Eine Übersicht über das Vorkommen von *n*-Alkanen in Organismen gibt Tab. 2.5.1.

Natürliche Schwankungen von Verteilungsmustern der *n*-Alkane in höheren Pflanzen können charakteristische Gemeinsamkeiten gleicher Pflanzenarten verdecken.

Organismus	Dominante Kohlenstoffzahl	Ungeradzahlige Bevorzugung	Kohlenstoffzahl bereich	Verteilung
Phototrophe Bakterien	C <sub>17</sub> , C <sub>26</sub>	niedrig	14-29	bimodal
Nicht-phototrophe	C <sub>17</sub> , C <sub>25</sub>	niedrig	15-29	bimodal
Bakterien				
Pilze	C <sub>29</sub>		25-29	unimodal
Braunalgen	C <sub>15</sub>	niedrig	13-26	unimodal
Zooplankton	C <sub>18</sub> , C <sub>24</sub>	niedrig	18-34	uni- oder
			20-28	bimodal
Höhere Pflanzen	C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> , C <sub>31</sub>	hoch	20-37	unimodal

Tab. 2.5.1: Vorkommen der *n*-Alkane in Organismen (Poynter, 1989).

- Wachstumsbedingte Variabilität der n-Alkanverteilungsmuster von Pflanzen

Unterschiede in den *n*-Alkanverteilungsmustern derselben Pflanzenart können vor allem auf das unterschiedliche Alter des sich in der Vegetationsperiode befindlichen Pflanzenmaterials zurückgeführt werden. Ergebnisse von Gülz & Boor (1992) zeigen ein mit

dem Wachstumsstadium (und entsprechender Jahreszeit) variierendes Verteilungsmuster der *n*-Alkane für die Blätter der Stieleiche: Im April liegt das Maximum beim  $C_{29}$ -Alkan (knapp über  $C_{27}$  und  $C_{25}$ ), im Mai wechselt es zum  $C_{25}$ -Alkan (über  $C_{27}$  und  $C_{29}$ ) und im August herrscht dann das  $C_{27}$ -Alkan vor (etwas deutlicher vor  $C_{25}$  und  $C_{29}$ ). Behrens (1996) fand ebenso deutlich höhere Anteile der kürzeren Homologen *n*- $C_{23}H_{48}$  und *n*- $C_{25}H_{52}$  in frischen Blättern der Moorbirke, die im Frühling gesammelt wurden (Abb. 2.5.1).

Aus der Variation der Verteilungsmuster in den verschiedenen Wachstumsstadien ist klar ersichtlich, dass ein Vergleich der *n*-Alkanverteilungsmuster von Blattmaterial mit Sedimenten nur dann sinnvoll ist, wenn das Laub der Bäume schon abgeworfen wurde und





das zu untersuchende Pflanzenmaterial vom Boden stammt. Erst dieses reife Material enthält die Lipide, die von der Pflanze stammend in das Sediment eingetragen werden, und ermöglicht Rückschluss auf eine Sediment-Pflanze-Beziehung.

## - n-Alkane als Klimaindikator

a) Die durchschnittliche Kettenlänge (Averaige Chain Length, ACL) von bestimmten *n*-Alkanen kann durch Gleichung (1) nach Poynter (1989) bestimmt werden:

$$ACL_{27-31} = \frac{27 * [n - C_{27}H_{56}] + 29 * [n - C_{29}H_{60}] + 31 * [n - C_{31}H_{64}]}{[n - C_{27}H_{56}] + [n - C_{29}H_{60}] + [n - C_{31}H_{64}]}$$
(1)

Dieser Parameter wurde für marine Sedimente entwickelt und spiegelt die Herkunft des terrestrischen organischen Materials im Sediment wider, da Blattwachse höherer Landpflanzen von langkettigen n-Alkanen mit ungerader Kohlenstoffzahl im Bereich von C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub> und C<sub>31</sub> dominiert werden (Eglinton & Hamilton, 1967; Brassell et al., 1978). Ihm liegt die Annahme zugrunde, daß mit einer Veränderung der Vegetation eine Verschiebung der dominierenden Kohlenstoffzahl einhergeht, die z.B. klimatische Ursachen hat. Simoneit (1977) und Gagosian et al. (1987) beobachteten eine Korrelation zwischen der Kettenlänge der n-Alkane in Aerosolproben mit zunehmender Äquatornähe der Probenlokation. Mit abnehmender Entfernung des Probenstandorts vom Äquator und wärmer werdenden klimatischen Bedingungen war ein Ansteigen der Kettenlänge der n-Alkane zu verzeichnen.

Würden bestimmte Pflanzen *n*-Alkane bestimmten Kettenlängen bilden, weil sie sich an das Klima bzw. das saisonale Wetter anpassen, würde das bedeuten, das die gleiche Pflanzenart bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedliche Kettenlängen der *n*-Alkane bevorzugt bilden müsste. In Klima- bzw. Vegetationsperioden mit hoher Temperatur müssten längere Ketten gebildet werden als in Perioden kühlerer Temperatur. Diese Annahmen lassen sich durch Beobachtungen an höheren Landpflanzen bisher nicht bestätigen.

b) Das bei einigen Torfmoosarten (*Sphagnum recurvum*, *S. papillosum*, *S. palustre*; u.a. Nott et al., 2000) im Verteilungsmuster dominierende  $C_{23}$ -*n*-Alkan nutzten Nott et al. (2000), um in Teufenprofilen von ombrotrophen Hochmoortorfen klimatische Schwankungen sichtbar zu machen. Sie setzen den Gehalt des  $C_{23}$ -*n*-Alkans ins Verhältnis zum Gehalt des  $C_{31}$ -*n*-Alkans. Schwankungen des Verhältniswertes können zum einen die Abundanz der Torfmoose im Vergleich zu anderen höheren Landpflanzen und zum anderen den Wechsel von Torfmoosarten innerhalb von *Sphagnum*-dominierten Ablagerungen widerspiegeln (bei anderen *Sphagnum*-Arten dominiert das  $C_{31}$ -*n*-Alkan: *S. magellanicum*, *S. capillifolium*, *S. cuspidatum*; Nott et al.,

2000). Eine Veränderung von niedrigen zu hohen Verhältniswerten innerhalb einer *Sphagnum*-Sequenz interpretierten Nott et al. (2000) als einen Wechsel der n-C<sub>31</sub>H<sub>64</sub>- zu n-C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>-dominierten Torfmoosarten. Dieser Wechsel korreliert mit einem kühler werdenden Klima (Barber et al., 1994; Nott et al., 2000).

## - n-Alkane als Vegetationsindikator

a) Cranwell (1973) korrelierte einen Wechsel von  $C_{27}$ - bzw.  $C_{29}$ -dominierten *n*-Alkanverteilungsmustern zu  $C_{31}$ *n*-Alkan-dominierten Verteilungsmustern in Seesedimenten anhand von Pollendaten mit einem Wechsel der Vegetation, die den See umgibt. Baumvegetation bildet die kürzeren *n*-Alkane ( $C_{27}$ ,  $C_{29}$ ), wogegen (ombrotrophe) Moore die längerkettige homologe Verbindung bilden ( $C_{31}$ ) (Cranwell, 1973).



Abb. 2.5.2: *n*-Alkandreiecksdiagramm zur Differenzierung verschiedener Torfarten (Köller, 1998).

Eigene Vorarbeiten zeigten, dass mit Hilfe eines *n*-Alkandreiecksdiagramms, in dem jeweils der Relativanteil des C<sub>27</sub>-, C<sub>29</sub>- und C<sub>31</sub>-*n*-Alkans aufgetragen ist, eine generelle Unterscheidung von Niedermoor- und Hochmoorvegetation bzw. der aus ihnen bestehenden Torfe möglich ist. Innerhalb der Niedermoortorfe können vielfach Bruchwald- und Schilftorfe voneinander unterschieden werden (Abb. 2.5.2; Köller, 1998).

b) Eine markante Erhöhung des C<sub>24</sub>-n-Alkans zeigt das für Schilfrhizome charakteristische n-Alkanverteilungsmuster (Behrens, 1996; Freese, 2001), das ebenfalls in Schilftorfen wiedergefunden wurde (Köller, 1998; Wöstmann, 2000).

Entgegen der Behauptung von Collister et al. (1994), dass *n*-Alkanverteilungsmuster nicht zu einer grundlegenden Unterscheidung z.B. von Moos-, Farn- und Samenpflanzen oder der Differenzierung von C<sub>3</sub>-, C<sub>4</sub>- und CAM-Pflanzen dienen, können sich aus *n*-Alkanverteilungen pflanzenartenspezifische bzw. sogar pflanzenartenübergreifende Charakteristika ergeben, die paläochemotaxonomisch eingesetzt werden (z.B. Cranwell, 1973; Behrens, 1996; Köller, 1998; Nott et al., 2000).

# 2.5.2.2 *n*-Alkan-2-one (Methylketone)

Methylketone treten als Bestandteile der Blattwachse auf (Vioque et al., 1996) und kommen ebenfalls in Böden und Torfen vor (Morrison & Bick, 1966; Lehtonen & Ketola, 1990). Eigene Vorarbeiten (Köller, 1998) zeigten, dass eine Unterscheidung von Nieder- und Hochmoortorfen anhand des Verteilungsmusters möglich sein könnte. Ein Maximum beim C<sub>29</sub>-Methylketon trat bei Niedermoortorfen, ein Maximum beim C<sub>27</sub>-Methylketon bei Hochmoortorfen auf. Weitergehende Untersuchungen an verdrifteten Torfen (Wöstmann, 2000) widersprachen dieser Hypothese und zeigten keine Übereinstimmung hinsichtlich des Verteilungsmusters bzw. Maximums in Beziehung zum Pflanzenmaterial.

## 2.5.2.3 n-Fettsäuren

*n*-Fettsäuren wurden in torfbildenden Pflanzen und Torfen im Kohlenstoffzahlbereich von  $C_{14}$  bis  $C_{32}$  detektiert (Lehtonen & Ketola, 1993; Gramberg, 1995; Rautenberg, 1997; Ficken et al., 1998; Köller, 1998; Wöstmann, 2000). Das chemotaxonomische Potential für diese Verbindungsklasse wird als gering angesehen, da die Verteilungsmuster keine charakteristischen Merkmale aufweisen (Köller, 1998). Ein erhöhter Gehalt der  $C_{20}$ -*n*-Fettsäure könnte auf den Eintrag durch Schilfrhizome zurückgeführt werden (Wöstmann, 2000; Freese, 2001). Da diese Fettsäure aber auch in Torfen ohne Schilfeintrag in signifikanten Konzentrationen vorkommt (Köller, 1998), ist eine paläochemotaxonomische Verknüpfung zum Schilfrohr nicht eindeutig nachvollziehbar.

# 2.5.2.4 ω-Hydroxycarbonsäuren

Untersuchungen an torfbildenden Pflanzen und Torfen zeigten ein Vorkommen der Cutinsäuren mit Kettenlängen von  $C_{16}$  bis  $C_{28}$  in den unterschiedlichsten Proben ohne charakteristische Verteilungen, so dass den Verbindungen kein chemotaxonomisches Potential zur Unterscheidung verschiedener Torfarten zugrunde liegt (Lehtonen & Ketola, 1993; Köller, 1998, Wöstmann, 2000, Freese, 2001).

## 2.5.2.5 Primäre *n*-Alkohole

*n*-Alkohole kommen in torfbildenden Pflanzen und Torfen in homologer Reihe mit Kohlenstoffzahlen von  $C_{14}$  bis  $C_{32}$  vor (Lehtonen & Ketola, 1993; Gramberg, 1995; Rautenberg, 1997; Ficken et al., 1998; Köller, 1998; Wöstmann, 2000). Eine Dominanz des C<sub>22</sub> *n*-Alkohols wurde für verschiedene Pflanzen bzw. Pflanzenteile (Schilfrhizom, Birkenblätter; Behrens, 1996) und verschiedene Torfe (Hoch- und Niedermoortorfe; Köller, 1998) festgestellt. Langkettige *n*-Alkohole haben ein sehr geringes paläochemotaxonomisches Potential.

# 2.5.2.6 Sekundäre *n*-Alkohole

Der sekundäre Alkohol Nonacosan-10-ol ist nach Gülz (1994) eine Art evolutionärer Biomarker. Dieser Alkohol kommt in allen Blattwachsen der von Gülz (1994) beschriebenen Gymnospermenarten (2 *Pinus* sp., 3 *Picea* sp., 2 *Abies* sp., 1 *Juniperus* sp.) vor und ist ebenfalls im Blattwachs des *Gingko biloba* vorhanden. Letztere Pflanzenart gehört zu der Pflanzenklasse der *Ginkgoatae*, die etwa zur gleichen Zeit im Devon (Paläozoikum) vor ca. 360 Mio. Jahren auftrat wie die nacktsamenden Pflanzen, die Klasse der *Pinatae*. Angiospermen werden in die Klassen der *Monocotyledoneae* (Einkeimblättrige Bedecktsamer, *Magnoliatae*) bzw. *Dicotyledoneae* (Zweikeimblättrige Bedecktsamer, *Liliatae*) unterteilt und traten erst in der Kreide (Mesozoikum), vor ca. 100 Mio. Jahren auf (von Denffer et al., 1978; Gülz, 1994; Stanley, 1994). In den Blattwachsen aller von Gülz (1994) genannten Angiospermen (*Tilia* sp., *Liriodendron* sp., *Quercus* sp., *Castanea* sp., *Fagus* sp.) findet sich Nonacosan-19-ol nicht wieder.

Das Vorkommen von Gymnospermen in nordwestdeutschen Torfen beschränkt sich auf den Heide-Wachholder (*Juniper communis*), den Gagelstrauch (*Myrica gale*) und wenige Kiefernarten (*Pinus* sp.), die in Übergangs- bzw. Hochmooren zu finden sind (Grosse-Brauckmann, 1996). Untersuchungen an unterschiedlichen Torfen haben gezeigt, dass sekundäre Alkohole nur mit mittelständiger Hydroxylfunktion im Kohlenstoffzahlbereich von  $C_{23}$  bis  $C_{31}$  vor allem in Schilf- bzw. Seggentorfen vorkommen (Gramberg, 1995; Köller, 1998; Wöstmann, 2000). Eine Beziehung zu einem Eintrag von nacktsamenden Pflanzen oder zu anderen Eintragsquellen konnte nicht hergestellt werden (Köller, 1998; Wöstmann, 2000).

## 2.5.2.7 Steroide

Die zu den Triterpenoiden gehörenden Steroide kommen in allen Pflanzen vor, wo ihnen z.B. als Membranbestandteile (Goodwin & Mercer, 1972) oder Hormone





(Heftmann, 1975) große Bedeutung zugemessen wird. Sie variieren in der Zahl ihrer Kohlenstoffatome (für Landpflanzen in der Regel C<sub>27</sub>-C<sub>30</sub> mit einer starken Dominanz bei C<sub>29</sub>, den sog. Phytosterolen) und besitzen ein tetracyclisches Grundgerüst mit einer Seitenkette. Das in höheren Landpflanzen dominierende  $\beta$ -Sitosterol (24-Ethylcholest-5-en-3 $\beta$ -ol; Struktur s. Abb. 2.5.3) wird auch in Epicuticularwachsen angetroffen (Gülz, 1994). Die Mehrzahl der pflanzlichen tetracyclischen

Steroide leiten sich von Cycloartenol (9β,19-Cyclolanost-24-en-3β-ol) ab, welches aus Squalenepoxid entsteht und 30 Kohlenstoffatome besitzt (Amelingmeier, 1999; Vostrowsky, 2000).

Die in torfbildenden Pflanzen und Torfen detektierten Steroide zeigen keine charakteristische Verteilung:  $\beta$ -Sitosterol dominiert deutlich, z.T. zusammen mit dem gesättigten 24-Ethylcholestan-3 $\beta$ -ol, vor anderen Steroidalkoholen wie z.B. Cycloartenol, Campesterol (C<sub>28</sub>: 24-Methylcholest-5-en-3 $\beta$ -ol) oder Cholesterin (C<sub>27</sub>: Cholest-5-en-3 $\beta$ -ol) und ihren gesättigten Analoga. Als einziges Keton wurde in Torfen das zweifach ungesättigte 24-Ethyl-5 $\alpha$ (H)-cholesta-3,5-dien-7-on gefunden, allerdings konnte ebenfalls kein chemotaxonomischer Bezug festgestellt werden. Die relative Zusammensetzung der Steroide konnte keinen genaueren Hinweis auf einen spezifischen Eintrag von Pflanzenmaterial geben (Gramberg, 1995; Behrens, 1996; Rautenberg, 1997; Köller, 1998; Wöstmann, 2000; Freese, 2001).

## 2.5.2.8 Pentacyclische Triterpenoide

Die ebenfalls aus Squalenepoxid hervorgehenden, allerdings fast ausschließlich 30 Kohlenstoffatome zählenden, pentacyclischen Triterpenoide mit einer Sauerstofffunktion an C-3 werden vor allem

in Pflanzensäften (Harze und Milchsäfte), aber auch als Bestandteile von Cuticularwachsen überwiegend der höheren Pflanzen angetroffen (Karrer, 1976; Tulloch, 1976; Gülz, 1994; Bianchi, 1995; Amelingmeier, 1999). Die wichtigsten der zahlreichen Verbindungen lassen sich aufgrund ihres Kohlenstoffgrundgerüsts grob in vier Gruppen unterteilen: 1. Oleanan-, 2. Ursan-, 3. Lupan- und 4. Friedelan-derivate (Karrer, 1976; s.a. Abb. 2.5.4). In Blattwachsen liegen sie meistens als Triterpenoidalkohol, -keton, -aldehyd oder



Abb. 2.5.4: Vier Vertreter der am häufigsten vorkommenden Gruppen der pentacyclischen Triterpenoide. In Klammern ist die Anzahl der nach Breitmaier (1999) bekannten in Pflanzen vorkommenden Derivate gegeben.

-säure vor, wobei die Alkohole dann z.T. mit langkettigen Fettsäuren oder der Essigsäure verestert sind (Gülz, 1994; Bianchi, 1995). Desweiteren können sie in der Pflanze als Glykoside oder Saponine gebunden vorliegen (Karrer, 1976). In ihrer jeweiligen Form können pentacyclische Triterpenoide charakteristisch für bestimmte Pflanzenfamilien, -gattungen oder sogar -arten sein (Hegnauer, 1962; Karunen et al., 1983; Bianchi, 1995). Betulin (Lup-20(29)-en-3 $\beta$ ,28-diol) ist eine farblose Verbindung, die vor allem in Rinden der Birkengewächse (Gattung Betulaceae: Birkenarten, Betula sp., und Erlenarten, Alnus sp.) vorkommt (Hegnauer, 1962). B-Amyrin (Olean-12-en-3β-ol) ist ein weit verbreitet vorkommender Triterpenoidalkohol und hat z.B. als Acetat im Blattwachs der Silberlinde (Tilia tomentosa) einen Anteil von 49% bezogen auf die extrahierbaren Wachsbestandteile (Gülz, 1994). Das ebenfalls sehr weit verbreitete Keton Friedelin (Friedelan-3-on) wiederum ist z.B. Hauptbestandteil des Korks der Korkeiche (Quercus suber; Amelingmeier, 1999).

Gesondert betrachtet werden die pentacyclischen Triterpenoide des Hopan-Typs, da diese in erster Linie bakteriellen Ursprungs sind. Sie besitzen einen fünfgliedrigen E-Ring und, bei einer Kohlenstoffzahl über 30, eine Seitenkette an C-22. Sie werden



wegen ihrer Abstammung von Verbindungen wie Bakteriohopantetrol (Abb. 2.5.5), das die Fluidität in bakteriellen Zellmembranen kontrolliert, auch als Bakteriohopanoide bezeichnet (Ourisson et al., 1979). Hopanoide Verbindungen mit mehr als 30 Kohlenstoffatomen werden aus-

Abb. 2.5.5: Struktur von Bakeriohopantetrol.

schließlich von Bakterien synthetisiert und sind somit Biomarker, die eindeutig zugeordnet werden können (Ourisson et al., 1979).

Eigene Vorarbeiten haben gezeigt, dass gerade den pentacyclischen Triterpenoiden (ohne Hopan-Typ) ein sehr großes paläochemotaxonomisches Potential zugeschrieben werden kann (Köller, 1998). Relativ erhöhte Konzentrationen von Friedelin und einem unbekannten Triterterpenoidketon können als molekulare Indikatoren für eine hochmoorspezifische Vegetation herangezogen werden. Hohe Gehalte an Betulin werden vor allem in *Betulaceae*-dominierten Torfen gefunden und ermöglichen innerhalb der Nieder- bzw. Übergangsmoorvegetation eine paläochemotaxonomische Abgrenzung der Bruchwaldvegetation (Köller, 1998).

## 2.5.3 STABILE KOHLENSTOFFISOTOPE

Isotope sind Elemente mit gleicher Protonenzahl und unterschiedlicher Neutronenzahl und unterscheiden sich geringfügig hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften (Amelingmeier, 1999). In der Natur treten drei Isotope des Elements Kohlenstoff auf: <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C und <sup>14</sup>C. Zwei davon, <sup>12</sup>C und <sup>13</sup>C, sind stabil. Natürlich vorkommender Kohlenstoff besteht zu über 98% aus dem Isotop <sup>12</sup>C. Durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Isotope kommt es bei Phasenübergängen und beim Transport von  $CO_2$  in Zellen sowie bei chemischen Umwandlungsreaktionen vor allem bei der Photosynthese zur Isotopenfraktionierung. Ein Unterschied im Verhältniswert von <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C wird durch den  $\delta^{13}$ C-Wert ausgedrückt (s.a. Kap. 4.3.6).

Pflanzenmetabolismus und -umgebung beeinflussen die Abreicherung des <sup>13</sup>C-Isotops unterschiedlich, so dass für Pflanzen anhand ihres  $\delta^{13}$ C-Werts ein Biosyntheseweg erkannt werden kann (u.a. Bender, 1971; O'Leary, 1981).

Tab. 2.5.2:  $\delta^{13}$ C-Werte für Pflanzen mit unterschiedlichem Metabolismus (Schidlowski, 1987)

Metabolismus	<b>\delta</b> <sup>13</sup> C-Wert	typische Vertreter
C <sub>3</sub> (Calvin-Zyklus)	-23‰ bis -34‰	Zuckerrübe
C <sub>4</sub> (Hatch-Slack-Zyklus)	-6‰ bis -23‰	Mais, Zuckerrohr
CAM	-10‰ und -33‰	Sukkulenten

Unterschiede in den Kohlenstoffisotopenverhältniswerten verschiedener torfbildender Pflanzen und Pflanzenteile sind gering, da es sich i.d.R. um C<sub>3</sub>-Pflanzen handelt (Behrens, 1996). Eine Differenzierung der hier (im ICBM) untersuchten torfbildenden Pflanzen ist weder anhand der  $\delta^{13}$ C-Werte des organischen Gesamtkohlenstoffs noch einzelner Verbindungsklassen oder Verbindungen möglich (Behrens, 1996).

# 2.5.4 DIAGENESE VON BIOMARKERN

Das der Arbeit zugrundeliegende Probenmaterial hat ein Maximalalter von weniger als 10.000 Jahren. Es ist mit diagenetischen Umwandlungsprozessen zu rechnen, die auch einen Einfluss auf die genannten Biomarker und ihren Informationsgehalt haben können. Die Diagenese hängt ebenso stark von den Ablagerungsbedingungen wie von der Struktur der Biomarker ab. Um beides zusammenhängend darstellen zu können, werden die beobachteten diagenetischen Veränderungen des organischen Materials im Ergebnisteil erörtert.

## 2.6 STAND DER BISHERIGEN FORSCHUNG

Die im folgenden beschriebenen Vorarbeiten wurden im Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg) durchgeführt. Torfe bestehen aus vergleichsweise rezentem Material, so dass der Hauptinformationsgehalt ihres extrahierbaren organischen Materials auf molekularer Ebene in der polaren Heterokomponentenfraktion liegt. Um eine Beziehung zwischen den Torfen und den vegetationsbildenden Pflanzen zu knüpfen, wurde von Behrens (1996) frisches Pflanzenmaterial auf charakteristische Verteilungsmuster der Lipidkomponenten untersucht. Rautenberg (1997) verglich die vorhandenen Daten mit von ihm untersuchtem Probenmaterial aus einem Hochmoor (Aurich, Nordwestdeutschland). Eigene Vorarbeiten (Köller, 1998) an Basaltorfen unterschiedlicher Zusammensetzung haben gezeigt, dass eine chemotaxonomische Beziehung zwischen torfbildenden Pflanzen und dem abgelagerten Torfmaterial möglich ist. Im Wattenmeer gefundene Torfstücke, die entweder aus seeseitig oder im Landesinneren anstehenden Torfen stammen können, wurden von Wöstmann (2000) organisch-geochemisch charakterisiert und konnten chemotaxonomisch eingeordnet werden. Freese (2001) vermutete für das Schilfrohr eine standortabhängige Bildung eines Schilf-Biomarkers.

Bei den genannten Arbeiten haben sowohl die *n*-Alkane als auch die pentacyclischen Triterpenoide ein hohes paläochemotaxonomisches Potential gezeigt, so dass die Schaffung einer breiteren Datenbasis dieses Potential noch weiter untermauern kann.

Neuere organisch-geochemische Untersuchungen außerhalb des ICBM haben sich auf Hochmoorpflanzen bzw. -torfe konzentriert. Nott et al. (2000) untersuchten zahlreiche Pflanzenarten und einen Hochmoortorfabschnitt auf ihre *n*-Alkanzusammensetzung und fanden eine klimarelevante Beziehung, die durch einen *n*-Alkanverhältniswert sichtbar gemacht werden konnte. In weiteren Arbeiten (Baas et al., 2000; Xie et al., 2000) wurden ausschliesslich verschiedene *Sphagnum*-Arten und -Torfe charakterisiert, die in atlantischen Hochmooren vorkommen.

Niedermoorvegetation bzw. Niedermoortorfe wurden bisher wenig organischgeochemisch untersucht. Gerade ein Wechsel vom Niedermoor- zum Hochmoortorf in Sedimenten zeigt eine zumindest regional stark ausgeprägte Veränderung der Ablagerungsbedingungen, die auch durch das Klima beeinflusst worden sein kann.

# **3 BOHRLOKATION UND PROBENMATERIAL**

# 3.1 BOHRLOKATION

Wie in der Einführung und Zielsetzung erwähnt, sollte eine ungestörte Sequenz des gesamten Holozäns erbohrt werden, die Ablagerungen einer offenen Wattenbucht, insbesondere mit einem vollständigen Verlandungszyklus enthält, der in dem sog. Oberen Torf (s. 2.3) seinen Abschluss findet.

In Absprache mit Herrn Dr. Barckhausen (NLfB, Hannover), der an der gleichen Stelle vier Jahr zuvor einen Kern erbohrt hatte (Bohrarchivnummer GE 681), wurden im September 1998 nahe des Deiches des Jadebusens (Abb. 3.1.1 A) auf einer Wiese in Schweiburg (Gemeinde Jade, Landkreis Wesermarsch, Niedersachsen) mit Bohrgerät des NLfB zwei Bohrungen parallel niedergebracht. Die Entfernung zum landwärtigen Deichfuß betrug ca. 30 - 40 m, der Abstand zwischen den Bohrlöchern etwa 1 m, parallel zum Deich. Die Wiese wurde nordwestlich durch einen Entwässerungsgraben des Deiches und südöstlich durch die nach Norden parallel zum Deich geführte Bädertraße (die alte Deichlinie; Barckhausen/Streif, pers. Mitt., 1998) begrenzt (Abb. 3.1.1 B).



Abb. 3.1.1: (A) Satellitenbild des Jadebusens an der deutschen Nordseeküste mit der Probennahmelokation nahe Schweiburg. (Quelle: Nationalparkverwaltung für das Niedersächsische Wattenmeer; Original Landsat-TM-Daten, ESA, 1992). (B) Topographische Karte des Probengebiets bei Schweiburg (Gemeinde Jade) mit Bohrlokation (BL). Der Ausschnitt ist die Vergrößerung des roten Quadrats in A.

Das Bodenniveau jenseits dieser Straße, also landeinwärts, lag um ca. 1,00 – 1,50 m niedriger als das der Wiese. Wie eine vorherige Bohrung zeigte, hatte dort ein Abtragen/ Verbrauch des Oberen Torfs, wahrscheinlich durch langandauernde intensive landwirtschaftliche Nutzung (Streif, pers. Mitt., 1998), stattgefunden. Das Gebiet liegt am südöstlichen Jadebusen und wird auch heute noch vor allem landwirtschaftlich genutzt. Das Sehestedter Außendeichsmoor, ein geologisches Naturdenkmal, liegt auf der Seeseite desselben Deiches ca. 5 km weiter nördlich.

## **3.2 PROBENMATERIAL**

## 3.2.1 PFLANZENMATERIAL

Es wurden ausgewählte torfbildende Pflanzen aufgearbeitet, um mögliche charakteristische chemotaxonomische Merkmale der Pflanzen festzustellen und um zu überprüfen, ob diese Biomarker in den Torfen wiedergefunden werden können. Es handelt sich hierbei um Proben der beiden bruchwaldbildenden Baumarten Schwarzerle (*Alnus glutinosa*) und Moorbirke (*Betula pubescens*) sowie eines Torfmooses (*Sphagnum palustre*) und der Moorbeere (*Vaccinium uliginosum*). Während die Erle ausschließlich in niedermoorartigen Bruchwäldern, die Birke und das Torfmoos in Bruchwäldern allgemein und in Übergangsmooren anzutreffen sind, ist die Moorbeere sowohl in Übergangs- als auch in Hochmooren vertreten (Grosse-Brauckmann, 1996).

Taxonomie <sup>1)</sup>	Schwarzerle	Schwarzerle	Moorbirke	Moorbeere	Torfmoos
Abteilung	Spermatophyta	Spermatophyta	Spermatophyta	Spermatophyta	Bryophyta
_	(Samenpflanzen)	(Samenpflanzen)	(Samenpflanzen)	(Samenpflanzen)	(Moospflanzen)
Unterabteilung	Angiospermae	Angiospermae	Angiospermae	Angiospermae	
	(Bedecktsamer)	(Bedecktsamer)	(Bedecktsamer)	(Bedecktsamer)	
Ordnung	Fagales	Fagales	Fagales	Ericales	Sphagnales
	(buchenartige	(buchenartige	(buchenartige	(heideartige	
	Gewächse)	Gewächse)	Gewächse)	Gewächse)	
Familie	Betulaceae	Betulaceae	Betulaceae	Ericaceae	Sphagnaceae
	(Birkengewächse)	(Birkengewächse)	(Birkengewächse)	(Heidegewächse)	(Torfmoos-
					gewächse)
Gattung	Alnus (Erle)	Alnus (Erle)	Betula (Birke)	Vaccinium	Sphagnum
				(beerentragend)	(Torfmoos)
Art	A. glutinosa	A. glutinosa	B. pubescens	V. uliginosum	S. palustre
	(Schwarzerle)	(Schwarzerle)	(Moorbirke)	(Moorbeere)	
Vorkommen <sup>2)</sup>	Hn	Hn	Hu	Hh, Hu	Hu, Hn
Art des Proben-	braune Blätter	Rinde	Rinde	grüne Blätter	ganze Pflanze
materials					
Kurz-	Erl.Bl.	Erl.Ri.	Bir.Ri.	Mrb.Bl.	S.pal.
bezeichnung					

Tab. 3.2.1: Taxonomische Einordnung, Vorkommen und Art des untersuchten Pflanzenmaterials

<sup>1)</sup> von Denffer et al. (1978)

<sup>2)</sup> nach Grosse-Brauckmann (1996); s.a. Tab. 8.4.2 und Tab. 8.4.3

# - Schwarzerle (Alnus glutinosa)

Die Proben stammen aus einem Bruchwald nahe Wegeberg (Mönchengladbach, Nordrhein-Westfalen). Von der Pflanze wurde am Boden liegendes Material gesammelt: Rindenstücke und gelbe bis braune, im Zerfall befindliche Blätter. Dieses Pflanzenmaterial sollte dem organischen Material, das in den Torf gelangt, chemisch nahe stehen, da erste frühdiagenetische Reaktionen (z.B. Luftoxidation, erste mikrobielle Aufarbeitung) schon stattgefunden haben.

## - Moorbirke (*Betula pubescens*)

Von der Birke stand ein trocken gelagertes Stück eines Stammes zur Verfügung, dessen in Streifen ablösbare Rinde untersucht wurde.

# - Moor- oder Rauschbeere (Vaccinium uliginosum)

Das Pflanzenmaterial stammt aus Rostrup (Landkreis Oldenburg). Von der Moorbeere standen die grünen Blätter zur Verfügung.

#### - Torfmoos (Sphagnum palustre)

Das Material stammte ebenfalls aus Rostrup (Landkreis Oldenburg). Hierbei handelt es sich um die oberen ca. 7 - 10 cm der scheinbar endlos aufwachsenden Pflanze (s.a. 2.4). Am oberen Ende noch grün, wechselt die Farbe nach 3 - 5 cm in helles gelbgrün bis sehr helles gelbbraun.

Bei allen Pflanzenproben wurde darauf geachtet, sortenreine Pflanzenteile zur Aufarbeitung zu benutzen. Fremdkörper wurden aussortiert, und soweit möglich (z.B. bei der Birkenrinde) wurde das oberflächliche Material verworfen, um unkontaminiertes Pflanzenmaterial zu erhalten.

## 3.2.2 KERNMATERIAL

Nach einer Auftrennung der beiden Kerne (im Nachfolgenden S1 und S2 genannt, mit S für Schweiburg) in Längsrichtung wurden drei der vier Hälften auf verschiedene Arbeitsgruppen verteilt. Eine Hälfte des Kerns S1 diente als Archivhälfte zur Altersbestimmung und botanischen Großrestanalyse, die andere Hälfte stand für die vorliegende Arbeit zur Verfügung. Der Kern S2 wurde zu gleichen Teilen von Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Mikrobiogeochemie (Dr. Olaf Dellwig, ICBM, OL) und Mikrobiologie (Dr. Frank Watermann, ICBM-Meeresstation, WHV) für ihre Untersuchungen benutzt. Die lithologische Beschreibung wurde von Frau Dr. Petzelberger (Institut für historische Küstenforschung, Wilhelmshaven) an der Archivhälfte des Kerns bzw. von Herrn Dr. Barckhausen (NLfB, Hannover) später ergänzend am Kern S2 durchgeführt. Die Torfsequenzen wurden bei der lithologischen Beschreibung nicht differenziert angesprochen.

Es wurden an beiden Kernen hochauflösend Elementgehalte bestimmt (s. 4.1.1). An ausgewählten kohlenstoffreichen Schichten der Archivhälfte wurden Altersbestimmungen durchgeführt, wobei das <sup>14</sup>C-Alter erst radiometrisch (Labor von Dr. M. Geyh, NLfB, Hannover) und später, als Nachmessungen erforderlich wurden (s.u.), massenspektrometrisch (Dr. P.M. Grootes, Leibniz Labor für Altersbestimmung und Isotopenforschung, Christian-Albrechts-Universität Kiel) bestimmt wurde.

Ausgewähltes Material der Archivhälfte wurde zur botanischen Großrestanalyse (W. Bartels, bodenphysikalisches Labor der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFA), Oldenburg) bereit gestellt.

Die für die organisch-geochemischen Untersuchungen genutzte Kernhälfte des Kerns S1 wurde in visuell unterscheidbare Abschnitte (1 - 10 cm) unterteilt, wobei die Torfsequenzen i.d.R. in 2 cm und die Wattsequenz in 10 cm breite Abschnitte geteilt wurden. Insgesamt wurden 191 Einzelproben erhalten. Für einzelne Proben gilt die Bezeichnung:

Sedimentgenese und mittlere Probenteufe im Kern in Meter,

also z.B.: **Hn 1,80** (für die Niedermoortorfprobe bei 1,79 bis 1,81 m; s. Tab. 4.1.1).

#### 3.2.3 LITHOLOGISCHE BESCHREIBUNG DES SCHWEIBURG-KERNS S1

Der erbohrte Kern S1 erstreckt sich bis in 9,70 m Tiefe. Ab 8,31 m sind pleistozäne Ablagerungen zu finden. Der Kern umfasst somit das gesamte Holozän.

Eine Beschreibung der Ergebnisse der Großrestanalysen ausgewählter Torfproben ist in Abschnitt 3.2.5 aufgeführt. Ein zusammenfassender und literaturvergleichender Überblick ist in Abschnitt 3.2.6 gegeben.

Das Sediment aus dem Zeitalter des Pleistozäns ist durch Feinsand mit mäßigem Mittelsandanteil fluviatiler Herkunft charakterisiert. Die genaue Teufe der Grenze zwischen pleistozänem Sand und holozänem Basaltorf konnte nicht eindeutig bestimmt werden, da das eine Bohrkernstück das untere Ende des Basaltorfs enthielt. Das



Tab. 3.2.2:	Lithologische Beschreibung des Kerns S1 (Petzelberger, pers. Mitt., 1998;
	ergänzt durch Barckhausen, pers. Mitt., 1999 und Bartels, pers. Mitt. 2001).

Tiefe bis	Strati- graphie <sup>1)</sup>	Petrographie/ <b>Genese</b> / Petrographie / <b>Genese</b> /Farbe Farbe (Erklärung der Abkürzungen)			
0,30		//	Kernverlust (Flügelbohrer, verworfen)		
1,10	qhKO	T-U;fs1,e3,k / <b>gr</b> /hgrbn T-U;fs1,h3,kf / <b>gr</b> /dgrbn	Ton-Schluff; sehr gering feinsandig, mäßig eisenschüssig, sehr schwach kalkig / <b>Groden</b> /hellgraubraun Ton-Schluff; sehr gering feinsandig, mäßig humos, kalkfrei / <b>Groden</b> /dunkel-		
1,18		***	graubraun		
1 /1		Hh Hu	Hochmoortorf Übergengsmeerterf		
1,41		T;u3,pfh(lag),kf/ <b>Ukk</b> /gr	Ton; mäßig schluffig, lagenweise Pflan- zenhäcksel, kalkfrei / <b>Klappklei</b> /grau		
	qhAH	Hn	Niedermoortorf (Seggen und Schilf)		
2,14		Hn	Niedermoortorf (Bruchwald)		
2,17		T;u4,kf / <b>Ukk</b> /gr	Ton; stark schluffig, kalkfrei / <b>Klappklei</b> /grau		
2,23		Hu	Übergangsmoortorf		
2,70		U;t3,hzw,pfh,kf / <b>ufw</b> /bn=gr	Schluff; mäßig tonig, Holzwurzeln, Pflanzenhäcksel, kalkfrei / <b>Uferwall</b> /braun bis grau		
2,93		U;t3,hws2(una),pfh,k / <b>ufw</b> /bn=gr	Schluff; mäßig tonig, wenig senkrecht durchwurzelt (unten abnehmend), Pflanzenhäcksel, kalkig / <b>Uferwall</b> /braun bis grau		
3,34	qhAK	U;t2,hws1,fs(lag),k / <b>wa</b> /gr	Schluff; gering tonig, sehr wenig senk- recht durchwurzelt, lagenweise fein- sandig, kalkig / <b>Watt</b> /grau		
4,06		fS;hws1,mol,U(lag),k / <b>wa</b> /gr	Feinsand; sehr wenig senkrecht durch- wurzelt, Molluskenschill, lagenweise Schluff, kalkig / <b>Watt</b> /grau		
6,36		fS;mol,U(lag),k / <b>wa</b> /gr	Feinsand; Molluskenschill, lagenweise Schluff, kalkig / <b>Watt</b> /grau		
7,38		fS;mol2,mol(lag1), U(lag,unz), mS(lag),k / <b>wa</b> /gr /XE,tg	Feinsand; wenig Molluskenschill, lagen- weise Schluff (unten zunehmend), lagenweise Mittelsand, kalkig / <b>Watt</b> /grau /Erosionsmarken, trangressiv		
7 55	qhAH	Hu	Übergangsmoortorf Niedormeertorf		
7,81	qhKU	T;hpr4,kf / <b>la</b> /dgrbn	Ton; viele Schilfrhizome, kalkfrei /lagunär /dunkelgraubraun		
8,31	qhOB	Hn Hn	Niedermoortorf (Schilf) Niedermoortorf (Bruchwald?)		
9,70	qw	fS;ms3,hws(una),kf/f /bn /et	Feinsand; mäßig mittelsandig, senkrecht durchwurzelt (unten abnehmend), kalkfrei / <b>fluviatil</b> /braun /Endteufe		

<sup>1)</sup> Einteilung nach Barckhausen (1977):

qh - Quartär, Holozän,

KO – Obere klastische Schichten,

A - Aufspaltungssequenz, H - Organische Schichten, K - Klastische Schichten,

KU – Untere klastische Sequenz,

OB – Organische Basalsequenz,

qw-Quartär, Weichsel-Kaltzeit.

Abb. 3.2.1: Stratigraphische Beschreibung des Kerns **S1**.

Ergebnisse der botanische Großrestanalyse sind grau unterlegt (s.a. Tab. 3.2.4).

darauffolgende Kernstück brachte aber nur mäßig durchwurzelten pleistozänen Sand zu Tage. Es fehlt der Übergang des pleistozänen Sandes, der eine vermehrte Durchwurzelung zeigt und direkt unter dem Basaltorf liegt. Es ist also unklar, wie groß der Verlust des letzten (ältesten) Teils des Basaltorfs ist. Eine stratigraphische Darstellung bzw. eine Übersicht über die lithologische Ansprache des Kerns S1 mit Teufenangaben ist in Abb. 3.2.1 bzw. Tab. 3.2.2 gegeben. Die Ergebnisse einer nachträglichen Betrachtung des organischen Materials der Torfsequenzen durch Herrn Bartels (LUFA, Oldenburg) sind ebenfalls in Tab. 3.2.2, grau unterlegt, dargestellt.

# 3.2.4 KONVENTIONELLES <sup>14</sup>C-ALTER DES ORGANISCHEN MATERIALS

Die Ergebnisse der als erstes vorgenommenen radiometrischen Altersbestimmung zeigen bei 2,17 - 2,20 m eine Störung der sonst ungestörten zeitlichen Sukzession der Torflagen. Eine nachfolgende massenspektrometrische Bestimmung (in Abb. 3.2.2 bzw. Tab. 3.2.3 grau hinterlegte Zahlen bzw. Zellen) bestätigen diese Störung.

## 3.2.4.1 Radiometrische Bestimmung

Die über dem pleistozänen Sand liegende Basis hat ein Mindestalter von 5.800 Jahren (konventionelle <sup>14</sup>C-Jahre vor heute, entspricht J.v.1950; Stuiver et al., 1998) im Teufenintervall 8,23 - 8,28 m. Nach etwa 1.000 Jahren, also 4.800 J.v.h., schlug das Moorwachstum bei 7,83 m Kernteufe in eine lagunäre schilfreiche Ablagerung um, die auf einen ersten direkten Kontakt mit der Nordsee hinweist. Das darüber liegende Moor entwickelte sich noch mindestens bis 4.160 J.v.h., bevor eine transgredierende Nordsee den oberen Teil des Torfs erodierte (Erosionsmarken im Liegenden) und marines Sediment darauf abgelagerte. Ein erneutes terrestrisches Wachstum wird durch eine Erlenwurzel (allerdings aus dem Parallelkern S2 stammend), die im Uferwall gefunden wurde, angezeigt und auf 2.435 J.v.h. datiert, womit die Basis des Oberen Torfs erreicht ist. Der nicht in die zeitliche Ablagerungsfolge passende Wert bei gemittelten 2,18 m, d.h. über dem Uferwall und unter dem unteren Klappklei liegend, hat ein Alter von 1.540 Jahren. Der Torf über dem unteren Klappklei hat bei 2,12 m ein Alter von 2.175 Jahren und bei 1,53 m, direkt unter dem oberen Klappklei, ein Alter von 1.660 Jahren und fügt sich damit in eine ungestörte Sukzession ein, wenn man den Ausreißer außer Acht lässt. Über dem oberen Klappklei bei 1,39 m wurde das Alter des Übergangsmoores auf 1.510 J.v.h. bestimmt und das Hochmoor an seiner oberen Grenze auf 1.420 J.v.h. bei 1,19 m datiert.

Kern	Teufen- intervall der datierten	Konventionelles <sup>14</sup> C-Alter [J.v.1950] <sup>1)</sup>	Kalibriertes Zeitintervall <sup>2)</sup>	Bestimmungs- art
	I TODE [III]	± Standardab- weichung		
S1	1,18-1,20	$1420\pm105$	AD 550 – 685 <sup>3)</sup>	radiometrisch
S1	1,37-1,41	$1510 \pm 115$	AD 425 – 655 <sup>3)</sup>	radiometrisch
S1	1,51-1,56	$1660 \pm 95$	AD $260 - 535^{3}$	radiometrisch
S1	2,09-2,14	$2175 \pm 95$	BC $375 - 60^{3}$	radiometrisch
S1	2,12-2,14	$2383 \pm 31$	BC 536 – 533 bzw. BC 520 – 394 <sup>4</sup> )	massenspektro- metrisch
S1	2,17-2,19	$1359 \pm 28$	AD 656 - 678 <sup>4)</sup>	massenspektro- metrisch
S1	2,17-2,20	$1540\pm100$	AD 420 – 635 <sup>3)</sup>	radiometrisch
S1	2,21-2,23	$2245 \pm 29$	BC 393 – 345 bzw. BC 324 – 202 <sup>4)</sup>	massenspektro- metrisch
S2	2,25-2,26	$2435\pm165$	BC 795 – 370 <sup>3)</sup>	radiometrisch
S1	7,43-7,48	$4160 \pm 80$	BC 2880 – 2585 <sup>3)</sup>	radiometrisch
S1	7,83-7,88	$4800 \pm 120$	BC $3700 - 3380^{3}$	radiometrisch
S1	8,23-8,28	$5825 \pm 125$	BC 4830 – 4530 <sup>3)</sup>	radiometrisch

Tab. 3.2.3:Konventionelles <sup>14</sup>C-Alter und kalibriertes Zeitintervall der<br/>Torfproben.



<sup>1) 14</sup>C-Maximalalter oder Probenminimalalter werden mit einer Sicherheitswahrscheinlichkeit von 97,5% (2σ-Intervall) angegeben.

<sup>2)</sup> AD – Anno Domini (nach Christus), BC – Before Christ (vor Christus)

<sup>3)</sup> von Geyh (pers. Mitt.) nach Stuiver & Reimer (1993) kalibriertes Zeitintervall

<sup>4)</sup> von Grootes (pers. Mitt.) nach Stuiver et al. (1998) kalibrierte Zeitintervalle

Ergebnisse der massenspektrometrischen Bestimmung sind grau unterlegt.



## 3.2.4.2 Massenspektrometrische Bestimmung

Um eine Altersangabe, die durch durchwurzeltes Probenmaterial wesentlich jünger erscheint, ausschließen zu können und zusätzlich eine genauere Altersangabe zu erzielen, wurde nachträglich an drei weiteren Proben (s. Tab. 3.2.3, grau unterlegte Zeilen) das <sup>14</sup>C-Alter massenspektrometrisch bestimmt. Bei diesem Verfahren wird wesentlich weniger Probenmaterial benötigt. Zum Vergleich: Radiometrisch muss ungefähr 1 g organisches Material vermessen werden, massenspektrometrisch hingegen nur 1 mg. Alle drei Messungen bestätigen und präzisieren die vorher bestimmten Alter (s. Tab. 3.2.3). Das Basisalter des Torfs, der direkt über dem Uferwall liegt (Teufenintervall: 2,21 – 2,23 m), wurde so auf 2.245 ± 29 J.v.h. (massenspektrometrisch, MS) datiert und liegt, die Standardabweichungen einbeziehend, im Bereich des Alters der Erlenwurzel (2435 ± 165 J.v.h.) aus dem Parallelkern S2. Der Torf, der sich direkt über der unteren Klappkleilage befindet, wurde auf ein Alter von 2.383 ± 31 Jahren datiert, und ist damit etwas älter als die vergleichbare radiometrische Bestimmung von 2.175 ±

95 J.v.h. Das kleinere Teufenintervall von 2,12 - 2,14 m (MS) und die damit einhergehende größere mittlere Teufe (2,13 m) des Probenmaterials für die massenspektrometrische Bestimmung im Vergleich zur mittleren Probenteufe von 2,115 m (2,09 - 2,14 m) für die radiometrische Bestimmung erklärt das höhere Alter.

In gleicher Hinsicht weicht eine weitere Datierung leicht von der radiometrischen Erstbestimmung ab: Der Wert von  $1.359 \pm 28$  J.v.h. (MS, Teufenintervall: 2,17 - 2,19 m, mittlere Probenteufe: 2,18 m) ist etwas jünger als die radiometrische bestimmten  $1.540 \pm 100$  J.v.h. (radiom., 2,17 - 2,20 m, mittlere Probenteufe: 2,185 m). Es liegt somit kein Fehler in der Altersbestimmung bzw. kein Vertauschen der Proben vor. Eine botanische Charakterisierung des organischen Materials wurde u.a. herangezogen, um diese Altersangabe besser verstehen bzw. einordnen zu können.

#### 3.2.5 BOTANISCHE GROßRESTANALYSE

Die botanische Großrestanalyse (vor allem Teilchen über 1 mm werden lichtmikroskopisch betrachtet; Bartels, pers. Mitt., 1997) wurde an bestimmten Stellen im Kern vorgenommen (s. Tab. 3.2.2 und Tab. 3.2.4). Da sich das Probenvolumen, das zur Verfügung stand, auf wenige Milliliter beschränkt, sind Aussagen über die Einordnung der Überreste zu einer bestimmten Torfart nicht eindeutig möglich (Bartels, pers. Mitt., 2002). Insbesondere ist die Großrestanalyse nicht direkt auf eine bestimmte Paläovegetation übertragbar, da die Erhaltung einzelner Pflanzenreste sehr unterschiedlich sein kann (z.B. zersetzen sich Reste der Erle wesentlich schneller als Reste der Birke; Barckhausen, pers. Mitt., 1997), hat aber eine im Vergleich zur Pollenanalyse größere Sicherheit, da nicht der äolische Eintrag allein bestimmt wird.

Pflanzenvergesellschaftungen, wie sie heute in Mooren vorgefunden werden, kann man mit Vorsicht auf eine Paläovegetation übertragen. Eine Ausnahme bildet z.B. das Aussterben einer Torfmoosart, die noch bis vor einigen Jahrhunderten die Hochmoorbildung im nordwestdeutschen Küstenraum dominierte: *Sphagnum imbricatum* hatte einen geschätzten Anteil von einem Drittel an der gesamten Hochmoormasse (Bartels, pers. Mitt., 2001). Zeitlich ordnen Mauquoy & Barber (1999) einen Wechsel der Torfmoosarten von *S. imbricatum* zu *S. papillosum* bzw. *S. magellanicum* zwischen 1130 und 1480 n.Chr. ein, wobei als Datierungs- und Untersuchungsgrundlage Hochmoortorfe Nordenglands dienten. Den Grund für den Rückgang in der Verbreitung des Torfmooses sehen Barber et al. (1998) bzw. Mauquoy & Barber (1999) hauptsächlich in einer humider werdenden Mooroberfläche, an die sich *S. imbricatum* nicht schnell genug anpassen konnte. Diese Vernässung steht nach Mauquoy & Barber (1999) im Zusammenhang mit einem Klimawechsel. Heutzutage ist *S. imbricatum* fast ausgestorben.

Eine Übersicht über die Hauptkomponenten der Großrestanalyse des Schweiburg-Kerns 1 ist in Tab. 3.2.4 gegeben. Eine vollständige Auflistung der Ergebnisse mit allen gefundenen Resten ist im Anhang (Tab. 8.3.1) zu finden.

Die Probe bei 7,40 – 7,42 m (Hu 7,41) wurde bei der Großestanalyse in zwei klar unterscheidbare Hälften getrennt, wobei die ursprüngliche Teufenlage der beiden Hälften nicht nachvollzogen werden konnte. Die organisch-geochemische Analyse wurde an der Gesamtprobe durchgeführt.

Die Großrestanalysen bestätigen die in der Literatur (Streif, 1981; 1990; Barckhausen, 1995; Behre & Kučan, 1999) genannten Phasen der Sukzession der Torfe in dem Untersuchungsgebiet des südöstlichen Jadebusens. Eine Zusammenfassung dieser Entwicklung ist im nachfolgenden Abschnitt 3.2.6 gegeben.

Die einzige Ausnahme in dieser Abfolge bildet die Probe bei 2,18 m Kernteufe (unterhalb der unteren Klappkleilage in der Aufspaltungssequenz der oberen organischen Schicht, s.a. Abb. 3.2.1). Es bleibt eine Störung der normalen Sukzession, die auch schon durch die Altersdatierungen (s.o.) angedeutet wurde. Dieser Übergangsmoortorf weist mit seinen Überresten von *Aulacomnium palustre* auf einen hochmoorartigen Übergang hin. Die massenspektrometrischen Altersdatierungen berücksichtigend und ein natürliches Aufwachsen voraussetzend, wäre eine kompaktierte Schicht von ca. 4 cm innerhalb von 900 Jahren abgelagert worden, einer durchschnittlichen Akkumulationsrate von ca. 0,4 cm pro Jahrhundert (Jhdt.) entsprechend. Dem gegenüber stehen eine durchschnittliche, ebenfalls kompaktierte Niedermoortorfablagerung zwischen den beiden Klappkleilagen von 11 cm pro Jhdt. bzw. eine Hochmoortorfablagerung in diesem Kern von ca. 22 cm pro Jhdt., d.h. eine 25- bis 50fach höhere Ablagerungsrate, wobei jeweils ein lineares Ablagerungsgeschehen zugrunde gelegt wird. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass es sich bei 2,18 m um eine ungestörte Ablagerungssequenz handelt.

35

# Tab. 3.2.4:Übersicht über die Hauptkomponenten der Großrestanalysen. Eine<br/>vollständige Aufstellung der quantitativen Analysen ist im Anhang (Tab.<br/>8.3.1) gegeben. Qualitative Großrestanalysen sind grau unterlegt.

Teufen- intervall	Torf- Gr. <sup>1)</sup>	Ansprache des Torfs (Probenbezeichnung) Mengenangabe <sup>2)</sup> /Hauptkomponenten des Torfs <sup>3)</sup>
[m]	TTh	Moorhoidstorf (Hh 1 20):
-1 30	пп	3/Plaurozium schreheri (Lauhmoos)
1,50		3/Sphagnum sp. sect. Acutifolia (Torfmoos kleinblättrig)
		3/Calluna vulgaris (Besenheide)
		1/Eriophorum vaginatum (Scheidiges Wollgras)
		1/Aulacomnium palustre (Laubmoos)
1,38	Hu	hochmoorartiger Übergangsmoortorf (Sphagnumtorf; Hu 1,39):
-1,40		5/Sphagnum palustre (Torfmoos, großblättrig)
		1/Betula sp. (unbestimmte Birkenart)
		1/Aulacomnium palustre (Laubmoos)
1,55 -1,70	Нс	Seggentorf mit Schilfanteil (ca. 25 – 35%) <sup>4)</sup>
1,61	Hc	Seggentorf mit Schilfanteil (Hc 1,62):
-1,63		5/Carex nigra (Braunsegge)
		3-4/Phragmites australis (Schilfrohr)
1,79	Hn	Niedermoortorf (überwiegend Schilf, Holz, krautige Pflanzen; Hn 1,80):
-1,815		4/Phragmites australis (Schilfrohr)
		4/Betula sp. (unbestimmte Birkenart)
		3/krautige Pflanzenreste (Wasserfenchel, Rohrkolben, Sumpf-Haarstrang, Ufer-
		Wolfstrapp, Sumpt-Farn)
2.02	TI	2/Carex sp. (undestimmte Seggenart)
2,03	н	Bruchwaldlori (?) ': Hohe Holzonteile (30%) und etwas Schilf
2.17	Hu	hochmoorartiger Übergangsmoortorf (Hu 2.18) <sup>-</sup>
-2,19		5/Sphagnum sp. sect. Acutifolia (Torfmoos, kleinblättrig)
, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		1/Sphagnum sp. sect. Cuspidata (Torfmoos, langblättrig)
		1/Aulacomnium palustre (Laubmoos)
		h/Juncus sp. (unbestimmte Binsenart)
erste	Hu	hochmoorartiger Übergangsmoortorf (Hu 7,41):
Hälfte*		4/Sphagnum fuscum (Torfmoos, kleinblättrig)
7,40		3/Betula sp. (unbestimmte Birkenart)
-7,42		2/Aulacomnium palustre (Laubmoos)
		2/Thelypteris palustris (Sumpf-Farn)
zweite	Hu	Niedermoorartiger Übergangsmoortorf (Hu 7,41):
Hälfte*		5/Sphagnum palustre (Torfmoos, großblättrig)
7,40		4/Thelypteris palustris (Sumpf-Farn)
-7,72		3/Betula sp. (unbestimmte Birkenart)
7.00	TT	Schilftonf)
-8.10	пр	Schilltori *: Sebr bobe Schilfonteile
8 25	н	Niedermoortorf (überwiegend aus Erlenblätter bestehend Bruchwald? Hn 8 26
-8,31		H 8,28; HI 8,30):
		5/Alnus glutinosa (Schwarzerle)
		3/Phragmites australis (Schilfrohr)
		2/Betula sp. (unbestimmte Birkenart)
		2/Carex sp. (undestimute Seggenart) $\mathbf{h}(C_{1}, c_{2})$
		H/U. echinaia (196156996) H/Typha latifolia (Robrkolben)
		h/l vconus euronaeus (Ufer-Wolfstrann)
1		n Lycopus curopueus (Otor-wonsulapp)

<sup>1)</sup> Torfarten-Gruppe: Hc – Seggentorf, Hh - Hochmoortorf, Hl – Bruchwaldtorf, Hn – Niedermoortorf; Hp – Schiltorf, Hu - Übergangsmoortorf. <sup>2)</sup> Mengenangaben nach Grosse-Brauckmann (1962, Tab. 8.4.6). <sup>3)</sup> zur Einordnung der Pflanzenarten s. Tab. 8.4.2 und Tab. 8.4.3. <sup>4)</sup> qualitative Großrestanalyse (Bartels, pers. Mitt.).

\* nicht rekonstruierbar, ob obere oder untere Hälfte der Probe (s. Text).

# 3.2.6 ZUSAMMENFASSENDE ÜBERSICHT ÜBER DEN KERN SCHWEIBURG

Nach dem lithologischen Ordnungsprinzip von Barckhausen et al. (1977) geordnet, ergibt sich folgendes Ablagerungsbild des Schweiburgkerns (von unten nach oben), das u.a. mit einem Bohrprofil vom Sehestedter Moor (Streif, in Behre und Kučan, 1999) verglichen wird:

## 3.2.6.1 Organische Basalsequenz (qhOB)

Das Moorwachstum begann mit einem Niedermoor (laut Großrestanalyse höchstwahrscheinlich Bruchwald mit hohem Erlenanteil, s. Tab. 3.2.4) spätestens 5.800 J.v.h. (bei ca. 8,31 m Kernteufe). Dieses holzreiche Moor wechselte (ca. 8,20 m) in ein Schilfmoor, und ab frühestens 4.800 J.v.h. (7,81 m) bildete sich durch eine transgredierende Nordsee eine schilfreiche lagunäre Ablagerungssituation. Mit einer Gesamtmächtigkeit von 0,5 m liegt diese Sequenz im Durchschnitt von 0,4 – 0,5 m, der für Basalsequenzen im Raum Wilhelmshaven ermittelt wurde (Koch & Streif, 1981). Es sind damit keine morphologischen Besonderheiten des pleistozänen Untergrundes gegeben, wie es bei größeren Torfmächtigkeiten (3 m) anzunehmen wäre (Koch & Streif, 1981). Das zu vergleichende Profil des Sehestedter Moores zeigt einen basalen Niedermoortorf von ca. 0,30 m Mächtigkeit bei einer Kernteufe von 13,00 m. Nach Daten von anderen Stellen dieser Tiefenlage bildete sich der Basaltorf um 7.500 J.v.h. (Behre & Kučan, 1999), also 1.700 Jahre früher als im Schweiburger Moor.

## 3.2.6.2 Untere klastische Sequenz (qhKU)

Die von dem Basaltorf unterlagerte lagunäre Ablagerung zeichnet sich durch den erwähnten durchgängig hohen Schilfgehalt im kalkfreien Ton aus. Der Zufluss von Süßwasser muss so groß bzw. der Einfluss der Nordsee so gering gewesen sein, dass eine geringe Salinität herrschte und sich kein kalkhaltiges Nordseesediment ablagern konnte.

Mit einer Mächtigkeit von 0,26 m ist die lagunäre Ablagerung wenig ausgeprägt. Der vergleichbare lagunäre Ton im Sehestedter Moor hat eine Mächtigkeit von 5,50 m (Behre und Kučan, 1999), wobei die Holozänbasis dort, wie oben erwähnt, allerdings über 4 m tiefer liegt als die des Schweiburg-Kerns. Durch diese Schicht ist wahrscheinlich der Ausgleich der morphologischen Struktur erfolgt (s. Torfalter im folgenden).

## 3.2.6.3 Aufspaltungssequenz, unterer schwimmender Torf (qhAH)

Nach erneut verstärktem Schilfwachstum und entsprechender Ablagerung eines Schilftorfs (<7,55 m Kernteufe) schlug dieses Niedermoorwachstum frühestens 4.160 J.v.h. in ein Übergangsmoorwachstum um. Ein abrupter Wechsel zu marinem Sediment mit Erosionsmarken zeigt eine Erosion des Torfs oberhalb von 7,38 m an.

Für das Blatt Wilhelmshaven stuften Koch & Streif (1981) den Abbruch der Torfbildungen dieser Sequenz auf 4.260 J.v.h. ein, also früher als in Schweiburg. Streif (in Behre und Kučan, 1999) fand im Vergleichsprofil vom Sehestedter Moor eine Schilftorfablagerung (über lagunärem Ton), die auf 4.160 bzw. 4.185 J.v.h. datiert wurde, also in sehr guter Übereinstimmung mit den vorliegenden Befunden des Kerns S1 steht. Zu diesem Zeitpunkt schien das Relief zwischen diesen beiden Standorten ausgeglichen zu sein.

## 3.2.6.4 Aufspaltungssequenz der klastischen Schichten (qhAK)

Die klastische Aufspaltungssequenz beginnt nach 4.160 J.v.h. mit der Überdeckung des unteren schwimmenden Torfs und endet in einem Uferwall unter dem oberen schwimmenden Torf, dem "Oberen Torf".

Die unteren Schichten bestehen aus Ablagerungen von Feinsand, die erst lagenweise mittelsandig (7,38 bis 6,36 m), später schluffig (6,36 bis 4,06 m) sind. Feine Laminierungen mittelsandigen und tonigen Sediments treten im unteren Teil (bis 6,15 m, eigene Beobachtung) auf, was für ein Ablagerungsgeschehen ohne Bioturbation typisch ist. Oberhalb von 4,06 m geht der Feinsand bei 3,34 m in Schluff über, der gering tonig und sehr wenig senkrecht durchwurzelt ist.

Oberhalb von 2,93 m bildete sich ein Uferwall, der durch nach oben zunehmende Durchwurzelung und mäßigen Tonanteil charakterisiert ist. Der Trend der Verlandung verstärkte sich oberhalb von 2,70 m weiter, wobei die Holzwurzeln und die Abwesenheit von Kalk als eindeutige Indizien für eine Uferwallböschung hinzukommen. Eine in dem Uferwall befindliche Erlenwurzel aus dem benachbarten Kern S2 wurde auf 2.435 J.v.h. datiert.

Das vergleichbare Profil des Sehestedter Moores zeigt in dieser Sequenz eine lagunäre Ablagerung mit wenig Feinsand, die ebenfalls in einen Uferwall übergeht. Die Datierung für den Uferwall hat ein Alter von 2.980 J.v.h. und stimmt mit anderen Datierungen aus der Region überein. Daraus folgt, dass die großflächige Verlandung (Behre & Kučan, 1999) ungefähr 500 Jahre früher begann, als es im Schweiburg-Kern zu sehen ist.

## 3.2.6.5 Aufspaltungsequenz, oberer schwimmender Torf (qhAH)

Im Hangenden des Uferwalls liegt ein Torf (laut Großrestanalyse ein hochmoorartiger Übergangsmoortorf, Tab. 3.2.4) mit einem Alter von 2.245 J.v.h. an seiner Basis (2,23 m) bzw. 1360 J.v.h. an der oberen Grenze (2,17 m). Wie oben erwähnt, muss es sich bei diesem Torf um einen Sekundäreintrag handeln. Ein erster Klappklei (3 cm Schichtdicke), eine für diesen Raum typische Sekundäreinschaltung (Behre und Kučan, 1999), befindet sich zwischen dem allochthonen Torf und dem darüber liegenden Torf mit hohem Holzanteil (Bruchwaldtorf?), der sich spätestens 2.380 J.v.h. entwickelte (<2,23 m Kernteufe). Der holzreiche Torf wechselt über einen von Schilf dominierten Niedermoortorf (Hn 1,80) zu einem Seggentorf mit mäßigem Schilfanteil. Aus diesem Niedermoor entwickelte sich nach 1.660 J.v.h. ein Übergangsmoor und schließlich ein Heide-Hochmoor. Frühestens 1.420 J.v.h. (bei 1,18 m Kernteufe) wurde der "Obere Torf" von klastischem Sediment (sog. Groden, Sturmflutsediment) überlagert. An der Sollbruchstelle zwischen Hoch- und Niedermoortorf bildete sich durch eine oder mehrere Sturmfluten eine zweite Klappkleilage (9 cm Schichtdicke).

Verglichen mit Datierungen des Umschlagszeitpunktes vom Niedermoor- zum Hochmoorwachstum des Sehestedter Moores (2.190 bis 2.180 J.v.h.) bleiben die schon bei der Uferwallbildung beobachteten 500 Jahre Zeitunterschied erhalten.

Der Entwicklungszyklus des Oberen Torfs vom Nieder- zum Hochmoor scheint in diesem Kern vollständig und ohne Störungen vorhanden zu sein.

## 3.2.6.6 Obere klastische Sequenz (qhKO)

Bei der oberen klastischen Sequenz handelt es sich um einen Vorlandbildungsboden (Groden). Es wechselt kalkfreier Groden bei 1,10 m zu sehr schwach kalkhaltigem und mäßig eisenschüssigem Groden. Eine Akkumulation dieses Bodens findet heutzutage nicht mehr statt, da der Deich Überflutungen verhindert.

## 3.2.6.7 Klappkleilagen

Die Klappkleilagen in dem Kern haben sich wahrscheinlich gebildet, nachdem ein Teil des Torfes binnenseitig durch den ersten Deichbau abgetrennt wurde (heutige Bäderstraße) und sich die Grodenablagerungen dieses Kerns außendeichs bildeten (Barckhausen, pers. Mitt., 1999). Nach Austrocknung und Zusammenschrumpfung des Torfkörpers konnte dann bei Sturmflut ein Aufschwimmen erfolgen.

Behre und Kučan (1999) beschreiben, dass Anzahl und Schichtdicken der Klappkleilagen im Oberen Torf auch in nächster Bohrnähe unterschiedlich sind. Dieses wurde ebenfalls für die beiden Kerne S1 und S2 beobachtet, wobei S2 (Kern der Parallelbohrung) in der oberen organischen Aufspaltungssequenz drei Klappkleilagen im Gegensatz zu S1 mit seinen zwei entsprechenden Lagen, aufweist.

Für weitere Profile des Sehestedter Außendeichmoores beschreiben Behre und Kučan (1999) ähnliche Abfolgen der holozänen Sequenz, wobei es dort aber nicht zur Ablagerung von Wattsediment zwischen dem unteren und oberen schwimmenden Torf kam, was für einen verglichen mit dem Schweiburger Kern relativ eingeschränkten Einfluss der Nordsee auf das Gebiet spricht. Geringe (aber auch z.T. deutliche) Altersunterschiede lassen sich durch lokale morphologische Unterschiede erklären, die eine Verzögerung oder Beschleunigung von Auswirkungen regionaler Ereignisse auf die lokale Ebene bewirken.

# **4 METHODEN**

Die verwendeten Geräte und Reagenzien werden tabellarisch am Ende dieses Kapitels aufgeführt (s. Abschnitt 4.5).

# 4.1 PROBENAUFARBEITUNG

In Abb. 4.1.1 ist eine Übersicht über die Arbeitsschritte dargestellt.



Abb. 4.1.1: Vereinfachte Übersicht der Aufarbeitung. Die Zahlen an den Pfeilen entsprechen der Anzahl der Proben, die dem jeweiligen Aufarbeitungsschritt unterworfen wurden.

## 4.1.1 PROBENVORBEREITUNG UND -LAGERUNG

Alle Proben wurden in einer Gefriertrocknungsanlage getrocknet (Gesamtdauer etwa 48 – 72 h), in einer Achatkugelmühle staubfein gemahlen und anschließend in Schraubdeckelgläser überführt, um bei einer Temperatur von 4°C gelagert werden zu können. Das Pflanzenmaterial, das sich in der Kugelmühle nicht zermahlen ließ (die Rindenstücke), wurde mit einer Schere zerteilt und direkt aufgearbeitet.

#### 4.1.2 BESTIMMUNG DER ELEMENTPARAMETER

An allen Proben des Kerns S1 (0,30 bis 8,65 m Kernteufe: 191 Sedimentproben) wurden Elementgehalte bestimmt. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 5.1 besprochen und sind tabellarisch im Anhang zusammengefasst (Tab. 8.1.1).

Die Analyse des Gesamtkohlenstoff- ( $C_{ges}$ ) und des Gesamtschwefelgehalts ( $S_{ges}$ ) erfolgte am Elementaranalysator LECO SC 444. Bei 1400°C wird der in den Proben enthaltene Kohlenstoff zu Kohlendioxid und der Schwefel zu Schwefeldioxid verbrannt und infrarotspektroskopisch detektiert. Zur Kalibrierung des Geräts dienten zwei zertifizierte Schwefelstandards mit Schwefelgehalten von 1,01 + 0,03% und 0,71 + 0,03% sowie ein zertifizierter Kohlenstoffstandard mit einem Kohlenstoffgehalt von 12,0%.

Der anorganische Kohlenstoffgehalt ( $C_{anorg}$ ) wurde coulometrisch bestimmt. Der anorganische Kohlenstoff wurde mit Perchlorsäure (4 ml, 2 N) in Form von Kohlendioxid freigesetzt und quantitativ in einer Messzelle coulometrisch bestimmt. Der Karbonatgehalt des Sediments wird durch Multiplikation des C<sub>anorg</sub>-Gehalts mit 8,333 (CaCO<sub>3</sub>/C = 100,0892 [g/mol] / 12,011 [g/mol]) errechnet unter der Annahme, dass das gesamte Karbonat als Kalziumkarbonat vorliegt. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff (C<sub>org</sub>) errechnet sich aus der Differenz von C<sub>ges</sub> und C<sub>anorg</sub>.

Für die Messungen des C<sub>ges</sub>-, S<sub>ges</sub>- und des C<sub>anorg</sub>-Gehalts wurden jeweils ca. 100 mg Probenmaterial verwendet. Die Kalibrierung wurde in regelmäßigen Abständen mit den oben angegebenen oder mit hausinternen Standards (TW-TUC (<u>T</u>onschiefer <u>W</u>issenbach - <u>T</u>echnische <u>U</u>niversität <u>C</u>lausthal Zellerfeld): C<sub>ges</sub> = 1,49% und S<sub>ges</sub> = 0,39%; Löss-Standard: C<sub>anorg</sub> = 1,33%) überprüft. Allen Messdaten liegen Doppelbestimmungen mit einer anschließenden Mittelwertbildung zugrunde.

Um Fehlinterpretationen durch mögliche Verschleppungen oder Vertauschungen während der weiterführenden Aufarbeitung zu vermeiden, wurden keine im Kern aufeinanderfolgenden Proben zur gleichen Zeit aufgearbeitet.

# 4.1.3 PROBENAUSWAHL FÜR DIE WEITERGEHENDE AUFARBEITUNG

Unter Berücksichtigung der Zielsetzung dieser Arbeit, d.h. die Erfassung des abgeschlossenen Verlandungszyklus im Oberen Torf mit Übergang vom Nieder- zum Hochmoor, wurden für die weiterführenden organisch-geochemischen Analysen Proben vor allem der oberen Torflage (39 Torfproben à 2 cm), untergeordnet der unteren (6 Torfproben à 2 cm) sowie der basalen Torflage (10 Torfproben à 2 cm), ausgewählt. Zusätzlich wurden Proben aus der Wattsequenz ausgesucht (20 Proben i.d.R à 10 cm). In der folgenden Tabelle sind alle untersuchten Abschnitte des Kerns S1 aufgeführt.

Proben-	Teufen-	Proben-	Teufen-	Proben-	Teufen-
bezeichnung	abschnitt [m]	bezeichnung	abschnitt [m]	bezeichnung	abschnitt [m]
gr 0,38	0,35-0,40	Hn 1,85	1,84-1,86	wa 5,37	5,32-5,42
gr 0,88	0,85-0,90	Hn 1,89	1,88-1,90	wa 5,67	5,62-5,72
gr 1,08	1,05-1,10	Hn 1,95	1,94-1,96	wa 6,00	5,95-6,05
gr/Hh 1,17	1,165-1,18	Hn 1,99	1,98-2,00	wa 6,19	6,15-6,22
Hh 1,19	1,18-1,20	HI 2,03	2,02-2,04	wa 6,41	6,37-6,45
Hh 1,21	1,20-1,22	Hl 2,07	2,06-2,08	wa 6,53	6,51-6,545
Hh 1,23	1,22-1,24	HI 2,09	2,08-2,10	wa 6,72	6,70-6,74
Hh 1,25	1,24-1,26	HI 2,11	2,10-2,12	wa 6,96	6,925-7,00
Hh 1,27	1,26-1,28	HI 2,13	2,12-2,14	wa 7,17	7,12-7,22
Hh 1,29	1,28-1,30	Ukk 2,16	2,15-2,16	wa 7,33	7,29-7,36
Hh 1,31	1,30-1,32	Hu 2,18	2,17-2,19	wa/Hu 7,39	7,38-7,40
Hh 1,33	1,32-1,34	Hu 2,20	2,19-2,21	Hu 7,41	7,40-7,42
Hh 1,35	1,34-1,36	Hn/ufw 2,22	2,21-2,23	Hn 7,45	7,44-7,46
Hu 1,37	1,36-1,38	ufw 2,24	2,23-2,25	Нр 7,49	7,48-7,50
Hu 1,39	1,38-1,40	ufw 2,26	2,25-2,27	Hp 7,52	7,51-7,53
Hu/Ukk 1,41	1,40-1,42	ufw 2,35	2,32-2,37	Нр 7,54	7,53-7,55
Ukk 1,43	1,42-1,44	ufw 2,51	2,48-2,53	la 7,60	7,58-7,61
Ukk 1,47	1,46-1,48	ufw 2,61	2,58-2,63	la 7,66	7,64-7,67
Ukk 1,51	1,50-1,51	ufw 2,71	2,68-2,73	la 7,69	7,67-7,70
Hn 1,52	1,51-1,53	ufw 2,81	2,78-2,83	la 7,75	7,73-7,76
Hn 1,54	1,53-1,55	wa 3,05	3,00-3,10	Hp 7,84	7,83-7,85
Hc 1,58	1,57-1,59	wa 3,35	3,30-3,40	Hp 7,90	7,89-7,91
Hc 1,62	1,61-1,63	wa 3,65	3,60-3,70	Нр 7,94	7,93-7,95
Hc 1,66	1,65-1,67	wa 3,85	3,80-3,90	Hp 7,98	7,97-7,99
Hc 1,68	1,67-1,69	wa 3,95	3,90-4,00	Hp 8,02	8,01-8,03
Hn 1,72	1,71-1,73	wa 4,07	4,045-4,10	Hn 8,08	8,07-8,09
Hn 1,74	1,73-1,75	wa 4,25	4,20-4,30	Hn 8,16	8,15-8,17
Hn 1,76	1,75-1,77	wa 4,46	4,41-4,50	HI 8,22	8,21-8,23
Hn 1,78	1,77-1,79	wa 4,75	4,70-4,80	Hl 8,28	8,27-8,29
Hn 1,80	1,79-1,815	wa 5.07	5,02-5,12	HI 8.30	8,29-8,31

Abk.: **gr** – Groden; **Hc** – Seggentorf; **Hh** – Hochmoortorf; **Hl** – Bruchwaldtorf; **Hn** – Niedermoortorf; **Hp** – Schilftorf; **Hu** – Übergangsmoortorf; **la** – lagunäre Ablagerung; **ufw** – Uferwall; **Ukk** – Klappklei; **wa** - Watt

## 4.1.4 EXTRAKTION DES LÖSLICHEN ORGANISCHEN MATERIALS

Um die Proben einer molekularen organisch-geochemischen Untersuchung zugänglich zu machen, muss der lösliche organische Anteil, das Bitumen, von der anorganischen Matrix und den nicht extrahierbaren, höhermolekularen organischen Bestandteilen abgetrennt werden. Dabei hängen Extraktausbeute und –zusammensetzung von der Wahl des Extraktionsverfahrens und des darin eingesetzten Lösemittels ab.

Sedimentproben mit C<sub>org</sub>-Gehalten bis ca. 10% wurden mit organischen Lösemitteln ohne vorherige Hydrolyse extrahiert, einige wenige durch Ultraschallextraktion, die überwiegende Anzahl mittels beschleunigter Lösemittelextraktion (ASE).

4.1.4.1 Alkalische Hydrolyse und Extraktion aus der wässrigen Phase

Einige der Pflanzen- und Torfproben wurden vor der Extraktion einer alkalischen Hydrolyse unterworfen, um veresterte Verbindungen wie z.B. Triterpenoidalkohole verfügbar zu machen.

Das getrocknete Sediment wurde in einen 100 ml-Braunglaskolben eingewogen (je nach  $C_{org}$ -Gehalt 0,2 – 1 g), mit methanolischer KOH-Lösung (5%ig, Methanol/ Wasser, 4:1, v/v) versetzt und anschließend 2 – 24 h bei 80°C unter Rückfluss erhitzt. Reaktion und Abkühlungsprozess erfolgten unter Inertgasatmosphäre (N<sub>2</sub>). Das abgekühlte Gemisch wurde mit 2 N Salzsäure langsam auf einen pH-Wert von 4-5 (Indikatorpapier) angesäuert, um Reaktionen freier Säuren zu Methylestern zu vermeiden. Das Reaktionsgemisch wurde mehrfach mit Dichlormethan extrahiert, bis eine farblose organische Phase erhalten wurde. Die vereinigten Extraktlösungen wurden am Rotationsverdampfer volumenreduziert, über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet, über Natriumsulfat filtriert, volumenreduziert und quantitativ in einen Spitzkolben überführt. Das verbleibende Lösemittel wurde mit Stickstoff abgeblasen und nach Erreichen der Gewichtskonstanz ausgewogen.

Bei den meisten Hydrolyseextrakten wurde nach der Stoffgruppentrennung ein im Vergleich zu nicht hydrolysierten Torfproben (Köller, 1998) zu geringer Gesamtgehalt der *n*-Alkane festgestellt. Bei allen anderen Verbindungsklassen (u.a. Fettsäuren, Alkohole, Triterpenoide) stimmten die Gehalte überein. Eine Nachextraktion der getrockneten Hydrolyserückstände ergab, dass ein Teil der *n*-Alkane dort zurückgehalten worden war. Da die unvollständige Extraktion nur die sehr unpolaren Verbin-

dungen betraf, ist anzunehmen, dass das Ausschütteln mit Dichlormethan aus einem Wasser/Methanol-Gemisch eine (für die *n*-Alkane) zu polare organische Phase ergibt. In die gleiche Richtung könnte auch eine Adsorption der *n*-Alkane an die anorganische oder nicht lösliche organische Matrix wirken, die ein Lösen der Verbindungen im wässrigen Milieu stark erschweren.

# 4.1.4.2 Ultraschallextraktion

Bei den Torfproben, die bei der Extrakion nach der Hydrolyse vergleichsweise geringe *n*-Alkangehalte aufwiesen, wurde am zurückgestellten Sediment zusätzlich eine Extraktion mittels Ultraschallverfahren durchgeführt. Gleichzeitig wurde an ausgewählten Proben eine Qualitätssicherung des ASE-Verfahrens vorgenommen (s. 4.2.2).

Zur Extraktion wurden zwischen 0,5 und 30 g (je nach  $C_{org}$ -Gehalt) des trockenen und gemahlenen Sediments eingesetzt. Die Proben wurden zweimal mit 60 ml (je 15 min) und dreimal mit 30 ml (je 10 min) eines Dichlormethan/Methanol-Gemisches (99:1, v/v) im Ultraschallbad extrahiert. Nach jedem Extraktionsschritt wurde der Lösemittelüberstand über eine Vakuummembranfilteranlage abdenkatiert und abfiltriert. Nach dem letzten Extraktionsschritt wurde das gesamte Sediment auf den Membranfilter gegeben und der Filterkuchen mit dem Lösemittelgemisch gut gespült. Die Lösemittelextrakte wurden am Rotationsverdampfer auf wenige Milliliter eingeengt, quantitativ in kleine Präparategläschen (2 ml) überführt und vorsichtig im Stickstoffstrom bis zur Trockne eingeblasen. Anschließend wurden die erhaltenen Ultraschallgesamtextrakte ausgewogen.

# 4.1.4.3 Beschleunigte Lösemittelextraktion (ASE)

Die beschleunigte Lösemittelextraktion (ASE: Accelerated Solvent Extraction) ist ein automatisiertes Verfahren zur Extraktion von Analyten aus festen und pastösen Proben. Das System ASE 200 arbeitet mit organischen Lösemitteln bei erhöhter Temperatur (bis 200°C) und erhöhtem Druck (bis 200 bar). Dadurch ergeben sich eine schnellere Extraktionskinetik und ein geringerer Lösemittelverbrauch (Höfler et al., 1995a, b). In Abb. 4.1.2 ist ein Schema für dieses Extraktionsverfahren dargestellt.



Abb. 4.1.2: Schema der beschleunigten Lösemittelextraktion (Dionex, Deutschland). Das getrocknete und gemahlene Sediment (ca. 15 g) wurde in die Extraktionszellen (22 ml; Edelstahl) gegeben, wobei Filter (Dionex D28) jeweils nach oben und unten abschlossen. Die Zellen wurden anschließend handfest zugeschraubt und in den Probenteller eingehängt. Das System extrahierte die Proben unter den in Tab. 4.1.2 genannten Bedingungen.

Die Lösemittelextrakte wurden am Rotationsverdampfer auf wenige Milliliter eingeengt, quantitativ in Präparategläschen

überführt und vorsichtig im Stickstoffstrom bis zur Trockne eingeblasen. Anschließend wurden die erhaltenen ASE-Gesamtextrakte ausgewogen.

Extraktionsparameter	Dauer	Wert
Vorheizzeit:	5 min	
Extraktionszeit:	10 min	
Extraktionsdruck:		100 bar
Extraktionstemperatur:		100°C
Spülen:	90 s	
Lösemittelgemisch:		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH (99:1, v/v)

Гаb. 4.1.2:	Extraktionsbedingungen	der	ASE
-------------	------------------------	-----	-----

# 4.1.5 INTERNE STANDARDISIERUNG DER GESAMTEXTRAKTE

Um eventuelle Verluste von Biomarkern während der weiteren Probenaufarbeitung nachvollziehen und ausgleichen zu können, wurden den Proben vor der Asphaltenfällung Standardverbindungen (Interne Standards, ISTD) in definierter Menge zugefügt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass sich die Aufarbeitungsverluste der organischen Verbindungen einer Probe proportional zu den Verlusten der Standardverbindungen verhalten. Unter dieser Annahme konnte eine Quantifizierung der in den Proben detektierten Substanzen relativ zur Standardsubstanz durchgeführt werden. Weiterhin wurden die Standardsubstanzen so gewählt, dass sich in den nach den Gruppentrennungen erhaltenen Fraktionen jeweils eine Standardverbindung befand, anhand derer eine Verlustabschätzung und Quantifizierung erfolgen konnte. Als Standards wurden Squalan,  $d_{10}$ -Anthracen,  $5\alpha(H)$ -Androstan- $3\beta$ -on,  $5\alpha(H)$ -Androstan- $3\beta$ -ol und Erucasäure hinzugegeben. Die Mengen der Standards wurden anhand der Auswaage des Gesamtextrakts festgelegt, um die starken Schwankungen der Extraktausbeuten zu berücksichtigen.

# 4.1.6 ABTRENNUNG DER IN *N*-HEXAN UNLÖSLICHEN KOMPONENTEN (ASPHALTEN-FÄLLUNG)

Eine Abtrennung der Asphaltene (dem Kerogen nahe stehendes, allerdings in organischen Lösemitteln lösliches Material) ist notwendig, um einerseits mehrere Gesamtextrakte hintereinander gaschromatographisch messen zu können (eine Linerbelegung durch Asphaltene würde nicht reproduzierbare Ergebnisse erzeugen) und andererseits die säulenchromatographischen Gruppentrennungen quantitativ durchführen zu können (*n*-hexanlösliche Bestandteile können in die Asphaltene eingeschlossen werden und auf der Säule verbleiben).

Der Gesamtextrakt wurde in 250  $\mu$ l Dichlormethan gelöst/suspendiert, und die in *n*-Hexan unlöslichen Komponenten wurden mit einem Überschuß an *n*-Hexan (10 ml) gefällt. Die Suspension wurde im Ultraschallbad dispergiert und über eine Schicht Natriumsulfat filtriert (Glastrichter mit einem Watteverschluss und einer 1 cm starken Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Schicht). Der Filtrationsrückstand wurde mit etwa 30 ml *n*-Hexan gespült und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt, in ein Präparategläschen überführt und im Stickstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz eingeblasen. Dieser in *n*-Hexan lösliche Extrakt wird als "lösliches Bitumen" bezeichnet. Die Asphaltene, der Filtrationsrückstand, wurden mit Dichlormethan und Methanol in Lösung gebracht und ebenfalls nach Entfernen des Lösemittels ausgewogen.

## 4.1.7 SÄULENCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG DES LÖSLICHEN BITUMENS

4.1.7.1 Chromatographische Abtrennung der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe von den Heterokomponenten

Um einen schnellen und quantitativen Zugang zu den *n*-Alkanen zu erhalten, wurden diese zusammen mit den aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen von den Heterokomponenten (N-, S- oder O-Atome enthaltende Verbindungen) aus einem Aliquot des löslichen Bitumens abgetrennt.

Eine Pasteurpipette, nach unten mit vorextrahierter Watte verschlossen, wurde mit desaktiviertem Kieselgel 100 (63 – 200  $\mu$ m, 2 h bei 190°C aktiviert und mit 5% H<sub>2</sub>O (bidestilliert) desaktiviert; Gritter et al., 1987) 6 cm hoch befüllt und mit einer Natriumsulfatschicht (0,5 cm) bedeckt. Nach dem Konditionieren der Säule mit 10 ml *n*-Hexan/ Dichlormethan (9:1, v/v) wurde ein in *n*-Hexan/Dichlormethan (9:1, v/v) gelöstes Aliquot (meist <sup>1</sup>/<sub>4</sub>) des löslichen Bitumens auf diese "Minisäule" gegeben. Die Fraktion der Aliphaten und Aromaten wurde mit 8 ml des genannten Lösemittelgemischs in einen Spitzkolben eluiert. Die Fraktion der Heterokomponenten wurde mit 10 ml Dichlormethan/Methanol (90:10, v/v) in einen zweiten Spitzkolben gespült. Die erhaltenen Fraktionen wurden volumenreduziert, in ein Präparategläschen überführt und im Stickstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz eingeblasen und ausgewogen.

4.1.7.2 Säulenchromatographische Abtrennung der freien Fettsäuren (KOH-Säulentrennung)

Eine Diskriminierung der polaren Lipide (z.B. bifunktionalisierte pentacyclische Triterpenoide) durch weitere Fraktionierungsschritte wurde vermieden, indem die Abtrennung der Säuren von den Neutralkomponenten ebenfalls direkt aus einem Aliquot des löslichen Bitumens vollzogen wurde.

Zur Vorbereitung der KOH-Säule wurden 5 g Kieselgel 100 (63 – 200  $\mu$ m, aktiviert, s.o.) gründlich mit 10 ml isopropanolischer Kaliumhydroxidlösung (0,5 g KOH in 10 ml Isopropanol) und 30 ml Dichlormethan gemischt, fünf Minuten stehen gelassen und mit weiterem Dichlormethan in eine mit einem Wattepfropfen präparierte Glassäule (20 cm lang, 1 cm ID) gespült. Nach Überschichtung mit Natriumsulfat (1 cm) wurde die Säule mit 80 ml Dichlormethan konditioniert. Für die Säulentrennung wurde ein von der Auswaage abhängiges Aliquot (i.d.R.  $\frac{1}{2}$ ) des löslichen Bitumens auf die alkalisch imprägnierte Kieselgelsäule aufgegeben, wodurch die freien Fettsäuren in ihre Alkalisalze überführt wurden. Die stark polaren Alkalisalze sind in dem verwendeten, relativ apolaren Lösemittel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) sehr schwer löslich und adsorbieren zusätzlich sehr gut an den freien Silanolgruppen des Kieselgels, während sich die übrigen Verbindungen i.d.R. leicht mit 150 ml Dichlormethan von der Säule eluieren ließen und die sog. Neutralfraktion bildeten.

Durch Zugabe von 50 ml 2% iger Ameisensäure in Dichlormethan (v/v) wurden die Alkalisalze wieder in die freien Fettsäuren überführt. Anschließend wurde die Fettsäurefraktion mit 100 ml Dichlormethan von der Säule eluiert.
Beide Fraktionen wurden volumenreduziert, in ein Präparategläschen überführt und im Stickstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz eingeblasen und ausgewogen.

# 4.1.7.3 Spezielle säulenchromatographische Gruppentrennung (Flashsäule)

Einzelne Verbindungen konnten im komplexen Gemisch eines Torfextrakts gerade im Bereich der Triterpenoidketone und -alkohole leichter identifiziert werden, indem für ausgewählte Proben eine speziell für Torfe entwickelte semiquantitative Gruppentrennung (Gramberg, 1996) durchgeführt wurde. Die Auftrennung in einzelne Substanzgruppen erfolgte nicht vollständig, weil die unterschiedliche Komplexität der Gemische und die damit verbundenen Matrixeffekte ein für jeden Torf speziell modifiziertes Trennverfahren bedingt hätte. Es wurden insgesamt fünf Flashfraktionen erhalten. Die Art der eluierten Verbindungsklassen für die einzelnen Fraktionen ist in Tab. 4.1.3 aufgelistet.

Tab. 4.1.3: Hauptelutionsbereich einzelner Verbindungsklassen bei der Flashsäulenchromatographie nach Fraktionen geordnet.

Fraktion	Verbindungsklassen
1.Flashfraktion	reine Kohlenwasserstoffe, n-Aldehyde, mittelständige Ketone, Hopanone
2.Flashfraktion	n-Alkan-2-one, mittelständige Alkohole, Hopanone
3.Flashfraktion	Triterpenoid- und Steroidketone, Hopanone
4.Flashfraktion	n-Alkohole, Triterpenoidalkohole, Hopanole
5.Flashfraktion	Steroidalkohole, bifunktionalisierte Triterpenoidalkohole, Hopanole

Eine Glassäule (20 cm lang, 1 cm ID) wurde unten mit Glaswolle verschlossen und unter Klopfen mit 5 g desaktiviertem Kieselgel 60 (40-63  $\mu$ m, für 2 h bei 180°C aktiviert und mit 5% H<sub>2</sub>O (bidestilliert) desaktiviert; Gritter et al., 1987) gepackt. Den Abschluss bildete eine 1 cm hohe Schicht aus Natriumsulfat. Die so vorbereitete Säule konnte unter leichtem Stickstoffüberdruck (<1 bar) mit 40 ml *n*-Hexan konditioniert werden, wobei eine Tropfgeschwindigkeit von 2 Tropfen/s eingestellt wurde.

Nach dem Aufgeben eines Aliquots (i.d.R.  $\frac{1}{2}$ ) der Neutralfraktion wurde die 1. Flashfraktion mit 18 ml *n*-Hexan/Dichlormethan (1:1 v/v) eluiert, die 2. Flashfraktion mit 22 ml *n*-Hexan/Dichlormethan (1:1 v/v), die 3. Flashfraktion mit 9 ml Dichlormethan und die 4. Flashfraktion mit 27 ml Dichlormethan. Die 5. Flashfraktion wurde mit 70 ml Dichlormethan/Methanol (9:1 v/v) abgetrennt. Die erhaltenen Fraktionen wurden am Rotationsverdampfer eingeengt, in Präparategläschen überführt und im leichten Stickstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz eingeblasen und gravimetrisch gemessen.

Abb. 4.1.3 zeigt anhand der gaschromatographischen Analysen exemplarisch den Elutionsbereich der pentacyclischen Triterpenoide und Sterole in der 3., 4. und 5. Flashfraktion der Probe Hn 1,80. Es wurde eine apolare 60 m lange HP-1-MS-Kapillarsäule zur Analyse verwendet (s. Tab. 4.3.2).



Abb. 4.1.3: Elutionsbereich der pentacyclischen Triterpenoide und der Sterole (als TMS-Ether) in rekonstruierten Ionenstrom(RIC)-Chromatogrammen der 3., 4. und 5. Flashfraktion der Probe Hn 1,80. RT = Retentionszeit. (GC-Säule: 60m HP-1-MS).

# 4.2 VERGLEICH DER EXTRAKTIONSMETHODEN

Unterschiedliche Extraktionsmethoden weisen eine jeweils unterschiedliche Wirksamkeit für bestimmte Biomarkergruppen auf. In Abb. 4.2.1 ist der Anteil der Fraktionsausbeuten am organischen Kohlenstoff der in dieser Arbeit extrahierten Proben dargestellt. Zum einen werden die Ausbeuten der Extraktion nach der Hydrolyse (HY) mit denen der Extraktion des Ultraschallverfahrens (US) kohlenstoffreicher Proben ( $C_{org}$ -Gehalt >30%; Abb. 4.2.1A), zum anderen die Ausbeuten der beschleunigten Lösemittelextraktion (ASE) mit denen der Extraktion des Ultraschallverfahrens (US) kohlenstoffärmerer Proben ( $C_{org}$ -Gehalt <10%) verglichen (Abb. 4.2.1B).

# 4.2.1 EXTRAKTION KOHLENSTOFFREICHER PROBEN NACH HYDROLYSE UND DURCH DAS ULTRASCHALLVERFAHREN

Der Anteil des Gesamtextrakts ist bei der HY mit 24,9%  $\pm$  9,2% (Anteil am C<sub>org</sub>) gegenüber dem der US mit 4,5%  $\pm$  1,4% wesentlich höher, da neben den freien auch die vor der Hydrolyse veresterten organischen Komponenten extrahiert wurden. Bei der HY liegt der Anteil des löslichen Bitumens mit 4,5%  $\pm$  2,8% immer noch deutlich höher als bei der US mit 2,6%  $\pm$  1,0%. Die Abnahme der Differenz (vom fünffachen auf das



Abb. 4.2.1: Durchschnittliche relative Fraktionsausbeuten der unterschiedlichen Extraktionsmethoden mit Standardabweichung: (A) kohlenstoffreiche Proben ( $C_{org} > 30\%$ ) und (B) kohlenstoffärmere Proben ( $C_{org} < 10\%$ ). HY – Extraktion nach Hydrolyse, US – Ultraschallextraktion; ASE – beschleunigte Lösemittelextraktion.

1,7fache) deutet auf einen erhöhten Asphaltenanteil des Gesamtextrakts bei der HY hin. Ein qualitativer Unterschied wird auch durch die Anteile der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoff- bzw. der Heterokomponentenfraktion der HY deutlich:  $0,2\% \pm 0,1\%$  bzw.  $2,7\% \pm 1,3\%$ . Die entsprechenden Anteile der US sind einerseits mit  $0,3\% \pm 0,1\%$  (Aliphaten/Aromatenfraktion) höher bzw. andererseits mit  $1,7\% \pm 0,7\%$  (Heterokomponentenfraktion) niedriger als bei der HY. Im Mittel werden mit der US höhere Ausbeuten der unpolaren Komponenten erzielt, wogegen die Hydrolyse Komponenten freisetzt und den polaren Anteil des Gesamtextrakts stark erhöht.

Eine alkalische Hydrolyse des organischen Materials ist für die Freisetzung der gebundenen Triterpenole notwendig, um sie für die Extraktion mit organischen Lösemitteln verfügbar zu machen (Koch, 2002). Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe werden durch ein polares Lösemittelgemisch im wässrigen Medium schlechter extrahiert als durch ein weniger polares Lösemittelgemisch mittels Ultraschallextraktion in Abwesenheit von Wasser.

# 4.2.2 EXTRAKTION KOHLENSTOFFÄRMERER PROBEN DURCH ASE UND ULTRA-Schallverfahren

Die Fraktionsausbeuten differieren bei den beiden Extraktionsverfahren nur sehr wenig. Die Anteile des Gesamtextrakts, der löslichen Bitumenfraktion und der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstofffraktion liegen bei der ASE 0,1% bis 0,2% höher als die jeweiligen Anteile bei der US. Der Anteil der Heterokomponentenfraktion ist bei der ASE um knapp 0,1% niedriger als bei der US.

Bei beiden Verfahren handelt es sich um gleichwertige Methoden, was die Ausbeute betrifft. Das ASE-Verfahren hat allerdings durch den niedrigeren Lösemittelbedarf und die Automation, d.h. die dadurch geringere Aufsichtszeit, entscheidende Vorteile gegenüber dem betreuungsintensiven Ultraschallverfahren.

# 4.3 GASCHROMATOGRAPHISCHE, GASCHROMATOGRAPHISCH/MAS-SENSPEKTROMETRISCHE UND GASCHROMATOGRAPHISCH/ISO-TOPENMASSENSPEKTROMETRISCHE ANALYTIK

Um Verbindungen gaschromatographisch besser trennen bzw. erfassen zu können, müssen solche Komponenten, die eine oder mehrere freie funktionelle Gruppen tragen (i.d.R. -COOH und/oder -OH) derivatisiert, d.h. verestert und/oder verethert werden.

Die Verbindungen werden dadurch an apolaren Säulen (z.B. HP-1, DB-5) chromatographisch trennbar.

# 4.3.1 DERIVATSIERUNG DES PROBENMATERIALS

Vor der Derivatisierung wurden die Fraktionen geteilt, um einerseits Rückstellproben für weitere Messungen zu haben, und um andererseits bei hohen Fraktionsauswaagen die Ionenquelle der Massenspektrometer nicht zu überlasten.

# 4.3.1.1 Trimethylsilylierung mittels MSTFA

Die Proben wurden entsprechend ihrer Auswaage geteilt, so dass beim löslichen Bitumen eine Gesamtkonzentration aller Verbindungen von ca. 2 mg/ml, bei den weiteren Fraktionen ca. 1 mg/ml erhalten wurde. Das entsprechende Aliquot wurde in 25  $\mu$ l DCM abgenommen und zusammen mit 25  $\mu$ l *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoracetamid (MSTFA, F<sub>3</sub>C-CO-N(CH<sub>3</sub>)-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) im Microvial im Ultraschallbad suspendiert. Die Gläschen wurden für eine Stunde bei 70°C in den Trockenschrank gegeben, wobei die Carboxyl- und Hydroxylverbindungen mittels des MSTFA unter Abspaltung des Methyl-*N*-trifluoracetamids in ihre Trimethylsilylderivate überführt wurden. Bis zur anschließenden GC- und GC/MS-Analyse wurden die Proben zum Abkühlen stehen gelassen.

# 4.3.2 GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYTIK

Gaschromatograph	HP 5890 Serie II
Injektor	Gerstel® KAS 3
Temperaturprogramm	$60^{\circ}C(5s) \rightarrow 8^{\circ}C/s \rightarrow 300^{\circ}C(60s)$
InjVolumen	1µl (Autosampler)
Trägergas	Helium, lineare Flussgeschwindigkeit von 25 cm/s
Trennsäule	30 m x 0,25 mm ID Quarzkapillare (J&W Scientific)
	DB-5; 0,25 µm Filmdicke
Temperaturprogramm	$60^{\circ}C (1 \text{ min}) \rightarrow 3^{\circ}C/\text{min} \rightarrow 305^{\circ}C (50 \text{ min})$
Detektor	FID (Flammenionisierungsdetektor)

Tab. 4.3.1: Aufnahmebedingungen der GC/FID-Analyse.

Die Datenaufnahme erfolgte online mit einem Rechnersystem der Firma Hewlett Packard und die Datenauswertung mit der Software *HPChemStation A.04.01* (Hewlett Packard).

# 4.3.3 GASCHROMATOGRAPHISCH/MASSENSPEKTROMETRISCHE ANALYTIK

Gaschromatograph	HP 5890 Serie II
Injektor	Gerstel® KAS 3
Temperaturprogramm	$60^{\circ}C(5s) \rightarrow 8^{\circ}C/s \rightarrow 300^{\circ}C(60s)$
InjVolumen	1µl (Autosampler)
Trägergas	Helium, lineare Flussgeschwindigkeit von 24 cm/s
Trennsäule	60 m x 0,25 mm ID Quarzkapillare
	HP-1 MS; 0,25 µm Filmdicke
Temperaturprogramm	$60^{\circ}C (2 \text{ min}) \rightarrow 15^{\circ}C/\text{min} \rightarrow 150^{\circ}C \rightarrow 2^{\circ}C/\text{min} \rightarrow 300^{\circ}C$
	(45 min)
Massenspektrometer	MAT 95 Q
Ionisierungsenergie	70 eV
Scangeschwindigkeit	1,2 scans/Dekade
Scanbereich	50-700 u

Tab. 4.3.2: Aufnahmebedingungen der GC/MS-Ana	lvse.
---	-------

Die Datenaufnahme erfolgte online mit einem Rechnersystem der Firma Digital (jetzt Chrompack) und die Datenauswertung mit der Software ICIS 8.2.1 (Thermo Finnigan, Egelsbach, Deutschland).

# 4.3.4 IDENTIFIZIERUNG VON VERBINDUNGEN

Ausgewählte Verbindungen sind mit ihren jeweiligen charakteristischen Fragmenten im Massenspektrum im Anhang (s. 8.2) aufgeführt.

# 4.3.4.1 Homologe Reihen

Die Identifizierung der *n*-Alkane, *n*-Alkohole und *n*-Fettsäuren erfolgte in den Gaschromatogrammen der Aliphaten- bzw. Gesamtfraktion aufgrund von Vergleichen relativer Retentionszeiten mit Standardgemischen. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum und Gesetzmäßigkeiten der homologen Reihen wurden ebenfalls herangezogen.

Die Zuordnung der ω-Hydroxycarbonsäuren, erfolgte unter Berücksichtigung der Gesetzmäßigkeit der homologen Reihe durch Vergleich charakteristischer Fragmente im Massenspektrum.

# 4.3.4.2 Triterpenoidketone und -alkohole

Die Identifizierung der pentacyclischen Triterpenoidketone und -alkohole basierte auf dem Vergleich von relativen Retentionszeiten in den Chromatogrammen und vor allem der charakteristischen Massenfragmente dieser Verbindungen mit publizierten Daten (u.a. Budzikiewicz & Djerassi, 1961; Djerassi et al., 1962; Budzikiewicz et al., 1963;

Palmer & Bowden, 1977; Ekman & Ketola, 1981; Itoh et al., 1982; Burnouf-Radosevich et al., 1985; Noble et al., 1985; ten Haven et al., 1987; Volkman et al., 1987; Matsunaga et al., 1988; ten Haven et al., 1992a; 1992b; Killops & Frewin, 1994; Logan & Eglinton, 1994; Rullkötter et al., 1994; Heinzen et al., 1996; Vilegas et al., 1997 und Massenspektrendatenbank NIST (National Institute of Standards and Technology, USA)).

In Tab. 4.3.3 werden alle identifizierten und einige unbekannte Triterpenoide nach ihrer Retentionszeit sortiert aufgelistet und die entsprechenden diagnostischen Fragmente aufgeführt. Die Massenspektren der unbekannten Verbindungen sind im Anhang in Abschnitt 8.2.1 aufgeführt.

 

 Tab. 4.3.3: Liste der identifizierten und einiger unbekannter Triterpenoide mit diagnostischen Fragmenten.

Retentions- zeit [min] (60m HP-1)	Sym- bol	Verbindung	Diagnostische Fragmente (relative Intensität) Molekülion ist fett gedruckt (als TMS-Ether und -Ester gemessen)	Referenz <sup>1)</sup> (Derivat des Referenzspektrums)
01:29:56	A <sub>α</sub>	epi-Taraxerol	<b>498</b> (10), 483(3), 408(2), 393(10), 359(3), 284, 296, 204(100), 190(95), 189(35), 147, 135. 121(60), 73	
01:30:53		Homo-hopanon	<b>426</b> (20), 411(10), 369(5), 205(30), 191(100), 163, 123, 109, 95(40), 81, 69, 55	
01:32:13	a	Taraxerenon	<b>424</b> , 409, 300(90), 285(60), 204(100), 189(30), 133 (45)	1
01:33:02	b	Oleanenon	<b>424</b> , 409, 218(100), 203, 189	1
01:33:56	u1	unbekannt*	<b>424</b> , 409, 218, 205(100), 203(45), 273(20), 189(22), 191(18), 109, 95, 55	1;2
01:34:24	c <sub>i</sub>	Isomultiflorenon	<b>424</b> (25), 409, 300, 271, 257(50), 245(40), 218, 205(100), 191, 149, 109, 95	1;2
01:34:51	d	Ursenon	<b>424</b> , 409, 218(100), 203, 189, 147, 95, 55	
01:34:56	e	Lupenon	<b>424</b> , 409, 381, 368, 342, 313(40), 245, 218, 205(100), 189, 161, 149, 135, 123, 121, 109(60), 95, 81, 69, 55	1;2
01:35:01	Α	Taraxerol	<b>498</b> (20), 483(10), 393, 374(30), 359(20), 284(20), 257(10), 218(35), 204(100), 189(30), 175, 147, 135, 121, 73	3 (TMS-Ether)
01:35:28		δ-Amyrin	<b>498</b> , 483, 279, 229, 218, 204, 189,	3 (TMS-Ether)
01:36:04	В	β-Amyrin	<b>498</b> , 483, 218(100), 203>189, 73	4 (TMS-Ether)
1:36:21	f	Lupanon	<b>426</b> , 277, 274, 259, 218, 205(100), 109, 95, 55	2
01:36:33	g	Glutinon	<b>424</b> , 274(100), 259, 218, 119, 109, 95, 55	1
01:36:47	Gα	epi-Glutinol	<b>498</b> , 483, 408(23), 393 (20), 274(47), 259(45), 205(20), 187(30), 173, 149, 134(100), 129(55), 95, 73, 55	5 (freier Alkohol)
01:36:55	c	Multiflorenon	<b>424</b> (10), 409, 271, 257(23), 245(30), 218(100), 205(60), 109, 95	2
01:37:41	D	α-Amyrin	<b>498</b> , 483, 218(100), 203<189, 73	4 (TMS-Ether)
01:38:05	Е	Lupeol	<b>498</b> , 483, 408, 393, 369, 299, 279, 231, 217, 203, 189(100),	3 (TMS-Ether)
01:38:28		Cycloartenol	<b>498</b> , 483, 408(100), 393(80), 365(50), 339(40), 297, 286, 271, 203, 175, 147, 135(35), 95(45), 69(60)	6 (TMS-Ether)
01:39:35	F	Lupanol	<b>500</b> , 485, 410, 395, 371(40), 205(20), 189(100), 163, 149, 136, 109, 95, 81, 69, 55	5 (Acetat)

Retentions- zeit [min] (60m HP-1)	Sym- bol	Verbindung	Diagnostische Fragmente (relative Intensität) Molekülion ist fett gedruckt (als TMS-Ether und -Ester gemessen)	Referenz <sup>1)</sup> (Derivat des Referenzspektrums)
01:40:24	<b>B</b> <sub>ac</sub>	Oleanolsäure	<b>600</b> , 585, 482(35), 320(50), 203(100), 189(40), 133, 73 (40)	4 (TMS-Ether und -Ester)
01:40:52	U3	unbekannt*	<b>498</b> , 470, 341, 95(100)	
01:41:06		24-Methyl- cycloartenol a	<b>512</b> , 497, 422(100), 407, 379, 353, 300, 135, 95	5 (freier Alkohol)
01:41:47		24-Methyl- cycloartenol b	<b>512</b> (3), 497(7), 422(100), 407(70), 379(65), 353(25), 300(10), 135, 95(50), 73(50), 55(35)	5 (freier Alkohol)
01:42:09	D <sub>ac</sub>	Ursolsäure	<b>600</b> , 585, 482, 320(100), 279, 203(95), 189(35), 133(35), 119, 73(40)	4 (TMS-Ether und -Ester)
01:42:45	h	Friedelin	<b>426</b> (45), 411, 341, 302(30), 273(50), 246, 218, 205, 191, 179, 163, 149, 137, 123, 109, 95(100), 75, 69, 55(50)	1; 2
01:42:47	G	Glutinol	<b>498</b> , 454, 408, 274(100), 259(81)	7 (Acetat)
01:42:49		unbekannt*	<b>602</b> (13), 587(10), 512(15), 497(8), 451(100), 422, 395(30), 73(70)	
01:43:30	U4	unbekannt	<b>500</b> , 485, 410, 395, 347, 237(100),	
01:43:35	Boh	Erythrodiol	<b>586</b> , 571, 496, 216,203,189	4 (TMS-Ether)
01:44:31	U5	unbekannt*	<b>498</b> , 483, 400(75), 393, 357(100), 332, 310, 267(20), 241, 227, 189, 173, 159, 121, 95, 75, 55(30)	
01:44:47	D <sub>oh</sub>	Uvaol	<b>586</b> (-), 571, 496(95), 481, 216(100), 203, 189, 161	8 (TMS-Ether)
01:46:02	u2	unbekannt*	<b>424</b> (60), 409, 218, 205(55), 191(35), 137(100), 109, 95	
01:46:07	U6	unbekannt*	<b>498</b> , 191(58), 189(60), 109(100), 69	
01:47:54	J	Betulin	<b>586</b> , 571, 496(68), 483(70), 393(50), 279, 229, 216, 203(95), 191, 189(100), 147, 135, 109, 95	8 (TMS-Ether)
01:48:15	J <sub>ho</sub>	Betulinaldehyd	<b>512</b> (35), 497, 484, 496, 422, 383, 292, 279, 245, 217, 203(30), 189(100), 175, 135(45)	
01:49:18	J <sub>ac</sub>	Betulinsäure	<b>600</b> , 585, 510, 483, 471, 393, 353, 320(25), 292(30), 279, 226, 203(40), 189(90), 175, 73(100)	2 (Methylester)

	Fortsetzung v	von Tab.	4.3.3:	Liste der	Triterp	enoide
--	---------------	----------	--------	-----------	---------	--------

<sup>1)</sup> **1** = Wardroper (1979); **2** = Budzikiewicz et al. (1963); **3** = Killops und Frewin (1994); **4** = Burnouf-Radosevich et al. (1985); **5** = Ahmad und Atta-ur-Rahman (1994); **6** = NIST; **7** = Matsunaga et al. (1988); **8** = Heinzen et al. (1996)

\* = Die Massenspektren der unbekannten Verbindungen sind im Abschnitt 8.2.1 im Anhang abgebildet.

**Glutinol** (Glut-5-en-3 $\beta$ -ol) und *epi*-Glutinol (Alnusenol, Glut-5-en-3 $\alpha$ -ol) wurden anhand ihrer Massenspektren und des in der Literatur beschriebenen Vorkommens von Glutinol in Erlenblättern (Hegnauer, 1962) identifiziert. Eine Standardsubstanz oder ein Vergleichsspektrum als Trimethylsilylether stand von keinem der beiden Glutinolepimere zur Verfügung. Die Ähnlichkeit der gemessenen TMS-Ether-Spektren sind den Literaturdaten des Acetats von Glutinol (Matsunaga et al., 1988) bzw. des freien *epi*-Glutinols (Ahmad & Rahman, 1994) so groß, dass es sich höchstwahrscheinlich um die genannten Verbindungen handelt (s. Abb. 4.3.1 I). Die relative Retentionszeit verschiedener pentacyclischer Triterpenoidalkohole mit einer Hydroxylfunktion in 3 $\beta$ - Stellung ist größer als die vergleichbare Retentionszeit des  $3\alpha$ -Epimers (Itoh et al., 1982).

*epi*-Taraxerol (Taraxer-14-en-3 $\alpha$ -ol) wurde durch die Ähnlichkeit der Massenspektren und eine kürzere Retentionszeit gegenüber Taraxerol (Taraxer-14-en-3 $\beta$ -ol) zugeordnet (s. Abb. 4.3.1 II).

Bei zwei unbekannten Verbindungen mit Molekülion bei m/z 512 handelt es sich sehr wahrscheinlich um **24-Methylcycloartenol-Isomere**, da sie jeweils um 14 Masseneinheiten verschobene Hauptfragmente im Vergleich mit dem Trimethylsilylether-Spektrum von Cycloartenol aufweisen (s. Abb. 4.3.1 III). Die Daten der hochauflösenden Messung zur Bestimmung der exakten Masse bestätigen, dass es sich um eine Methylgruppe handeln muss und nicht um einen Keto-Sauerstoff, was ebenfalls ein um 14 u erhöhtes Molekülion erklärt hätte (Scholz-Böttcher, pers. Mitt., 1999).



Abb. 4.3.1: Massenspektren und Strukturen der pentacyclischen Triterpenoide (I) *epi*-Glutinol und Glutinol und (II) *epi*-Taraxerol und Taraxerol und des (III) tetracyclischen Triterpenoids Cycloartenol und eines Methylcycloartenol-Isomers.

# 4.3.5 QUANTITATIVE UND SEMIQUANTITATIVE AUSWERTUNG DER IDENTIFIZIERTEN VERBINDUNGEN

Eine Übertragung der qualitativen Identifizierung einzelner Peaks entsprechend der GC/MS-Auswertung auf die GC/FID-Chromatogramme war nicht bei allen Verbindungen möglich. Da unterschiedliche Säulen benutzt wurden (30 m DB-5 bzw. 60 m HP-1 MS, s. Kap. 4.3.2 bzw. 4.3.3), kam es zu nicht exakt nachvollziehbaren Verschiebungen der Retentionszeiten von Verbindungen, die nicht innerhalb einer homologen Reihe bzw. derselben Stoffgruppe (z.B. Triterpenoidalkohole) anzutreffen waren. Zusätzlich erschwerte die große Zahl der verschiedenen Triterpenoide in den meisten Torfproben eine eindeutige Zuordnung im Gaschromatogramm.

Die quantitativen Ergebnisse ausgewählter Verbindungen sind im Anhang (s. 8.1) tabellarisch aufgelistet.

# 4.3.5.1 Homologe Reihen

Die Verbindungen der homologen Reihen wurden über die Flächen der FID-Signale relativ zum ISTD (Squalan (Aliphatenfraktion), Androstanol (lösliche Bitumenfraktion und Neutralfraktion)) quantifiziert.

#### 4.3.5.2 Triterpenoidketone und -alkohole

Die Gehalte der im RIC-Chromatogramm der Neutralfraktion zugeordneten pentacyclischen Triterpenoidketone bzw. -alkohole wurden über ihre Signalintensitäten relativ zu Androstanon bzw. Androstanol semiquantitativ bestimmt. Die Gehalte der Verbindungen Betulin und Betulinaldehyd wurden aus dem RIC-Chromatogramm der löslichen Bitumenfraktion semiquantitativ bestimmt, um eine Verringerung des Gehalts durch Diskriminierung bei der weiteren säulenchromatographischen Auftrennung auszuschließen. Betulin war infolge der Verluste bei der Auftrennung in der Neutralfraktion um den Faktor 2 bis 5 geringer enthalten als in der löslichen Bitumenfraktion.

# 4.3.6 GASCHROMATOGRAPHISCH/ISOTOPENMASSENSPEKTROMETRISCHE ANALYTIK

Eine Harnstoffadduktfraktion der Aliphatenfraktion eines Schilftorfs wurde isotopenmassenspektrometrisch vermessen. Die Messung sollte zeigen, ob der  $\delta^{13}$ C-Wert des geradzahligen C<sub>24</sub> *n*-Alkans dem der anderen langkettigen *n*-Alkane ähnlich ist. Die Bestimmung des Verhältnisses der stabilen Kohlenstoffisotope ( ${}^{13}C/{}^{12}C$ ) einzelner Komponenten erfolgte durch die Kopplung eines Gaschromatographen (GC) mit einem Isotopenmassenspektrometer (irm-MS; isotope-ratio-monitoring) über ein Mikroverbrennungssystem als Interface. Nach Passieren der gaschromatographischen Trennsäule werden die Komponenten in dem Verbrennungssystem zu CO<sub>2</sub> oxidiert. Bevor die Verbrennungsgase in das Massenspektrometer gelangen, wird Wasser mithilfe einer von Helium umströmten Nafion-Membran entfernt. Außerdem werden die bei der Verbrennung entstehenden Stickoxide zu Stickstoff reduziert. Zur Bestimmung des  ${}^{13}C/{}^{12}C$ -Verhältnisses werden kontinuierlich die Ionenspuren der Massen *m/z* 44, 45 und 46 registriert.

Die absolute Bestimmung der Menge an <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> und <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> ist, bedingt durch verschiedene Effekte wie z.B. die Massendiskriminierung, nicht möglich (Ricci et al., 1994). Deswegen wird das Isotopenverhältnis des Kohlendioxids relativ zu dem Verhältnis des PDB-Standards (aus der Pee Dee Belemnite-Formation) angegeben, dessen <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C-Verhältnis 0,0112372 (Craig, 1957) beträgt. Die isotopische Zusammensetzung von Kohlenstoff wird in  $\delta^{13}$ C-Werten in Promille angegeben. Der  $\delta^{13}$ C-Wert des PDB-Standards beträgt definiftionsgemäß 0‰. Die  $\delta^{13}$ C-Werte einzelner Komponenten errechnen sich nach folgender Formel:

$$\delta^{13}C = \frac{({}^{13}C/{}^{12}C)\text{Probe} - ({}^{13}C/{}^{12}C)\text{Standard}}{({}^{13}C/{}^{12}C)\text{Standard}} *1000 \quad \text{Gleichung (2)}$$

Da der PDB-Standard nur in begrenzter Menge verfügbar ist, wird i.d.R. mit Kohlendioxid, das relativ zum PDB-Standard kalibriert ist, als Referenzgas gearbeitet. Das Referenzgas wird zu Beginn und zum Ende jeder Messung in das System gegeben. Die so ermittelten  $\delta^{13}$ C-Werte werden außerdem mithilfe eines internen Probenstandards mit bekanntem  $\delta^{13}$ C-Wert korrigiert.

Gaschromatograph	HP 5890 Serie II
Injektor	Gerstel® KAS 3
Temperaturprogramm	$60^{\circ}C(5s) \rightarrow 8^{\circ}C/s \rightarrow 300^{\circ}C(60s)$
InjVolumen	1µl (Autosampler)
Trägergas	Helium, lineare Flussgeschwindigkeit von 18,2 cm/s
Trennsäule	25 m x 0,32 mm ID Quarzkapillare
	Ultra 2 (HP); 0,17 µm Filmdicke
Temperaturprogramm	$60^{\circ}C (2 \text{ min}) \rightarrow 3^{\circ}C/\text{min} \rightarrow 305^{\circ}C (50 \text{ min})$
Isotopenmassenspektrometer	MAT 252
Ionisierungsenergie	70 eV
Beschleunigungsspannung	10 kV

Tab. 4.3.4: Aufnahmebedingungen für die GC/irm-MS-Analyse.

Im Torf unterscheidet sich der  $\delta^{13}$ C-Wert des *n*-C<sub>24</sub>H<sub>50</sub> nicht von den Werten der langkettigen Homologen (Tab. 4.3.5). Das in Rhizomen von *Phragmites australis* ebenfalls in markanter Konzentration nachgewiesene C<sub>24</sub>-*n*-Alkan hat dort eine etwas schwerere Isotopensignatur als das C<sub>23</sub>- bzw. C<sub>25</sub>-*n*-Alkan (Tab. 4.3.5). Die Differenz des aus dem Rhizom stammenden C<sub>24</sub>-*n*-Alkans beträgt zu seinen direkt benachbarten Homologen 2,3‰ (Behrens, 1996; s. Tab. 4.3.5) und liegt in einer von Collister et al. (1994) festgestellten Abweichung von durchschnittlich 2,4‰ (im Maximum 6‰) bei  $\delta^{13}$ C-Werten, die für *n*-Alkane in Blattwachsen von C<sub>3</sub>-Pflanzen ermittelt wurden. Der gewichtete  $\delta^{13}$ C Mittelwert (s. Tab. 4.3.5) der *n*-Alkane im Schilftorf mit –34,5‰ stimmt sehr gut mit dem von –34,7‰ in den Rhizomen überein. Allerdings nehmen beim Torf die  $\delta^{13}$ C-Werte der Einzelkomponenten mit zunehmender Kettenlänge ab, während es bei den Rhizomen genau umgekehrt ist. Beides wurde für C<sub>3</sub>-Pflanzenmaterial beobachtet (Collister et al., 1994; Lockheart et al., 1997; Lockheart et al., 1998).

Eine andere (biologische) Quelle als eine pflanzliche scheint für das  $C_{24}$ -*n*-Alkan unwahrscheinlich zu sein. Trotzdem kann es z.B. durch bakteriellen Abbau einer längerkettigen Verbindung erzeugt worden sein, wobei es keiner weiteren Isotopenfraktionierung unterlag.

	Schilftorf	Schilfrhizome <sup>1)</sup>	Schilfblätter <sup>1)</sup>
n-Alkan	$\delta^{I3}C$ -Wert	$\delta^{I3}C$ -Wert	$\delta^{I3}C$ -Wert
(Kohlenstoffzahl)	[‰]	[‰]	[‰]
23	-32,5	-35,4	-35,0
24	-33,2	-33,1	-
25	-33,6	-35,4	-35,5
26	-35,8	-	-
27	-34,3	-36,1	-36,8
28	-37,1	-	-
29	-34,1	-31,9	-32,1
30	-40,3	-	-
31	-35,9	-32,6	-
32	-	-32,3	-
33	-37,8	-32,2	-
Ø <sup>2)</sup>	-34,5	-34,7	-35,4

Tab. 4.3.5:  $\delta^{13}$ C-Werte der *n*-Alkane eines Schilftorfs (Vareler Tief, ICBM Nr. 345) und von Schilfrhizomen bzw. -blättern.

<sup>1)</sup> Behrens, 1996

<sup>2)</sup> Gewichteter Mittelwert =  $(\Sigma([c_i]*\delta i))/\Sigma[c_i]$ ; mit i = 23-33, wobei c<sub>i</sub> der Gehalt des *n*-Alkans mit i Kohlenstoffatomen ist.

# 4.4 STATISTISCHE METHODEN

# 4.4.1 CLUSTERANALYSE

Die Verteilungen der *n*-Alkane (mit einer Kettenlänge von 21 bis 35 Kohlenstoffatomen; 90 Datensätze) und der quantifizierten pentacyclischen Triterpenoidketone und –alkohole (22 verschiedene Triterpenoide; 25 Datensätze) in den Proben des Kerns S1 wurden mithilfe einer hierarchisch agglomerierenden Clusteranalyse untersucht. Auf der Basis der Bray-Curtis-Ähnlichkeitsmatrix wurde eine Analyse mit einem Statistikprogramm (Primer 5.0) durchgeführt. Der Bray-Curtis Koeffizient S (Bray & Curtis, 1957) repräsentiert das Maß der Ähnlichkeit der Proben bezogen auf den angewandten Parameter (hier die relativen *n*-Alkan- bzw. Triterpenoidgehalte). S erhöht sich mit steigender Ähnlichkeit. Die Ähnlichkeitsmatrix basiert nur auf Relativverteilungen der *n*-Alkane bzw. pentacyclischen Triterpenoide, d.h. auf standardisierten Daten ohne Transformation der Originaldaten.

# 4.4.2 MEHRDIMENSIONALE SKALIERUNG (MDS)

Die Mehrdimensionale Skalierung (MDS) basiert ebenfalls auf der Ähnlichkeitsmatrix. Wie bei der Clusteranalyse wurden ebenfalls standardisierte und untransformierte Datensätze benutzt, um die Bray-Curtis-Ähnlichkeiten zu errechnen (Statistikprogramm Primer 5.0). Zusammen mit der Clusteranalyse ermöglicht MDS zwischen verschiedenen Gruppen von Proben zu unterscheiden. Eine Absicherung der Zuordnung kann durch den sog. Stresswert erfolgen. Für eine zweidimensionale Zuordnung stellt ein Stresswert von kleiner als 0,05 eine hervorragende Darstellung der analysierten Daten dar. Ein Wert kleiner als 0,1 korrespondiert mit einer guten Darstellbarkeit des Datensatzes. Ein Stresswert unter 0,2 ermöglicht immer noch eine gut interpretierbare zweidimensionale Gesamtdarstellung, allerdings deuten Werte, die gegen 0,2 gehen, keine große Verlässlichkeit der Detaildarstellung an. Stresswerte größer als 0,3 zeigen an, dass die abgebildeten Punkte einer willkürlichen Verteilung in einer zweidimensionalen Darstellung gleichen (Clarke & Warwick, 1994).

# 4.5 VERWENDETE REAGENZIEN, LÖSEMITTEL UND GERÄTE

Reagenz	chem. Formel	Reinheitsgrad	Lieferant	Sitz des Lieferanten
Kaliumhydroxid-	KOH·H <sub>2</sub> O	suprapur	Merck	Darmstadt,
monohydrat				Deutschland
Kieselgel 60			Merck	Darmstadt,
(40-63 μm)				Deutschland
Kieselgel 100			Merck	Darmstadt,
(63-200 µm)				Deutschland
MSTFA	$F_3C$ -CO-N(CH <sub>3</sub> )-		CS Chromato-	Langerwehe,
	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		graphie Service	Deutschland
Natriumsulfat	$Na_2SO_4$	für organische	Merck	Darmstadt,
		Spurenanalyse		Deutschland
Salzsäure	HCl	p.A.	Sigma-Aldrich	Seelze, Deutschland
Lösemittel				
Dichlormethan	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		eigene Destillation	
<i>n</i> -Hexan	$n-C_{6}H_{14}$	für Pestizidrück-	Scharlau Chemie	Barcelona, Spanien
		standsanalytik	S.A.	
Isopropanol	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	für Pestizidrück-	Scharlau Chemie	Barcelona, Spanien
		standsanalytik	S.A.	
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	für Pestizidrück-	Scharlau Chemie	Barcelona, Spanien
		standsanalytik	S.A.	
Wasser	$H_2O$	ISO 3696 Grad 1	Reinigung durch	
		Spezifikation	Elgastat Maxima	

# Tab. 4.5.1: Verwendete Reagenzien und Lösemittel.

# Tab. 4.5.2: Verwendete Geräte.

Gerätebezeichnung	Modellbezeichnung	Hersteller	Sitz des Herstellers
ASE	ASE 200	Dionex	Idstein. Deutschland
Coulometer	CM 5012	UIC Inc.	Joliet, Illinois, USA
Elementaranalysator	LECO SC 444	Leco Instrumente GmbH	Mönchengladbach, Deutschland
Gaschromatograph	HP 5890 Serie II	Hewlett-Packard (jetzt: Agilent Technologies Deutschland GmbH)	Böblingen, Deutschland
Gefriertrocknungs- anlage	Christ Beta 1-8	Martin Christ Gefrier- trocknungsanlagen GmbH	Osterode am Harz, Deutschland
Glas-Vakuum- filtrationsgerät	16315	Sartorius AG	Göttingen, Deutschland
Isotopen- massenspektrometer	MAT 252	Finnigan MAT (jetzt: Thermo Finnigan GmbH)	Egelsbach, Deutschland
Kapillarsäule GC	DB-5, 30 m	J&W Scientific (jetzt: Agilent Technologies Deutschland GmbH)	Böblingen, Deutschland
Kapillarsäule GC/irm- MS	Ultra-2, 25 m	Hewlett-Packard (jetzt: Agilent Technologies Deutschland GmbH)	Böblingen, Deutschland
Kapillarsäule GC/MS	HP-1 MS, 60 m	Hewlett-Packard (jetzt: Agilent Technologies Deutschland GmbH)	Böblingen, Deutschland
Kaltaufgabesystem für Gaschromatograph	KAS 3	GERSTEL GmbH & Co.KG	Mühlheim an der Ruhr, Deutschland
Massenspektrometer	MAT 95 Q	Finnigan MAT (jetzt: Thermo Finnigan GmbH)	Egelsbach, Deutschland
Planetenkugelmühle	Pulverisette 5	Fritsch GmbH	Idar-Oberstein, Deutschland

Ultraschall-	Sonorex Super RK	BANDELIN electronic	Berlin, Deutschland
Reinigungsbad	510H	GmbH & Co. KG	
Wasserreinigungs-	Elgastat Maxima	ELGA LabWater Group	High Wycombe, Bucks,
system	-	_	England
Zentrifuge	4K10	Sigma Laborzentrifugen	Osterode am Harz,
		GmbH	Deutschland

# Fortsetzung Tab. 7.2.5: Verwendete Geräte.

# **5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION**

# 5.1 ELEMENTGEHALTE DES KERNS S1

Der pleistozäne Sand enthält sehr wenig organischen Kohlenstoff. Durch die Durchwurzelung ausgehend von den ehemals darüber angesiedelten Pflanzen steigt der Wert zum Hangenden leicht. Sowohl der Basaltorf als auch die anderen beiden Torfschichten sind gut an ihren hohen Corg-Gehalten zu erkennen (s. Abb. 5.1.1). Innerhalb des Basaltorfs sind zwei Abschnitte unterscheidbar: zwischen 8,25 m und 7,97 m beträgt der Corg-Gehalt um die 49% und sinkt zwischen 7,97 m und 7,81 m auf 35% (s. Tab. 5.1.1). Der Schwefelgehalt sinkt von einem extrem hohen Wert von 14,7% in der untersten Basaltorfprobe auf durchschnittlich 4,5% oberhalb von 8,19 m, einen für Niedermoortorfe typischen Wert (Naucke, 1990). Die bei 7,81 m aufliegende lagunäre Sequenz enthält mit durchschnittlich 17,7% weniger Corg, aber gleichbleibend 4,8% Sges. Für den darüber liegenden Torf erhöht sich der organische Kohlenstoffgehalt wieder auf knapp über 50%, wobei der Schwefelgehalt auf durchschnittlich 3,1% sinkt.

Der  $C_{org}$ -Gehalt der Wattsequenz beträgt durchschnittlich 0,8%, der  $S_{ges}$ -Gehalt liegt bei 0,4%. Hohe



Abb. 5.1.1: Teufenprofile des organischen Kohlenstoffund Gesamtschwefelgehalts des Kerns S1.

organische Kohlenstoffgehalte einzelner Proben (bis 2,3%) weisen wahrscheinlich auf erodiertes Torfmaterial hin, das in vereinzelten Proben visuell erkennbar war. Im Uferwallbereich steigt der organische Kohlenstoffgehalt stark an und erreicht bei der obersten Probe 6,1%. Der Schwefelgehalt steigt nur geringfügig auf 0,6%.

Die dem Uferwall aufliegenden drei Proben, die bei den Altersbestimmungen und Großrestanalysen durch ihre Besonderheiten (zu junges Alter, Hochmoorelemente) auffielen und einen Sekundäreintrag vermuten lassen, sind anhand ihrer Kohlenstoff- und Schwefelgehalte unterscheidbar. Alle drei Proben setzen mit steigenden  $C_{org}$ -Werten (2,22 m - 13,9%; 2,20 m - 28,4%; 2,18 m - 34,9%) den Übergang vom Uferwall zum Torf fort. Der S<sub>ges</sub>-Gehalt der Probe bei 2,22 m (direkt über dem Uferwall) ist mit 1,3%

aber deutlich geringer als der Gehalt der beiden (nach oben) folgenden Proben mit 5,2% bzw. 6,4% (2,20 m bzw. 2,18 m). Der abrupte Wechsel des Schwefelgehalts deutet die unterschiedliche Herkunft des Probenmaterials an. Die darauffolgende Probe des Klappkleis bei 2,17 m weist mit einem Schwefelgehalt von 4,9% auf eine ähnliche Eintragsquelle oder einen ähnlichen Bildungsumstand hin und unterscheidet sich damit von dem S<sub>ges</sub>-Gehalt der anderen beide Klappkleiproben bei 2,16 und 2,15 m, die 2,5% und 2,9% S<sub>ges</sub> aufweisen.

Die Niedermoorsequenz des Oberen Torfs, mit Klappkleilagen im Liegenden und Hangenden, zeichnet sich durch hohe organische Kohlenstoffgehalte (durchschnittlich 48,5%) und für Niedermoore typische Schwefelgehalte (3,2%) aus (s. 2.4.1.1).

Der Übergangsmoortorf (1,40 - 1,34 m) mit einem Klappklei im Liegenden kann vom Hochmoortorf (1,34 - 1,18 m) durch höhere Schwefelgehalte (Hu: 3,2%; Hh: 1,9%) abgegrenzt werden. Für den Hochmoortorf sind die Schwefelgehalte uncharakteristisch hoch (s. 2.4.1.3). Die durchschnittlichen organischen Kohlenstoffgehalte der letztgenannten Torfe liegen leicht unter dem C<sub>org</sub>-Gehalt der Niedermoorsequenz des Oberen Torfs.

Obwohl eine klare visuelle Unterscheidung der Klappkleilagen bei der Probennahme möglich war, weisen beide Klappkleilagen, durch die organischen Kohlenstoffgehalte indiziert, einen Einfluss der angrenzenden Torfschichten auf.

Das klastische Sediment des Grodens ist von 1,17 - 1,10 m kalkfrei ( $C_{org} = 4,2\%$ ), geht anschliessend von 1,10 - 0,30 m ( $C_{org} = 1,1\% = C_{anorg}$ ) in kalkhaltiges Sediment über und ist generell durch sehr niedrige Schwefegehalte (0,1%) charakterisiert.

Teufenbereich [m] <sup>1)</sup>	Genese	Proben- zahl	Organischer Kohlenstoff [%]		Anorganischer Kohlenstoff [%]		Gesamtschwefel [%]	
			Min/max <sup>2)</sup>	$MW^{3)}$	min/max <sup>2)</sup>	$MW^{3)}$	<i>min/max</i> <sup>2)</sup>	$MW^{3)}$
0,30-1,10	Groden	16	0,8 / 1,7	1,1	0,6 / 1,3	1,10	0,1 / 0,1	0,1
1,10-1,17	Groden, kalkfrei	3	3,6 / 4,8	4,2	0,0 / 0,0	0,02	0,1 / 0,1	0,1
1,18-1,34	Oberer Torf (Hh)	8	35,4 / 49,0	44,0	0,1 / 0,1	0,07	1,4 / 2,2	1,9
1,34-1,40	Oberer Torf (Hu)	3	39,7 / 43,2	40,9	0,1 / 0,1	0,06	3,0 / 3,7	3,2
1,42-1,51	Klappklei	5	4,8 / 12,6	8,5	0,1 / 0,6	0,30	1,5 / 3,1	2,3
1,51-2,14	Oberer Torf (Hn)	31	39,4 / 55,3	48,5	0,0 / 0,1	0,05	2,1 / 4,3	3,2
2,14-2,17	Klappklei	3	8,1 / 18,8	13,1	0,0 / 0,1	0,05	2,5 / 4,9	3,4
2,17-2,21	Torf	2	28,4 / 34,9	31,6	0,0 / 0,0	0,04	5,2 / 6,4	5,8
2,21-2,23	Torf/Uferwall	1	13,9	13,9	0,0	0,03	1,3	1,3
2,23-2,89	Uferwall	14	1,5 / 6,1	2,7	0,0 / 1,1	0,50	0,2 / 1,1	0,6
3,00-7,38	Watt	55	0,1 / 2,3	0,8	0,3 / 1,3	0,90	0,1 / 1,5	0,4
7,40-7,55	Torf	8	33,5 / 51,9	46,8	0,0 / 0,0	0,03	2,4 / 4,4	3,1
7,55-7,79	Lagunäre Sequenz	8	16,2 / 20,3	17,7	0,0 / 0,0	0,02	3,1 / 5,9	4,8
7,83-7,97	Basaltorf	7	31,6 / 38,7	34,6	0,0 / 0,0	0,02	3,9 / 6,4	4,5

Tab. 5.1.1: Minimal-, Maximal- und Mittelwerte von C<sub>org</sub>-, C<sub>anorg</sub>- und S<sub>ges</sub>-Gehalten der verschiedenen Schichten des Kerns S1

7,97-8,25	Basaltorf	14	45,8 / 51,6	48,8	0,0 / 0,0	0,02	4,0 / 11,1	6,0
8,25-8,31	Basaltorf	3	33,8 / 41,4	37,7	0,0 / 0,0	0,02	10,8 / 14,7	12,6
8,31-8,65	Pleistozäner Sand	5	0,1 / 1,3	0,5	0,0 / 0,1	0,03	0,1 / 0,5	0,3

Fortsetzung Tab. 5.1.1: Corg-, Canorg- und Sges-Gehalte der verschiedenen Schichten

Proben, die nicht eindeutig einer Schicht zugeordnet werden konnten, wurden nicht einbezogen
 minimaler bzw. maximaler Wert im angegebenen Teufenbereich

<sup>3)</sup> MW = Mittelwert

Die Torfschichten können leicht durch ihre hohe organischen Kohlenstoffgehalte identifiziert werden. Innerhalb dieser Sequenzen werden Veränderungen des organischen Materials durch variierende Elementgehalte (vor allem S<sub>ges</sub>) angezeigt. Abweichungen des Schwefelgehalts lassen vor allem die Proben bei 2,17, 2,18 und 2,20 m und den Übergangsmoorbereich (1,34 – 1,40 m) von den angrenzenden Proben unterscheiden.

Beim größten Teil der Probe aus 2,22 m Tiefe handelt es sich wahrscheinlich um die ursprüngliche Sukzession des Uferwalls in ein holzreiches Niedermoor, das bei 2,14 m Kernteufe seinen Anschluss findet. Das im Vergleich zur Probe bei 2,13 m  $(2383 \pm 31 \text{ J.v.h.})$  geringere <sup>14</sup>C-Alter der Probe bei 2,22 m (2245 \pm 29 \text{ J.v.h.}) wird vermutlich durch geringe Anteile des nach oben anschliessenden jüngeren Sekundäreintrags erzeugt.

#### 5.2 N-ALKANE

*n*-Alkane haben ein hohes paläochemotaxonomisches Potential (s. 2.5.2.1). Verteilungsmuster dieser Verbindungsklasse z.B. in Torflagen ermöglichen, die Herkunft des organischen Materials festzustellen, wenn das Vorkommen der n-Alkane auch für die torfbildenden Pflanzen bekannt ist, aus deren Resten sich die Torfe zusammensetzen.

#### AUSGEWÄHLTES TORFBILDENDES PFLANZENMATERIAL 5.2.1

Der Gesamtgehalt der n-Alkane variiert in dem untersuchten Pflanzenmaterial je nach Pflanzenteil stark. So besitzen Erlenblätter mit 971 µg/g Trockengewicht (TG) einen sehr hohen Gehalt, Blätter der Moorbirke mit 153 µg/g TG (Behrens, 1996) noch einen mittelhohen Gehalt an n-Alkanen mit deutlicher Bevorzugung der ungeradzahligen Homologen. Die Rinde jeweils derselben Baumart beinhaltet n-Alkane nur in Spuren und ohne Dominanz der ungeradzahligen Verbindungen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass *n*-Alkane von Bäumen fast ausschliesslich aus den Blattwachsen stammen (s. Kap. 2.5.1.1). Hingegen wurden in den Blättern der Moorbeere (*Vaccinium uliginosum*) nur relativ geringe Mengen an *n*-Alkanen (41  $\mu$ g/g TG) nachgewiesen. In einem ähnlichen Konzentrationsbereich (51  $\mu$ g/g TG) bewegen sich die *n*-Alkane des Torfmooses (*Sphagnum palustre*).

# 5.2.1.1 Laubbäume (Schwarzerle und Moorbirke)

Das Verteilungsmuster der *n*-Alkane in den Erlenblättern wird außer durch das C<sub>29</sub>- auch von dem C<sub>27</sub>*n*-Alkan dominiert. Rieley et al. (1991) beschreiben für *Alnus glutinosa* ebenfalls ein Verteilungsmuster der *n*-Alkane, das von den C<sub>27</sub>- und C<sub>29</sub>-Homologen gleichermaßen dominiert wird (Abb. 5.2.1). Die Dominanz des C<sub>27</sub>- und/oder C<sub>29</sub>-*n*-Alkans wird allgemein für Blätter von Bäumen auch anderer Arten beschrieben. Behrens (1996) fand für Blätter der Moorbirke (*Betula pubescens*) vor allem ein Maximum beim C<sub>27</sub>-*n*-Alkan (Abb. 2.5.1). Bei anderen Baumarten tritt die C<sub>27</sub>-Verbindung als Maximum im Verteilungsmuster der *n*-Alkane in den Blattwachsen auf: Rotbuche – *Fagus sylvatica* oder Silberweide – *Salix alba* (Rieley et al.,



1991; Collister et al., 1994). Andere Baumarten bilden bevorzugt n-C<sub>29</sub>H<sub>60</sub>, z.B. Bergahorn – *Acer pseudoplatanus* oder Rosskastanie – *Aesculus hippocastanum* (Rieley et al., 1991; van Bergen et al., 1997). Hiervon abweichend wird das C<sub>31</sub>-*n*-Alkan bevorzugt u.a. bei folgenden Baumarten gebildet: Esche – *Fraxinus excelsior* oder Tupelobaum – *Nyssa sylvatica* (Sever, 1972; van Bergen et al., 1997). Für die Stieleiche (*Quercus robur*) gibt es unterschiedliche Ergebnisse, so wird von n-C<sub>27</sub>H<sub>56</sub> (Rieley et al., 1991) bzw. von n-C<sub>29</sub>H<sub>60</sub> (Collister et al., 1994) als Maximum berichtet. Eine Erklärung für diese Diskrepanz kann außer in einer natürlichen Varietät auch in der unterschiedlichen Saisonalität des Untersuchungsmaterials (s. 2.5.2.1) begründet sein.

Für die in Bruchwäldern Nordwestdeutschlands vorkommenden Baumarten wie Schwarzerle und Moorbirke sowie strauchbildende Weidenarten (nicht bruchwaldtorfbildend) herrscht bei den *n*-Alkanverteilungsmustern der Blattwachse eine Dominanz des C<sub>27</sub>- und/oder C<sub>29</sub>-*n*-Alkans vor. Dadurch ist eine Unterscheidungsmöglichkeit von Niedermoor- und Hochmoorvegetation anhand von bestimmten *n*-Alkanen gegeben (s. 2.5.2.1).

# 5.2.1.2 Torfmoos

Das *n*-Alkanverteilungsmuster des Torfmooses Sphagnum palustre zeigt eine bimodale Verteilung mit einem deutlichen Maximum beim  $C_{23}$ -*n*-Alkan und einem schwach ausgeprägten Nebenmaximum beim  $C_{31}$ -*n*-Alkan (Abb 5.2.2). Das  $C_{21}$ -*n*-Alkan ist neben *n*- $C_{23}$ H<sub>48</sub> am höchsten konzentriert. Vergleichsmuster (Baas et al., 2000; Nott et al., 2000) zeigen für dieselbe Torfmoosart Verteilungsmuster der *n*-Alkane, die am *n*- $C_{21}$ H<sub>44</sub> und *n*- $C_{23}$ H<sub>48</sub> relativ abgereichert sind (Abb 5.2.2), wobei das zweite Maximum beim *n*- $C_{31}$ H<sub>64</sub> bei Nott et al. (2000) deutlicher ausgeprägt ist. Eine grundsätzliche Übereinstimmung der Verteilungsmuster ist vorhanden, auch wenn eine Varianz deutlich zu beobachten ist.





Abb. 5.2.3: Verteilungsmuster der *n*-Alkane in verschiedenen *Vaccinium*-Arten.

#### 5.2.1.3 Moorbeere

Das n-Alkanverteilungsmuster der Moorbeere (Vaccinium uliginosum) zeigt, ähnlich dem untersuchten Torfmoos, eine bimodale Verteilung mit einem Maximum beim  $C_{23}$ - und einem weiteren beim  $C_{27}$ -*n*-Alkan (Abb. 5.2.3). Ein Vergleich mit anderen Vaccinium-Arten zeigt keine Übereinstimmung (Abb. 5.2.3), da beide anderen Arten eine unimodale Verteilung mit einem Maximum beim n-C<sub>29</sub>H<sub>60</sub> aufweisen. Ein Grund für die Verschiedenartigkeit der in dieser Arbeit untersuchten Moorbeere im Vergleich zur Ähnlichkeit der beiden anderen beerentragenden Arten ist nicht offensichtlich. V. oxycoccus und V. uliginosum wachsen unter sehr ähnlichen Umweltbedingungen im Hochmoor (Grosse-Brauckmann, 1996). Eine Erklärung könnte u.a. eine geringe Reife des untersuchten Pflanzenmaterials sein, da es von einer lebenden Pflanze stammte (s. 2.5.2.1). Mit zunehmender Reife könnte das Verteilungsmuster der *n*-Alkane in der Moorbeere den Verteilungsmustern der anderen *Vaccinium*-Arten ähnlicher werden.

# 5.2.1.4 Diagenetische Veränderung des Verteilungsmusters der *n*-Alkane

In einem 23-jährigen Feldexperiment wurde der Abbau von Heidekraut (Calluna vulgaris) verfolgt und das zersetzte Pflanzenmaterial auf Isotopenwerte und Gehalte der *n*-Alkane untersucht (Huang et al., 1997). Dabei blieb das Maximum beim n-C<sub>31</sub>H<sub>64</sub> im Verteilungsmuster der homologen Reihe über den untersuchten Zeitraum (drei Stichproben: 0,5, 7 und 23 Jahre altes Probenmaterial) erhalten, kurzkettige ungeradzahlige Homologe (C25-, C27- und C29-n-Alkane) stiegen in ihrem Gehalt relativ an. Huang et al. (1997) vermuteten einen mikrobiellen Abbau langkettiger Lipide, der die Dominanz der ungeradzahligen n-Alkane aufrecht erhält und kurzkettige Homologe bildet. Desweiteren kann der Abbau und die Defunktionalisierung von n-Fettsäuren, *n*-Methylketonen oder *n*-Alkoholen, die zur Bildung neuer *n*-Alkane führen, neben der Biodegradation auch ohne biologische Unterstüzung erfolgen. Diese Prozesse finden allerdings wahrscheinlich erst während der thermischen Reifung des abgelagerten organischen Materials (Lichtfouse & Collister, 1992) und nicht während der frühen Diagenese bei niedrigen Temperaturen (Huang et al., 1997) statt. Die mikrobielle Überarbeitung ist während der frühen Diagenese wahrscheinlich der einflussreichste Faktor zur Veränderung des n-Alkanverteilungsmusters (bzw. des gesamten organischen Materials).

# 5.2.1.5 Verteilungsmuster mit Dominanz geradzahliger *n*-Alkane

Verteilungsmuster höherer Landpflanzen mit einer geradzahligen Dominanz der *n*-Alkane haben sich bisher niemals reproduzieren lassen (G. Eglinton, pers. Mitt., 2000). Hohe Relativkonzentrationen geradzahliger *n*-Alkane sind häufig nicht natürlichen Ursprungs und werden auf Kontaminationen zurückgeführt (z.B. das *n*-C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>; Lehtonen & Ketola, 1993; Ficken et al., 1998). Ein entsprechendes Auftreten von geradzahligen Maxima in Verteilungsmustern höherer Landpflanzen muss deshalb äußerst kritisch gesehen werden. Z.B. berichteten Sever et al. (1972) von einem in einigen Moorpflanzen dominierenden C<sub>28</sub> *n*-Alkan, dass auch durch massenspektroskopische Methoden nachgewiesen wurde. Die Unterschiedlichkeit der analysierten Pflanzenarten (Fuchsschwanzbärlapp - *Lycopodium alopecuroides*, eine Farnpflanze, wenigblütige Schnabelbinse – *Rhynchospora oligantha*, ein einkeimblättriger Bedecktsamer, und fadenförmiger Sonnentau – *Drosera filiformis*, ein zweikeimblättriger Bedecktsamer) in denen das  $n-C_{28}H_{58}$  dominiert, lässt eine Kontamination wahrscheinlich erscheinen.

## 5.2.2 ABGELEITETE N-ALKANPARAMETER

5.2.2.1 nAPVEI (*n*-Alkane Peat Vegetation Evaluation Indicator, *n*-Alkan-Torfvegetationsbewertungsindikator)

Untersuchungen an torfbildenden Pflanzen und Torfen (Behrens, 1996; Köller, 1998; Wöstmann, 2000) ergaben, dass eine Dominanz des C<sub>27</sub>- bzw. C<sub>29</sub>-*n*-Alkans bei den niedermoorartigen Proben vorherrscht, wogegen hochmoorartige Pflanzen und die aus ihnen resultierenden Torfe ein Maximum beim C<sub>31</sub>-*n*-Alkan aufweisen (s.o., 2.5.2.1). Die in der Literatur beschriebenen torfbildenden Pflanzen und Torfe bestätigen die Beobachtungen (u.a. Cranwell, 1973; Rieley et al., 1991; Farrimond & Flannagan, 1996) und unterstützen die Hypothese, Niedermoor- von Hochmoorvegetation durch einen *n*-Alkanparameter unterscheiden zu können, der die Hauptkomponenten der *n*-Alkane einbezieht. Gegenüber dem *n*-Alkandreiecksdiagramm (s. 2.5.2; Köller, 1998) hat ein einfacherer prozentualer Verhältniswert den Vorteil, dass einer Probe ein bestimmter Wert zugeordnet werden kann. Der nAPVEI (*n*-Alkane Peat Vegetation Evaluation Indicator, *n*-Alkan-Torfvegetationbewertungsindikator) errechnet sich folgendermaßen:

nAPVEI[%] = 
$$\frac{[n - C_{31}H_{64}]}{([n - C_{27}H_{56}] + [n - C_{29}H_{60}] + [n - C_{31}H_{64}])} *100$$
 (3)

Ein hoher Wert des nAPVEI (>50%) weist auf eine Hochmoor- bzw. hochmoorartige Übergangsmoorvegetation hin, ein niedriger Wert (<50%) auf eine Niedermoor- bzw. niedermoorartige Übergangsmoorvegetation.

# 5.2.2.2 *Phragmites*-Peat Indicator (PPI)

Das C<sub>24</sub>-*n*-Alkan wurde in Rhizomen des Schilfrohrs (*Phragmites australis*) in für geradzahlige *n*-Alkane ungewöhnlich hohen Gehalten nachgewiesen. Der Anteil von n-C<sub>24</sub>H<sub>50</sub> am Gesamtgehalt der *n*-Alkane schwankt zwischen 7% und 8% für die Rhizome, die keinen Kontakt mit Salzwasser hatten (Behrens, 1996; Freese, 2001). Rhizome des Schilfrohrs, die periodisch vom Meer überflutet wurden, enthalten hingegen

mit 1,7% keine signifikant erhöhte Menge des n-C<sub>24</sub>H<sub>50</sub> (Freese, 2001). Schilfblätter enthalten ebenso wie Blätter von Laubbäumen zwischen 0,8% und 2% C<sub>24</sub>-n-Alkan (Behrens, 1996; Freese, 2001). Das typische Verteilungsmuster des Schilfrhizoms wird in *Phragmites*-Torfen wiedergefunden (Abb. 5.2.4; Behrens, 1996; Köller, 1998;

Wöstmann, 2000; Scholz-Böttcher, pers. Mitt., 1999), wobei der Anteil des  $n-C_{24}H_{50}$  in den korrespondierenden Torfen zwischen 4% und 16% liegt (Köller, 1998; Wöstmann, 2000; Scholz-Böttcher, pers. Mitt., 1999). Ein erhöhter Anteil des C24-n-Alkans am Gesamtgehalt der n-Alkane lässt somit einen Rückschluss auf die Anwesenheit von Schilfrhizomen im abgelagerten Torf zu, wobei gegenüber dem reinen Pflanzenmaterial sogar eine Anreicherung des n-C<sub>24</sub>H<sub>50</sub> stattfinden kann (Abb. 5.2.4, unterstes Verteilungsmuster). Die Gesamtkonzentration der n-Alkane der untersuchten Proben, die Schilfrhizome enthalten, übersteigt selten 100 µg/g Corg. Aufgrund dieses geringen Eintrags ist die Abwesenheit der Rhizome nicht eindeutig belegbar, da eine Überprägung des Musters durch andere, zusätzliche Einträge stattgefunden haben kann.

Die Auswertung von 54 Torfproben aus Nordwestdeutschland (Rautenberg, 1997; Köller, 1998; Scholz-Böttcher, pers. Mitt., 1999) mit und ohne Schilfanteil ergab, dass ein PPI>5% (*Phragmites*-Peat Indicator, Schilftorfindikator) einen nachweisbaren Schilfanteil im Torf anzeigt und Werte >10% sehr reinen Schilftorfen zugeordnet werden können. Werte >12% deuten sogar auf eine relative Anreicherung der *n*-Alkane der Kettenlängen mit 23, 24 und 25 Kohlenstoffatomen hin. Dies könnte als Hinweis auf eine bakterielle Aktivität gewertet werden,

Rhizome des Schilfrohrs (Phragmites australis; Behrens, 1996) Konzentration [µg/g TG] PPI = 9% 6 5 4 3 2 21 23 25 27 29 31 33 35 Blätter des Schilfrohrs 40 (Phragmites australis; Behrens, 1996) PPI = 2%23 25 27 29 31 33 35 21 Schilftorf (Loxstedt - ICBM 1371) (Scholz-Böttcher, pers. Mitt.) Konzentration [µg/g C<sub>org</sub>] 0 1 1 3 PPI = 6% 21 35 23 25 27 29 31 33 Schilftorf (Loxstedt - ICBM 1363) (Scholz-Böttcher, pers. Mitt.) 140 Konzentration [µg/g Corg] PPI = 15% 120 100 80 60 40 20 25 27 29 31 Kohlenstoffzahl 21 23 33 35 Abb. 5.2.4: Verteilungsmus-

Abb. 5.2.4: Verteilungsmuster der *n*-Alkane in Schilfrhizomen, Schilfblättern und zwei verschiedenen Schilftorfen mit Angabe des PPI-Werts.



die nach der Ablagerung der Pflanzen die genannten *n*-Alkane, das C<sub>24</sub>-*n*-Alkan sogar bevorzugt, weiter produzieren. Ein Abbau der längerkettigen (C<sub>26</sub> – C<sub>33</sub>) zu den kürzerkettigen (C<sub>23</sub> – C<sub>25</sub>) *n*-Alkanen wäre möglich, da die Gesamtgehalte der *n*-Alkane verschiedener Schilftorfproben in ähnlichen Konzentrationsbereichen liegen (s. Abb. 5.2.4). Der PPI errechnet sich nach folgender Gleichung (4):

$$PPI[\%] = \frac{[n - C_{24}H_{50}]}{\Sigma \text{ aller } n \text{ - Alkangehalte (der Alkane mit 21 bis 35 C - Atomen)}} *100 (4)$$

# 5.2.3 DIE AN ORGANISCHEM MATERIAL REICHEN SCHICHTEN DES SCHWEIBURG-KERNS S1

Für die Torfschichten ergeben sich verschiedene charakteristische *n*-Alkanverteilungsmuster, die in drei unterschiedliche Grundmuster unterteilt werden können. Ein Vergleich mit den botanischen Großrestanalysen (GRA) bzw. der eigenen Probenbeschreibung zeigt, dass jedes dieser Grundmuster einem bestimmten Vegetations- bzw. Torftyp zugeordnet werden kann.

Die Kennzeichnung der Torfarten bei graphischen Darstellungen erfolgt anhand folgender Farbzuordnung:

Hh (Hochmoortorf) = dunkelgelb  $(\blacksquare)$ 

Hu (Übergangsmoortorf) = gelbgrün (

Hn (Niedermoortorf) oder Hl (Bruchwaldtorf) = dunkelgrün (

Hp (Schilftorf) = grün ( $\square$ ).

• Die Verteilungsmuster der durch Hochmoorvegetation dominierten Torfproben (Kernteufe: 1,19 - 1,35 m; Probenteufe der GRA: 1,28 - 1,30 m) werden, wie oben erwähnt, durch ein deutliches Maximum des C<sub>31</sub>- und C<sub>33</sub>*n*-Alkans charakterisiert (s. Abb. 5.2.5, Hh 1,21).

• Die Proben der reinen Schilftorfe haben neben einem Maximum des  $C_{23}$ -*n*-Alkans ein stark ausgeprägtes  $C_{24}$ *n*-Alkan, in dem sonst von ungeradzahligen Homologen dominierten bimodalen Verteilungsmuster (s. Abb. 5.2.5, Hp 8,02). Auch dies entspricht den Ergebnissen der oben aufgeführten Untersuchungen.

• Das dritte Grundmuster wird durch die Dominanz des  $C_{27}$ - und des  $C_{29}$ -*n*-Alkans geprägt (s. Abb. 5.2.5, Hl 8,28), wobei die entsprechenden Torfproben der Bruchwaldvegetation zugeordnet werden können (Kernteufe:



Abb. 5.2.5: Verteilungsmuster der *n*-Alkane in verschiedenen Torfen des Schweiburg-Kerns S1. Hh = Hochmoortorf; Hl = Bruchwaldtorf; Hp = Schilftorf

1,85 - 2,13 m bzw. 8,22 - 8,30 m; Probenteufe der GRA: 1,79 - 1,815 m bzw. 8,25 -8,31m).

Die *n*-Alkanverteilungsmuster, die von diesen Grundmustern mehr oder weniger stark abweichen, könnten zum großen Teil rechnerisch durch eine Überlagerung der drei Grundmuster mit unterschiedlichen Anteilen erzeugt werden. Bei den Torfen mit den abweichenden Mustern handelt es sich aber nicht aussschließlich um Mischproben der drei genannten Vegetationsarten. In der Großrestanalyse wurden weitere Torfarten beschrieben bzw. enger klassifiziert. Beim Niedermoor tritt z.B. ein Seggentorf auf (GRA: 1,61 - 1,63 m), allerdings mit mäßigem Schilfanteil. Die Verteilungsmuster können also auch durch andere zusätzliche Pflanzen geprägt worden sein.

5.2.3.1 *n*-Alkanparameter (nAPVEI, PPI,  $C_{23}/C_{31}$ )





Abb. 5.2.6: Teufenverlauf des organischen Kohlenstoffgehalts, der n-Alkanparameter nAPVEI (n-Alkane Peat Vegetation Evaluation Indicator) und PPI (Phragmites-Peat Indicator) und des C23/C31-Verhältniswerts in den kohlenstoffreichen Schichten des Schweiburg-Kerns S1. 75 <sup>1)</sup> nach Nott et al. (2000)

Proben der organisch-kohlenstoffreichen Schichten des Schweiburg-Kerns S1 läßt im Teufenverlauf mehrere Vegetationswechsel erkennen (Abb. 5.2.6).

# - Basaltorf

Der nAPVEI zeigt mit Werten unter 40% im gesamten Basaltorf Niedermoorvegetation an. Der Indikator erhöht sich von 5 – 10% am unteren Ende (8,30 - 8,20 m, der Bruchwaldvegetation entsprechend, s. GRA 8,25 - 8,31 m) über Werte von 20 – 25% bei 8,20 - 8,05 m bis auf 30 - 35% bei 8,05 - 7,80 m. Der PPI (Schilftorfindikator) erhöht sich im Basaltorf von 1% (8,30 - 8,20 m) über 4,5 – 5% (8,20-8,05 m) auf über 14% (8,05 - 7,95) und zeigt damit den Übergang von Bruchwald- zur Schilfvegetation innerhalb des Niedermoores an. Mit einem fallenden PPI auf 5 – 7% bei 7,95 – 7,80 m wird deutlich, dass der Anteil von *Phragmites* am organischen Material sinkt. Der sinkende Schilfanteil wird von einer Verringerung des C<sub>org</sub>-Gehalts begleitet (s.a. Tab. 5.1.1).

Der von Nott et al. (2000) entwickelte *Sphagnum*-Parameter ( $C_{23}/C_{31}$ ) wurde für Hochmoortorfe entwickelt und ist nicht auf Niedermoortorfe anwendbar. Er korreliert im Niedermoor, unter Abweichungen, mit dem PPI, da Schilftorfe ebenfalls einen erhöhten Anteil am  $C_{23}$ -*n*-Alkan aufweisen (Abb. 5.2.6).

# - Lagunäre Sequenz

Die lagunäre Sequenz wird durch einen recht gleichmässigen nAPVEI mit Werten zwischen 25 - 35% bzw. hohen PPI-Werten von 5 - 11% charakterisiert. Daraus folgt, dass *Phragmites australis* einen großen Anteil am abgelagerten organischen Material hat. Das C<sub>23</sub>/C<sub>31</sub>-Verhältnis korreliert aus den genannten Gründen weiterhin mit dem PPI.

# - Unterer schwimmender Torf

Im unteren schwimmenden Torf schwankt der nAPVEI-Wert zwischen 25% und knapp 50%. Der erhöhte Wert für die Probe Hu 7,41 steht in Übereinstimmung mit der Großrestanalyse, die Hochmoorelemente in einem Teil der Probe festgestellt hat. Der PPI-Wert sinkt von 11% bei 7,54 m kontinuierlich auf 1% bei 7,42 – 7,38 m. Die in der Großrestanalyse gefundenen Schilfanteile in Hu 7,41 (s. Tab. 3.2.4) werden durch den PPI allerdings nicht erfasst. Eine Überprägung durch andere Pflanzen ist sehr wahrscheinlich. Die Schilfvegetation wechselt zu einer niedermoorartigen bzw. hochmoorartigen Übergangsmoorvegetation. Die oberste Probe des unteren Torfs bei 7,39 m

mit einem nAPVEI-Wert von 37% spricht allerdings nicht für eine abgeschlossene, sondern eine abgebrochene Sukzession zum Hochmoor, die wahrscheinlich von der transgredierenden Nordsee unterbunden wurde.

- Oberer Torf

Die unterste Probe des Oberen Torfs über dem Uferwall bei 2,22 m mit einem nAPVEI-Wert von 23% und einem PPI-Wert von 2% deutet auf ein Niedermoor ohne wesentlichen Schilfanteil hin, wahrscheinlich eine auf dem Uferwall entstandene Bruchwaldvegetation. Der nAPVEI-Wert der beiden darüberliegenden Proben (2,21 - 2,17 m)mit 47 bzw. 52% deutet auf eine hochmoorartige Vegetation hin, die sich aber innerhalb dieses kurzen Zeitraums nicht autochthon gebildet haben kann (s.a. 3.2.6.5). Die in der botanischen Großrestanalyse nachgewiesenen Hochmoorpflanzenreste bestätigen die Aussage, die durch einen erhöhten nAPVEI getroffen werden kann. Ein Anstieg des PPI-Werts von 1% auf 3% könnte auf den in der GRA beobachteten Schilfanteil zurückgehen; allerdings ist der Wert zu niedrig, um eine eindeutige Aussage zu treffen. Die Parameterwerte der Probe des nach oben folgenden Klappkleis liegen so nahe bei den Werten der beiden beschriebenen Torfproben, dass es sich sowohl bei dem Klappklei als auch den Torfproben (2,17 – 2,21 m) um Sekundärablagerungen einer oder mehrerer Sturmflutereignisse aus demselben Zeitraum handeln könnte. Das würde auch das vergleichsweise geringe  ${}^{14}$ C-Alter von 1359 ± 28 J.v.h. der Probe bei 2,17 - 2,19 m erklären (s. Tab. 3.2.3). Der über dem Klappklei liegende Niedermoortorf wird von 2,14 -1,84 durch sehr geringe nAPVEI-Werte von 6-12% und ebenfalls geringe PPI-Werte von 1 - 2% gekennzeichnet. Der in der Großrestanalyse genannte hohe Schilfanteil (s. Tab. 3.2.4) wird sehr wahrscheinlich durch den Blatteintrag dieses holzreichen Torfabschnitts überprägt. Erst bei 1,81 – 1,75 m steigt der PPI von 2% auf 3% an und beträgt bei 1,75 - 1,57 m über 5%. Hiermit einher verläuft ein Vegetationswechsel von Bruchwald zu Seggen mit Schilfanteil, bei dem letzterer immer stärker hervortritt. Der nAPVEI korreliert in den beiden Bereichen mit dem PPI: kontinuierlicher Anstieg des nAPVEI von 12% auf 20%, anschliessend gleichbleibend bei durchschnittlich 26%. Von 1,57 – 1,51 m verbleibt der nAPVEI bei 25%, der PPI fällt hingegen auf 3%, was wahrscheinlich auf eine erneute Veränderung der Vegetation zurückzuführen ist. Der obere Klappklei wird durch relativ hohe nAPVEI-Werte charakterisiert (38 – 49%), der PPI beträgt um 2%. Da keine oberhalb oder unterhalb angrenzende Torfprobe ähnliche Werte aufweist, verdeutlicht der nAPVEI einen Sekundäreintrag des organischen Materials im Klappklei.

Der hochmoorartige Übergangsmoortorf (laut GRA ein *Sphagnum*-Torf, Hu 1,39) oberhalb des oberen Klappkleis zeigt von den Teufen 1,42 – 1,36 m stark steigende nAPVEI-Werte von 17 auf 48%. Ab 1,36 m wird der Übergang in einen Hochmoortorf durch einen hohen nAPVEI-Wert (>70%) gekennzeichnet. Der nAPVEI liegt bei 1,36 – 1,20 m bei durschnittlich 74%. Die oberste Torfprobe (etwas geringerer  $C_{org}$ -Gehalt von 35%) hat einen geringfügig niedrigeren Wert von 65%, womit der Beginn eines Vegetationswechsels, hervorgerufen durch eine transgredierende Nordsee, angezeigt wird. Der C<sub>23</sub>/C<sub>31</sub>-Verhältniswert (nach Nott et al., 2000) vollzieht den Wechsel einer rein *Sphagnum*-dominierten Vegetation des Übergangsmoores zu einer neben *Sphagnum* auch *Calluna* enthaltenen Vegetationsform nach. Danach setzt sich oberhalb von 1,36 m (in Übereinstimmung mit dem nAPVEI) ein Hochmoortorf durch, der keine starke Ausprägung des C<sub>23</sub>-*n*-Alkans, auch nicht in den enthaltenen *Sphagnum*-Anteilen (s. Tab. 3.2.4), aufweist. Der im hochmoorartigen Übergangsmoortorf vorkommende geringe Schilfanteil (s. Tab. 8.3.1) lässt sich durch einen niedrigen PPI-Wert von 1% nicht nachweisen, der im gesamten Hochmoorbereich konstant <1% bleibt.

Die beiden für nordwestdeutsche Torfe entwickelten Parameter nAPVEI und PPI bilden die Vegetationswechsel in den verschiedenen Torfschichten sehr gut ab. Die Ergebnisse der botanischen Großrestanalyse stehen damit in guter Übereinstimmung und ergeben ein komplementäres Bild der Torfentwicklung.

Der  $C_{23}/C_{31}$ -Verhältniswert, der von Nott et al. (2000) für schottische Hochmoortorfe entwickelt wurde, bringt möglicherweise zusätzliche Informationen über nordwestdeutsche Hochmoore. Ob dies in Zusammenhang mit einer Klimaänderung steht, wie es Nott et al. (2000) postulieren, kann hier nicht bewertet werden.

# 5.2.4 DIE WATTSEQUENZ UND DER UFERWALL DES SCHWEIBURG-KERNS S1

Die *n*-Alkanverteilungsmuster der 19 Proben aus der Wattsequenz sind einander sehr ähnlich. Eine unimodale Verteilung mit Maximum beim C<sub>29</sub>-*n*-Alkan und einer ungeradzahligen Bevorzugung deutet auf einen Eintrag höherer Landpflanzen hin. Die geradzahligen *n*-Alkane haben häufig ein Maximum beim *n*-C<sub>24</sub>H<sub>50</sub> (s. Abb. 5.2.7). Der Gesamtgehalt der unverzweigten langkettigen Kohlenwasserstoffe reicht von 140 bis 360 µg/g C<sub>org</sub>. Eine Änderung der Verteilungsmuster ist erst in den obersten beiden Proben des Uferwalls zu sehen (2,27 – 2,23 m), bei denen die Bevorzugung des C<sub>29</sub>- und des C<sub>27</sub>*n*-Alkans deutlicher ausgeprägt ist und der C<sub>org</sub>-Gehalt über 5% steigt (s. Abb. 5.2.7). Der Gesamtgehalt der *n*-Alkane beträgt bei den Uferwallproben zwischen 100 und 200 µg/g C<sub>org</sub>.



5.2.4.1 *n*-Alkanparameter (nAPVEI, PPI,  $C_{23}/C_{31}$ )

Es ist anzunehmen, dass das organische Material der

kohlenstoffarmen Schichten (Wattsequenz, Uferwall) Torfanteile enthält, da es sich bei dem Ablagerungsgebiet, wie beschrieben, um eine Wattenbucht, den Urjadebusen, handelt. Erodiertes Torfmaterial könnte von den Seitenrändern der Bucht stammen, wurde durch Rinnenaktivität frei gesetzt (z.B. erodierter Basaltorf) oder durch Flüsse aus dem Landesinnern in die Bucht transportiert.

- Wattsequenz

Durch sich wenig verändernde *n*-Alkanverteilungsmuster weisen die Parameterwerte entsprechend geringe Schwankungen auf.

Die nAPVEI-Werte liegen zwischen 32% und 34%, d.h. in einem Bereich, in dem sich auch die Werte der Schilftorfproben befinden. Die PPI-Werte variieren relativ stärker und liegen zwischen 3,6% und 4,8% (s. Abb. 5.2.8) und damit etwas niedriger als typische Werte für Schilftorfe.

Bei den Proben der Wattsequenz ist ein Schilfeintrag wahrscheinlich, da beide Parameter auf die gleiche Quelle hindeuten. Die Werte könnten zudem durch eine



Abb. 5.2.8: Teufenverlauf des organischen Kohlenstoffgehalts, des nAPVEI und des PPI im Schweiburg-Kern S1. Die blauen Kurven entsprechen einer vergrößerten Darstellung der x-Achsenwerte.

Mischung des organischen Materials aus erodiertem Nieder- und Hochmoortorf erklärt werden. Obwohl eine große Variabilität des C<sub>org</sub>-Gehalts vorliegt, ändern sich beide Parameterwerte nur geringfügig und weisen auf einen über den gesamten Zeitraum relativ konstant gebliebenen Eintrag hin.

- Uferwall

Innerhalb des Uferwalls zeigen beide Parameter eine größere Variabilität verglichen mit der Wattsequenz. Der nAPVEI steigt zunächst bei dem Übergang Watt/ Uferwall von 30% auf 39% an und sinkt dann bei 2,83 – 2,25 m bis auf 20% und steigt anschliessend bei 2,25 – 2,23 m wieder etwas auf 25% an. Der PPI fällt zunächst beim Übergang Watt/Uferwall von 3,8% auf 3,0%, steigt dann bei 2,83 – 2,50 m auf 4,7% an, bleibt bis 2,33 m konstant und fällt bei 2,27 – 2,23 m auf 3,2%. Das organische Material der Uferwallproben scheint insgesamt inhomogener als das der Wattsedimente zu sein. Die unterste Probe bei 2,83 – 2,78 m könnte hochmoorartige Pflanzenreste enthalten (relativ erhöhter nAPVEI von 39%, relativ geringer PPI von 3,0%), die beiden Proben bei gemittelten 2,45 m bzw. 2,35 m könnten etwas Schilf enthalten (nAPVEI um 30% und PPI >4,5%). Bei den restlichen Proben zeigen die beiden Parameter keine signifikanten Merkmale. Die nach oben zunehmende Durchwurzelung (gekennzeichnet durch den Erlenwurzelfund im Parallelkern S2) wird nur durch den zunehmenden C<sub>org</sub>-Gehalt und nicht die Alkanparameter sichtbar, was nicht verwundert, da Wurzelmaterial von Bäumen wahrscheinlich ebenso wenige *n*-Alkane enthält wie Rindenmaterial.

Der  $C_{23}/C_{31}$ -Verhältniswert nach Nott et al. (2000) korreliert erwartungsgemäß generell mit dem PPI und ist nicht anwendbar.

# 5.2.4.2 Zusammenfassung der Ergebnisse für die *n*-Alkanparameter

Die Interpretation der Parameter nAPVEI und PPI lässt eine (paläo-)chemotaxonomische Klassifizierung der Torfproben zu. Eine Unterscheidung zwischen Hochmoor-, Übergangsmoor- und Niedermoortorfproben (nAPVEI >60%, um 50% und <40%) bzw. eine differenziertere Darstellung des Niedermoortorfmaterials (mittels der Kombination von nAPVEI und PPI) ist möglich. Eine vorherrschende Schilfvegetation (PPI >4,5%) kann deutlich von vorherrschender Bruchwaldvegetation (nAPVEI <25%) unterschieden werden. Übergänge zwischen den Vegetationsarten spiegeln sich ebenfalls in Übergängen bei den Parameterwerten von nAPVEI bzw. PPI wieder.

Der  $C_{23}/C_{31}$ -Verhältniswert nach Nott et al. (2000) korreliert bei den Niedermoortorfproben mit dem PPI, da Schilftorfe eine erhöhte Konzentration des  $C_{23}$ -*n*-Alkans und eine relativ geringe Konzentration des  $C_{31}$ -*n*-Alkans aufweisen. Dort ist er nicht anwendbar. Bei den Hochmoortorfproben hingegen ist der Verhältniswert ein Indikator für Torfmoose. Da aber nicht alle Torfmoose gleich stark am  $C_{23}$ -*n*-Alkan angereichert sind, sind nur qualitative Aussagen möglich. Die Klimarelevanz der Torfmoose bzw. die Korrelation des  $C_{23}/C_{31}$ -Verhältniswertes mit dem Klima, die Nott et. al (2000) beschreiben, kann weder bestätigt noch widerlegt werden.

# 5.2.5 STATISTISCHE BEWERTUNG DER N-ALKANVERTEILUNGSMUSTER

Die vorgestellten Parameter sind nur vereinfachende Verhältnisse aus dem gesamten Verteilungsmuster, da durch sie Datenreduktion (nAPVEI, C<sub>23</sub>/C<sub>31</sub>-Verhältniswert)

bzw. Einzeldatengewichtung (PPI) stattfindet. Dass sie trotzdem zutreffende Aussagen ermöglichen, zeigt eine statistische Auswertung der *n*-Alkangehalte mit den Kettenlängen von 21 bis 35 Kohlenstoffatomen der untersuchten Proben des Kerns S1.

# 5.2.5.1 Clusteranalyse

In dem Baumdiagramm der Clusteranalyse (Abb. 5.2.9) sind generell vier Gruppen von Proben unterscheidbar. Die Zahlen in Klammern entsprechen den Gruppennummern in den Abbildungen.

Klar abgesetzt sind die reinen Hochmoortorfproben (1) (S = 52, nAPVEI >60%). Bei den restlichen Proben gibt es eine deutliche Abgrenzung der Gruppe der Bruchwaldtorf- (2)(S = 64, nAPVEI <15%) von den reinen Schilftorf- (3)(PPI >14 %) und den restlichen (Misch-)Proben (4)(S = 65). Die Mischprobengruppe kann weiter in eine Gruppe mit Proben, die Hochmoorelemente enthalten (4A+4B+4C), und eine weitere Gruppe mit Proben, die verschiedene Anteile von Schilf enthalten (4D+4E+ 4F+4G), unterteilt werden (S = 76).

Untergruppe 4A umfasst drei Proben, die eine bimodale Verteilung mit einem Maximum beim  $C_{31}$ -*n*-Alkan und einem weiteren beim  $C_{27}$ - bzw.  $C_{25}$ -*n*-Alkan aufweisen. Diese Proben enthalten neben Hochmoorelementen weitere nicht identifizierbare Komponenten.

4B umfasst zwei Grodenproben, deren Verteilungsmuster ein Maximum beim  $C_{31}$ -*n*-Alkan haben und die damit den hochmoorartigen Übergangsmoortorfen ähneln. Sie sind am n- $C_{29}H_{60}$  ebenfalls stark angereichert und könnten auch für eine Salz-wiesenvegetation typisch sein.

4C beinhaltet Mischproben mit Hochmoorelementen, die nicht weiter differenziert werden können, aber alle einen erhöhten nAPVEI-Wert (43 - 52%) aufweisen.

4D setzt sich aus zwei Niedermoorproben zusammen, die für einen Bruchwald mit Schilfanteilen typisch sind (PPI = 2,9 bzw. 3,5%; nAPVEI = 20 bzw. 18%).

4E repräsentiert Proben, die einen Vegetationswechsel vom Bruchwald zum Schilf (oder umgekehrt) anzeigen, und im Vergleich zu 4D höhere Schilfgehalte aufweisen (vergleichsweise höherer PPI und/oder nAPVEI).

In der Untergruppe 4F fallen die Watt- und Uferwallproben auf, die sich sehr ähnlich sind (S >94). Eine Ausnahme bildet ufw 2,81. Diese Uferwallprobe enthält etwas mehr Hochmoorelemente als andere Uferwall- und Wattproben (nAPVEI = 39%),



Abb. 5.2.9: Baumdiagramm der Clusteranalyse auf der Basis der Bray-Curtis-Ähnlichkeit (S) von untransformierten, standardisierten *n*-Alkangehalten der Kohlenstoffzahlen 21 bis 35. Die Gruppen 1-4 werden durch S >65 charakterisiert. Gruppe 4 kann mit S >86 weiter differenziert werden (Untergruppen A - G und Einzelproben i - iv). Legende s. Abb. 5.2.10, folgende Seite.

1	- Hochmoortorf	A bkürzungen.
2	- Bruchwald-dominierter Niedermoortorf	gr - Groden
3	- reiner Schilftorf	Hc - Seggentorf Hh - Hochmoortorf
4	- Mischproben	Hl - Bruchwaldtorf
 Α	- Mischproben mit Hoch- und Niedermoorelementen	Hn - Niedermoortorf
В	- Groden	Hp - Schlittori Hu - Übergangsmoortorf
С	- Mischproben mit Hochmoorelementen	la - lagunäre Ablagerung
D	- Bruchwald mit Schilfanteilen	ufw - Uferwall
E	- Übergang: Schilf von/in Bruchwald	Ukk - Klappklei wa - Watt
F	- Mischproben: Watt, Uferwall, Schilf- und Bruchwaldanteile	ind indu
G	- hohe bis dominierende Schilfanteile	

Abb. 5.2.10: Legende zu den Abb. 5.2.9 (Baumdiagramm) und 5.2.11 (MDS-Diagramm).

was auf einen einzelnen Sekundäreintrag (Einschwemmung) zurückgeführt werden könnte, da sowohl die nach oben als auch nach unten nächsten Proben (ufw 2,70 bzw. wa 3,05) keinen ähnlichen Eintrag anzeigen. Desweiteren können innerhalb von 4F noch einige Proben mit erhöhtem Schilfanteil von den Wattproben abgegrenzt werden.

In 4G, der letzten Untergruppe der (Misch-)proben, befinden sich Proben mit erhöhtem bis dominierendem Schilfanteil (PPI = 4,8 - 11,5%). Die Anreicherung des C<sub>24</sub>-*n*-Alkans ist aber noch nicht so weit fortgeschritten wie bei den reinen Schilftorfen der Gruppe 3.

Einige Einzelproben lassen sich keiner der genannten Untergruppen zuordnen: (i) Hn/ufw 2,22; (ii) Hp 7,51; (iii) Hu 1,39 und (iv) Hu/Ukk 1,41.

Einzelne Proben scheinen, an ihrem *n*-Alkanverteilungsmuster gemessen, besser oder weniger gut in bestimmte Gruppen zu gehören, als ihre Parameterwerte es andeuten. Die Probe Hn 1,54 (PPI = 4,8%) fällt in die Gruppe der Schilftorfe, die Proben la 7,66, la 7,69, Hp 7,84 und Hp 7,94 hingegen sind deutlich von den Schilftorfen getrennt, obwohl ihr PPI zwischen 5,0 und 5,8% liegt. Bei den Proben ist der Einfluss des Bruchwaldes oder einer anderen Niedermoorvegetation bereits (oder noch) stärker vorhanden.
# 5.2.5.2 Mehrdimensionale Skalierung (MDS)

Als weitere Absicherung der statistischen Auswertung wurde der Datensatz mittels MDS ausgewertet. Der Bezug der einzelnen Proben bzw. Gruppen zueinander wird durch ihre räumliche Entfernung unter Berücksichtigung der Ähnlichkeit S im MDS-Diagramm deutlicher sichtbar, als es im Baumdiagramm der Fall ist. Ein Stresswert von 0,07 für die zweidimensionale Darstellung zeigt eine verlässliche Darstellbarkeit der Gruppen an (s. 4.4.2). Die in der Clusteranalyse gebildeten Gruppen 1 – 4 und die Untergruppen 4A – 4G werden im MDS-Diagramm (Abb. 5.2.11) durch entsprechende farbliche Markierungen zusammengefasst.

Die Hochmoortorfproben sind in einer Gruppe oben rechts (1), die Bruchwaldtorfproben oben links (2) und die reinen Schilftorfproben unten in der Mitte (3) platziert.



Abb. 5.2.11: Mehrdimensionales Skalierungsdiagramm, das auf der Bray-Curtis-Ähnlichkeitsmatrix beruht. Es wurden untransformierte, standardisierte *n*-Alkangehalte benutzt (MDS - Stresswert = 0,07). Hervorhebung der Hauptcluster 1 - 4 mit S>65 (durchgezogene Linie) und Untercluster von Gruppe 4 mit S>86 (gestrichelte Linie). Legende s. Abb. 5.2.10, vorhergehende Seite.

Diese drei Gruppen sind in dem Diagramm am weitesten voneinander entfernt. Sie stellen damit die Endglieder dar und bestätigen den ersten optischen Eindruck, der durch die *n*-Alkanverteilungsmuster vermittelt und beschrieben wurde (vgl. 5.2.3).

Die Lage des Hauptclusters der Gruppe 4 in der Mitte des MDS-Diagramms verdeutlicht den Mischungscharakter der in ihm enthaltenen Proben aus den drei Randgruppen. Das qualitative Mischungsverhältnis der Untercluster bzw. Einzelproben kann bewertet werden, wenn ihre räumliche Nähe oder Distanz zu den Engliedern 1, 2 oder 3 berücksichtigt wird.

Die Untergruppe 4C mit den Proben, die Hochmoorelemente enthalten, ist erwartungsgemäß räumlich zur Hochmoortorfgruppe (1) ausgerichtet.

Die Proben der Untergruppe 4A weisen eine größerer Distanz zum Endglied 1 auf, entsprechend der geringeren Hochmooranteile. Die räumliche Entfernung der Proben untereinander zeigt gleichzeitig eine große Heterogenität an.

Die Grodenproben des Unterclusters 4B tendieren in eine Richtung, die nicht auf Hochmoortorfproben hinweisen, sondern in eine Richtung, die möglicherweise eine Salzwiesenvegetation repräsentiert.

Die beiden Niedermoortorfproben in 4D zeigen anhand ihrer Nähe zur Gruppe 2 einen Bruchwaldeintrag.

4E weist entsprechend mit größerer Entfernung zu den Bruchwaldtorfen einen geringeren Eintrag der Bruchwaldvegetation auf. Die Uferwallproben in der Untergruppe 4E scheinen einen leicht abweichenden Eintrag anzuzeigen und tendieren in eine Richtung, die typisch für eine Uferwallvegetation sein könnte.

Die Untergruppe 4G der Proben mit hohen bis dominierenden Schilfanteilen tendiert erwartungsgemäß in die Richtung der reinen Schilftorfe.

In der Untergruppe 4F werden alle Watt- und einige Uferwallproben durch ihre große Ähnlichkeit (S >94) eng zusammengefasst. Weitere Proben von 4F tendieren wiederum je nach Ausrichtung zu bestimmten Mischungsverhältnissen, die entweder mehr Hochmoortorf- (ufw 2,81), mehr Bruchwaldtorfeintrag enthalten (Hn 1,74, Hp 7,84 und Hn 1,52) oder einen leicht erhöhten Schilfeintrag aufweisen (Hn 1,72, la 7,69, la 7,66 und Hp 7,94). Die Stellung der Wattproben in der Mitte des MDS-Diagramms verdeutlicht einen möglichen Mischcharakter der Proben aus den drei Torfgruppen. Die Nähe zu den Schilftorfen bzw. Proben mit erhöhtem Schilfanteil (4G) lässt einen nachweisbaren Einfluss dieser Vegetationsart auf das organische Material der Wattsequenz vermuten. Der Einfluss der Bruchwaldvegetation hingegen ist wahrscheinlich geringer, der Einfluss der Hochmoorvegetation wohl am geringsten.

Die Lage der Einzelproben, die sich ausserhalb der genannten Cluster befinden, kann im Gegensatz zum Baumdiagramm durch die räumliche Darstellung im MDS-Diagramm unter Vorsicht interpretiert werden (Abb. 5.2.12):



Abb. 5.2.12: Lage der Einzelproben i - iv im MDS-Diagramm.

(i) Die Lage der Mischprobe Hn/ufw 2,22 über der Gruppe 4E deutet eine weitere Fortführung des Übergangs von der Uferwallvegetation (2,24 und 2,26 m) in eine Bruchwaldvegetation an (geringe relative Abreicherung des  $C_{23}$ - und des  $C_{25}$ -*n*-Alkans; Quelle: organisches Material im Watt). Gleichzeitig enthält die Probe Hochmoorelemente (geringe relative Anreicherung des  $C_{31}$ - und des  $C_{33}$ *n*-Alkans; Quelle: Hochmoor). Das sekundär eingetragene organische Material der Proben

Hu 2,18 und Hu 2,20 (Hochmoorelemente wurden in Hu 2,18 nachgewiesen) könnte auch einen geringen Anteil in der Probe Hn/ufw 2,22 bilden.

(ii) Die Probe Hp 7,52 gehört eindeutig zu den Schilftorfen, unterscheidet sich allerdings von den Proben in der Gruppe 4G durch eine Anreicherung des  $C_{31}$ - und des  $C_{33}$ *n*-Alkans, die zusammen mit einem hohen PPI-Wert (10,1%) auftritt. Eine Anreicherung des  $C_{31}$ - und des  $C_{33}$ -*n*-Alkans ist auch in der Probe Hp 7,90 (zu 4G gehörend) vorhanden, allerdings bei niedrigerem PPI-Wert (7,9%).

(iii) Die Probe Hu 1,39 zeichnet sich durch eine bimodale Verteilung der *n*-Alkane mit einem Maximum beim C<sub>33</sub>- und einem weiteren beim C<sub>27</sub>-*n*-Alkan aus. Eine derartige Verteilung kann nur z.T. aus dem Pflanzenmaterial abgeleitet werden, das durch die botanische Großrestanalyse in der Probe Hu 1,39 nachgewiesen wurde. Das dominierende *Sphagnum palustre* (ca. 90 Vol%) müsste einen hohen Gehalt des C<sub>23</sub>*n*-Alkans verursachen, was aber nicht im Verteilungsmuster wiedergefunden wird. Blätter der Birke haben sehr wahrscheinlich zu einer Anreicherung des *n*-C<sub>27</sub>H<sub>56</sub> geführt. Die hochmoortypischen Laubmoose könnten das C<sub>33</sub>-*n*-Alkan gebildet haben, sind aber, wie die Birkenblätter, nur wenig in der Probe Vorhanden. Die besondere Verteilung der *n*-Alkane führt zur Einzellage der Probe Hu 1,39 im MDS-Diagramm. Die relative Nähe zur Hochmoortorfgruppe drückt den übergangsmoorartigen Charakter der Probe aus.

(iv) Die Probe Hu/Ukk 1,41 (im Kern oberhalb des oberen Klappkleis gelegen,  $C_{org} = 30\%$ ) mit einem stark dominierenden  $C_{27}$ -*n*-Alkan könnte auf ein durch Birken dominiertes Übergangsmoor hinweisen, was auch den hohen Gesamtgehalt der *n*-Alkane erklären könnte (360 µg/g  $C_{org}$ ). Eine so eindeutige Dominanz des *n*- $C_{27}H_{56}$  ist sonst in keiner anderen Probe vorhanden und erklärt die Einzellage im MDS-Diagramm.

### 5.2.5.3 Ergebnis der statistischen Auswertung

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung mittels Clusteranalyse und MDS bestätigen die bereits durch die *n*-Alkanparameter getroffene Klassifizierung des in den Proben vorliegenden organischen Materials. Einzelproben, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten, gehören, wie zuvor vermutet (s. 5.2.4.2), verschiedenen Übergangs- bzw. Mischgruppen an. Ihre Einordnung in differenziertere Untergruppen ist durch die vorgestellten statistischen Verfahren möglich. Die Proben der Wattsequenz enthalten ein *n*-Alkanmischsignal mit einem hohen Einfluss des Schilfsignals. Dies lässt sich ebenfalls aus den Parameterwerten ableiten. Einzelproben, die keiner Gruppe angehören, lassen sich im MDS-Diagramm besser erfassen und einordnen, als es mit den Parametern möglich ist.

Die angewandten statistischen Methoden lassen nur eine Relativzuordnung des Probenmaterials innerhalb eines entsprechenden Datensatzes (hier: *n*-Alkane des Schweiburg-Kerns) zu. Hingegen ist die Übertragbarkeit der *n*-Alkanparameterwerte auch auf anderes Probenmaterial mit Torfanteilen (z.B. Proben aus dem nordwest-deutschen Watt) möglich.

### 5.2.6 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DER N-ALKANUNTERSUCHUNGEN

*n*-Alkanverteilungsmuster bzw. Parameterwerte, die auf *n*-Alkangehalten beruhen, ermöglichen, torfbildende Pflanzen, Torfe und den Eintrag von Torfmaterial in das Sediment zu charakterisieren und zu klassifizieren. Vegetationswechsel innerhalb der Torflagen des Schweiburg-Kerns S1 werden durch einen Teufenverlauf der Parameterwerte eindeutig abgebildet.

Der *n*-Alkane Peat Evaluation Indicator (nAPVEI) ermöglicht eine Unterscheidung der Eintragsquellen von Hochmoor- (nAPVEI >60%) und Niedermoortorf (<40%). Übergangsmoortorfe oder Mischungen aus reinen Hochmoortorfen mit reinen Niedermoortorfen (nAPVEI-Werte von 40 - 60%) können nicht differenziert werden.

Der *Phragmites*-Peat Indicator (PPI) ermöglicht eine Identifizierung von Schilfvorkommen in den Proben (PPI >5%: Schilftorf). Sehr hohe Werte des PPI (>12%) indizieren reine Schilftorfe, in denen das  $C_{24}$ -*n*-Alkan gegenüber normalen Schilftorfen angereichert vorkommt.

Der  $C_{23}/C_{31}$ -Verhältniswert von Nott et al. (2000) kann nur auf Hochmoortorfproben angewandt werden und liefert einen Nachweis für die *Sphagnum*-Arten, die relativ hohe  $C_{23}$ -*n*-Alkangehalte aufweisen.

Die statistischen Untersuchungen der *n*-Alkanverteilungsmuster bestätigen die Anwendbarkeit und Zuverlässgkeit der beiden Torfparameter nAPVEI und PPI.

### 5.3 PENTACYCLISCHE TRITERPENOIDKETONE UND -ALKOHOLE

### 5.3.1 AUSGEWÄHLTES TORFBILDENDES PFLANZENMATERIAL

Der Gesamtgehalt und die Anzahl der nachgewiesenen Triterpenoidketone und –alkohole variiert in den untersuchten Pflanzenteilen deutlich. Die Rindenextrakte zeichnen sich durch sehr hohe Konzentrationen einzelner Verbindungen aus, die in den Promilleanteil des Trockengewichts reichen (Birkenrinde - Betulin: 8700  $\mu$ g/g TG). Die Gesamtgehalte der Verbindungen im Rindematerial sind dementsprechend sehr hoch (Birkenrinde – 17720  $\mu$ g/g TG bzw. Erlenrinde – 5690  $\mu$ g/g TG). Im Vergleich dazu ist der Gesamtgehalt der pentacyclischen Triterpenoide in den Blättern der Schwarzerle relativ niedrig (Erlenblätter – 1330  $\mu$ g/TG). Sowohl das Torfmoos als auch die Blätter der Moorbeere enthalten nur sehr geringe Mengen der Triterpenoidverbindungen (*Sphagnum palustre* - 16  $\mu$ g/g TG; Moorbeerblätter - 63  $\mu$ g/g TG).

### 5.3.1.1 Vorkommen der Triterpenoide in der Moorbirke und Schwarzerle

Das Verteilungsmuster der Triterpenoide im Rindenmaterial (Abb. 5.3.1) wird vor allem durch Lupanderivate dominiert. Neben den zwei unbekannten Komponenten U5 und U6 repräsentieren Betulin (Lup-20(29)-en-3β,28-diol), Lupeol (Lup-20(29)-en-3β-ol) und Betulinaldehyd (3B-Hydroxy-lup-20(29)-en-28-al) zusammen über 99% der Triterpenoide in der Rinde der Moorbirke. Der Gesamtgehalt beträgt über 17,7 mg/g TG. Die Erlenrinde enthält neben den genannten Lupanderivaten zusätzlich auch das Keton Lupenon (Lup-20(29)-en-3-on), welches mit 46% das Hauptriterpenoid darstellt. Bei einem Gesamtgehalt von 5,7 mg/g TG beträgt der Anteil der Lupanderivate 92%. Die restlichen 8% teilen sich Taraxeron und Taraxerol (Taraxer-14-en-3-on bzw -3β-ol), Oleanenon und β-Amyrin (Olean-12-en-3-on bzw. -3β-ol) und die unbekannten Triterpenoidalkohole U5 und U6. Das Vorkommen der identifizierten Triterpenoide in Erle und Birke und die hohen Gehalte des Betulins, Lupeols und Betulinaldehyds wurden bereits von anderen Autoren beschrieben (Hegnauer, 1962, und Literaturverweise darin). Allerdings kann das Vorkommen des Ketons Glutinon (Glut-5-en-3-on) in der Erlenrinde ebensowenig bestätigt werden, wie die dominierenden Gehalte des Taraxerols und Taraxerons in diesem Pflanzenmaterial (Hegnauer, 1962).



Abb. 5.3.1: Triterpenoidverteilungsmuster der untersuchten Pflanzenteile in der Reihenfolge der gaschromatographischen Retentionszeit. Kleinbuchstaben entsprechen Triterpenoidketonen, Großbuchstaben den analogen Triterpenoidalkoholen (s. Tab. 5.3.1, folgende Seite).

Symbol	Biomarker	Systematischer Name
Aα	epi-Taraxerol	Taraxer-14-en-3α-ol
a	Taraxerenon	Taraxer-14-en-3-on
b	Oleanenon	Olean-12-en-3-on
u1	*	
d	Ursenon	Urs-12-en-3-on
e	Lupenon	Lup-20(29)-en-3-on
Α	Taraxerol	Taraxer-14-en-3β-ol
В	β-Amyrin	Olean-12-en-3β-ol
f	Lupanon	Lupan-3-on
g	Glutinon	Glut-5-en-3-on
Gα	epi-Glutinol	Glut-5-en-3α-ol
D	α-Amyrin	Urs-12-en-3β-ol
Ε	Lupeol	Lup-20(29)-en-3β-ol
F	Lupanol	Lupan-3β-ol
U3	*	
h	Friedelin	Friedelan-3-on
U4	*	
U5	*	
u2	*	
U6	*	
J	Betulin	Lup-20(29)-en-3β,28-diol
$\mathbf{J}_{\mathbf{ho}}$	Betulinaldehyd	3β-Hydroxylup-20(29)-en-28-al

 

 Tab. 5.3.1: Symbolschlüssel der quantifizierten Triterpenoidketone und -alkohole in der Reihenfolge der gaschromatographischen Retentionszeit.

\* unbekannte Verbindung, für massenspektrometrische Daten s. Tab. 4.3.3.

Die Namensgebung der Triterpenoide Glutinol (Glut-5-en-3 $\beta$ -ol; in Abb. 5.3.1 nicht aufgeführt) und Glutinon weisen auf ihre Herkunft bzw. erste Identifizierung hin, da sie vor allem in Pflanzenbestandteilen von *Alnus glutinosa* gefunden wurden (Hegnauer, 1962). Beide Verbindungen konnten in den vorliegenden Blättern der Schwarzerle nachgewiesen werden, allerdings dominieren die Alkohole Lupeol und *epi*-Glutinol (Glut-5-en-3 $\alpha$ -ol) das Verteilungsmuster.  $\beta$ -Amyrin, Taraxerol, Betulin, Glutinon und  $\alpha$ -Amyrin (Urs-12-en-3 $\beta$ -ol) sind die weiteren pentacyclischen Verbindungen, die in Blättern der Schwarzerle vorkommen. Da Glutinol in braunen Blättern in der  $\alpha$ -Hydroxy-Form dominiert, für frische Erlenblättern aber nur die  $\beta$ -Hydroxy-Form beschrieben wird (Hegnauer, 1962), ist eine frühdiagenetische Umwandlung von der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Hydroxy-Verbindung wahrscheinlich. Zudem wurde Glut-5-en-3 $\beta$ -ol im Gegensatz zu Glut-5-en-3 $\alpha$ -ol in keiner weiteren untersuchten Torf- bzw. Sedimentprobe nachgewiesen, was die Annahme einer frühen diagenetischen Umwandlung unterstützt.

# 5.3.1.2 Vorkommen der Triterpenoide im Torfmoos und in der Moosbeere

Im Torfmoos (*Sphagnum palustre*) kommt neben Lupeol nur der unbekannte Alkohol U5 vor. Baas et al. (2000) konnten Lupeol in diesem Torfmoos nicht nachweisen, fanden diese Verbindung aber in anderen Torfmoosen (u.a. *S. cuspidatum* und *S. rubellum*). Die geringen Gehalte der Triterpenoid-Inhaltsstoffe in *S. palustre* stehen im Einklang mit den veröffentlichten Ergebnissen (Baas et al., 2000).

In den Blättern der Moorbeere (*Vaccinium uliginosum*) ist neben  $\beta$ - und  $\alpha$ -Amyrin ebenfalls das unbekannte Triterpenoid U5 vertreten.

5.3.1.3 Vorkommen der Triterpenoide in weiteren torfbildenden Pflanzen

Blätter der Moorbirke enthalten einige pentacyclische Verbindungen: Taraxeron,  $\beta$ - und  $\alpha$ -Amyrin, Lupeol und Betulin (Behrens, 1996; korr. Daten). Untersuchungen der Blätter des Wollgrases (*Eriophorum vaginatum*) und des Schilfrohrs (*Phragmites australis*) haben ergeben, dass die in diesen Pflanzen enthaltenen pentacyclischen Triterpenoide in sehr geringen Mengen vorkommen. Im Wollgras wurden Taraxeron,  $\beta$ - und  $\alpha$ -Amyrin und die unbekannte Verbindung U5 nachgewiesen. Die Verbindung U5 ist neben Taraxerol das einzige pentacyclische Triterpenoid des Schilfrohrs (Freese, 2001; Behrens, 1996, korr. Daten).

Baas et al. (2000) wiesen in 9 verschiedenen Torfmoosarten  $\beta$ -Amyrin,  $\alpha$ -Amyrin und Lupeol in unterschiedlicher Zusammensetzung nach. Lupenon wurde in *Sphagnum molle* gefunden (Baas et al., 2000). Zusätzlich zu den drei Triterpenoidalkoholen, die in Torfmoosen vorkommen, wurde in *Sphagnum fallax*, einem Torfmoos der Sektion *Cuspidata*, Taraxeron bestimmt. Lupenon ist hingegen nicht nachzuweisen (Behrens, 1996, korr. Daten).

5.3.1.4 Schlussfolgerungen für das chemotaxonomische Potential der in den Pflanzen nachgewiesenen Triterpenoide

Taraxeron, Taraxerol,  $\beta$ - und  $\alpha$ -Amyrin, Lupeol und der unbekannte Triterpenoidalkohol U5 sind in den unterschiedlichsten Pflanzen vertreten. Oleanenon wurde bei den untersuchten Pflanzen zwar nur in *Alnus glutinosa* gefunden, ist aber auch in Torfen vorhanden, die keine nachweisbaren Pflanzenreste der Schwarzerle enthalten (Rautenberg, 1997; Köller, 1998). Diesen Verbindungen kann daher nur ein sehr geringes paläochemotaxonomisches Potential zugeschrieben werden. Unterschiedliche Derivate des Lupans dominieren die Pflanzenteile der Familie der *Betulaceae* (Birken und Erlen). Betulin und Lupeol dominieren im Rindenmaterial der Moorbirke und sind ebenfalls in den Blättern dieser Birkenart enthalten (Behrens, 1996; korrigierte Daten). Da diese Verbindungen im Rindenmaterial in sehr hohen Absolutkonzentrationen vorkommen, sind hohe Gehalte des Lupeols für Rindenmaterial indikativ.

Von der Gattung *Betula* unterscheidet sich die Gattung *Alnus* vor allem durch das Vorkommen von Lupenon (Erlenrinde) und drei Glutanderivaten (Erlenblätter). Die Abwesenheit von Lupenon und ein Auftreten von Glutinon und *epi*-Glutinol in den Blättern der Schwarzerle lassen sogar eine Differenzierung von Blatt- und Rindenmaterial von *Alnus glutinosa* möglich erscheinen.

Die unbekannte Verbindung U6 wurde nur im Rindenmaterial nachgewiesen und könnte ein charakteristischer Holzbestandteil des verseifbaren Gewebes sein.

Tab. 5.3.2 fasst die pentacyclischen Triterpenoide mit hohem chemotaxonomischem Potential noch einmal zusammen.

Biomarker	<b>Pflanzliches Vorkommen</b> <sup>1)</sup> (Menge) <sup>2)</sup>	Material
Glutinon	Alnus glutinosa (+)	Blätter
Lupenon	Alnus glutinosa (+++)	Rinde
	Sphagnum molle <sup>3)</sup>	Pflanze
epi-Glutinol	Alnus glutinosa (++)	Blätter
Betulin	Betula pubescens (+++)	Rinde
	Alnus glutinosa (+)	Rinde
Betulinaldehyd	Betula pubescens (++)	Rinde
	Alnus glutinosa (++/+)	Rinde/Blätter
U6	Betula pubescens (*)	Rinde
	Alnus glutinosa (*)	Rinde
Lupeol	Betula pubescens (++/+)	Rinde/Blätter
	Alnus glutinosa (+++/++)	Rinde/Blätter
	diverse Torfmoose (+ bis ++)	Pflanze

Tab. 5.3.2: Biomarker mit hohem chemotaxonomischem Potential

<sup>1)</sup> beschränkt auf torfbildendes Pflanzenmaterial, das in nordwestdeutschen Torfen nachgewiesen wurde.

<sup>2)</sup> +++ = Hauptkomponente der pentacyclischen Triterpenoide

++ = relativ hoch konzentrierte Komponente

+ = durchschnittlich konzentrierte Komponente

\* = in Spuren nachgewiesene Komponente

<sup>3)</sup> ein ombrotrophes Torfmoos der Sektion Acutifolia (Bartels, pers. Mitt.)

# 5.3.2 UNTERSCHEIDUNG VON TORFARTEN DURCH PENTACYCLISCHE TRITER-PENOIDE

Das bisher auf pentacyclische Komponenten untersuchte Pflanzenmaterial stellt nur einen Ausschnitt aus einer großen Varietät der in Torfen mikroskopisch nachweisbaren Pflanzenreste dar. Mit diesen Untersuchungen sind allerdings Pflanzen erfasst worden, die viele Torfe Nordwestdeutschlands dominieren: Birke, Erle, Wollgras, verschiedene Torfmoose und Schilf (s. 2.4).

Die im folgenden abgebildeten Triterpenoide entsprechen dem Großteil der pentacyclischen Triterpenoidketone und -alkohole, die in den analysierten Proben nachgewiesen wurden. Einige der identifizierten Verbindungen kamen im Schweiburg-Kern nur in vereinzelten Proben vor, z.B. Isomultiflorenon (Multiflor-8(9)-en-3-on) in Hn 1,80, Uvaol (Urs-12-en-3 $\beta$ ,28-diol) in Hl 2,13 oder Germanicol (Olean-18-en-3 $\beta$ -ol) in Hp 7,75, und wurden deshalb nicht quantifiziert.

# 5.3.2.1 Schilf- und Seggentorfe (Hp und Hc)

Ein Vergleich der Verteilungsmuster von Triterpenoiden in verschiedenen Schilftorfen zeigt außer den geringen Konzentrationen keine Gemeinsamkeiten (Abb. 5.3.2). Die in Schilfpflanzen in Spuren nachgewiesenen Triterpenoide Taraxerol und U5 werden durch den Eintrag vergesellschafteter Pflanzen sofort überprägt oder entziehen sich durch diagenetische Veränderung der Nachweisbarkeit. Für Seggentorfe mit Schilfanteil (Hc 1,62 und Hc 1,66) ist kein höherer Triterpenoideintrag erkennbar als für die Schilftorfe. Möglicherweise stammten  $\alpha$ -Amyrin und U5, eventuell auch Betulin aus den Seggen. Die geringen Konzentrationen der Verbindungen lassen allerdings keinen eindeutigen Rückschluss zu.

Das Verteilungsmuster der Triterpenoide im Seggentorf ohne Schilfanteil mit insgesamt erhöhten Gehalten der Triterpenoide wird durch Inhaltsstoffe dominiert, die eher aus der Birke (z.B. Betulin) oder aus dem Schachtelhalm stammen und zeigt bis auf die Anwesenheit von α-Amyrin und Betulin keine Ähnlichkeit zu den beiden Seggentorfen mit Schilfanteil aus dem Schweiburg-Kern. Die Hauptbestandteile des Seggentorfs Hc sind: Seggen, unbestimmt (*Carex* sp.; 25 - 49 Vol%), Schlamm-Segge (*Carex limosa*; 4 - 9 Vol%), Schlamm-Schachtelhalm (*Equisetum fluviatile*; 10 - 24 Vol%) und Birke, unbestimmt (*Betula* sp.; 4 - 9 Vol%). Aufgrund des hohen



Abb. 5.3.2: Verteilungsmuster der pentacyclischen Triterpenoide in Seggentorfen mit Schilfanteil (Hc 1,62 und Hc 1,66), einem Schilftorf und unterschiedlichen Seggen- und Schilftorfen.

<sup>1)</sup> Gramberg, unveröffentlichte Ergebnisse (ICBM Nr. 1453)

<sup>2)</sup> Gramberg (1995; ICBM Nr. 345)

<sup>3)</sup> Wöstmann (2000; ICBM Nr. 5155)

Zersetzungsgrades dieses Seggentorfs ist eine diagenetische Überprägung des Verteilungsmusters wahrscheinlich. So könnten die Lupanderivate Lupenon, Lupanol und –on durch Redoxreaktionen aus Lupeol entstanden sein, das in der Moorbirkenrinde reichlich vorhanden ist. Aus der geringen Ähnlichkeit der Inhaltsstoffe der verschiedenen Seggentorfe folgt, dass Seggen ebenfalls keine signifikanten Mengen der Triterpenoide produzieren bzw. in das Sediment eintragen. Zusammenfassend stammen bei reinen Seggen- und Schilftorfen oder Torfen mit Mischungen aus den beiden Pflanzenarten die nachgewiesenen Triterpenoidverbindungen aus untergeordnet vorkommenden Pflanzen oder werden sekundär eingetragen.

# 5.3.2.2 Bruchwaldtorfe (Hl)

Die Identifizierung von holzreichen Torfen sollte anhand ihrer Triterpenoid-Inhaltsstoffe gut möglich sein, da die Schwarzerle und die Moorbirke, die den Baumbestand der Moore bilden, charakteristische Verbindungen in großen Mengen produzieren.

muster der Triterpenoidketone und alkohole der Bruchwaldtorfe (Abb. 5.3.3). Eine Differenzierung der zwei Bruchwaldarten Erle und Birke ist aber unerwartet schwierig, obwohl die entsprechenden Pflanzen klar unterscheidbare Inhaltsstoffe aufweisen (s. 5.3.1.4). Die Muster des Birken- bzw. Erlenbruchwaldtorfs (Hl1 bzw. Hl2, Abb. 5.3.3) sind fast identisch. Der einzige signifikannte Unterschied liegt zum einen in der Anwesenheit von Glutinon im von Erlen dominierten Bruchwaldtorf und zum anderen in der Anwesenheit von U4 im von Birken beherrschten Torf. Die Verbindung U4 kann bisher keiner Pflanze zugeordnet werden Das Vorkommen des Glutinons deutet auf einen Blatteintrag der Erle hin (s. 5.3.1.4), genauso wie epi-Glutinol, welches aber in beiden Torfen vorhanden ist. In den



noide in einem Birken- und einem Erlenbruchwaldtorf. <sup>1)</sup> Rautenberg (1997), korr. Daten

<sup>2)</sup> Köller (1997), köll. Daten
 <sup>2)</sup> Köller (1998), korr. Daten
 Blaue Namen indizieren Triterpenoide, die typisch für Bäume sind.
 GRA = botanische Großrestanalyse

Großrestanalysen wurden keine Blätter der Schwarzerle nachgewiesen, was vor allem in der relativ schnellen Zersetzbarkeit dieser Pflanzenteile begründet liegen dürfte (Grosse-Brauckmann, 1990). Glutinon und *epi*-Glutinol könnten damit als molekulare

Wie zu erwarten dominieren die Lupan- und Glutanderivate die Verteilungs-

Reste zersetzter Blätter der Schwarzerle aufgefasst werden. Betulin und U6 korrelieren mit dem hohen Holz- und Rindenanteil in beiden Torfen, wobei sich U6 gegenüber Betulin im Vergleich zum reinen Rindenmaterial (s. 5.3.1.1) noch angereichert hat. Der vor allem in der Rinde beider Bäume vorkommende Betulinaldehyd konnte hingegen nur im Erlenbruchwaldtorf und dort nur in Spuren nachgewiesen werden. Im Vergleich zum reinen Pflanzenmaterial ist Lupeol relativ zu Betulin abgereichert. Lupenon, Inhaltsstoff vor allem der Erlenrinde, wird in beiden Torfen trotz hoher Präsenz des Rindenmaterials im Erlenbruchtorf (HI2) gleich wenig angetroffen. Die Gemeinsamkeit beider Proben ist ihr großer Holzanteil.

Die Wurzelreste der Moorbeere im Birkenbruchtorf (Hl1) scheinen keinen signifikanten oder vom Holz unterscheidbaren Triterpenoideintrag zu bringen, da sich die Verteilungsmuster beider Bruchwaldtorfe so stark ähneln. In Pflanzen wurden i.d.R. nur ungesättigte Verbindungen (Hegnauer, 1962) nachgewiesen. Gesättigte Triterpenoide wie Lupanol oder Lupanon deuten auf Degradation der ungesättigten Verbindungen, also Diagenese hin. Lupenon und Lupanon könnten auch Oxidationsprodukte des Lupeols bzw. Lupanols darstellen. Deshalb ist eine diagenetische Überarbeitung der pentacyclischen Verbindungen in den untersuchten Proben anzunehmen, worauf ebenfalls ein hoher Zersetzungsgrad beider Torfe hindeutet.

Die Verteilungsmuster der Triterpenoide der Proben H11 und H12 könnten also charakteristisch für einen (nicht differenzierbaren) und diagenetisch überarbeiteten Holzeintrag sein. Die typischen Vertreter sind vor allem Betulin und U6 und, in geringerem Umfang, Lupeol.

Der Vergleich mit einem Torfmoos-Bruchwaldtorf (Hl3; Abb. 5.3.4) zeigt erwartungsgemäß hohe Anteile der genannten "Holztriterpenoide", wobei Betulin und U6 nicht so stark wie bei den Verteilungsmustern Hl1 bzw. Hl2 dominieren. Ein Teil des Lupeols könnte von *Sphagnum palustre* stammen. Eine sehr hohe Relativkonzentration von Glutinon deutet auf Erlenblätter hin, ein ebenfalls erhöhter Anteil von Lupenon könnte auf Erlen-



**noide von einem Torfmoos-Bruchwaldtorf.** <sup>1)</sup> Köller (1998), korr. Daten Blaue Namen indizieren Triterpenoide, die typisch für Bäume sind. GRA = botanische Großrestanalyse

rinde verweisen. Die Abwesenheit von *epi*-Glutinol als Erlenblattinhaltsstoff könnte durch Oxidation dieser Verbindung zu Glutinon erklärt werden, ebenso könnte Lupenon aus Lupeol entstanden sein. Vom Schilf ist kein Triterpenoideintrag zu erwarten, von *Sphagnum palustre* könnte ein Teil des Lupeols stammen. Erle wurde im Gegensatz zu Birke nur in geringem Umfang nachgewiesen. Da sich Erlenholz allerdings meist schneller zersetzt als Birkenholz (Grosse-Brauckmann, 1990), könnte es sich dadurch der Großrestanalyse z.T. entzogen haben. Der Anteil der Schwarzerle könnte bei der Torfbildung des Torfmoos-Bruchwaldtorfs (HI3) größer gewesen sein, als die botanische Großrestanalyse nachweisen kann).

Die Lupanderivate sind in allen drei abgebildeten Verteilungsmustern der Waldmoortorfe in unterschiedlichen Relativanteilen am stärksten vertreten. Betulin dominiert z.T. deutlich. Unklar ist die Herkunft von Lupenon, da es ebenfalls durch diagenetische Prozesse aus Lupeol entstehen kann und deshalb nicht unbedingt mit der Präsenz von Erlenrinde korrelieren muss. Die unbekannte Verbindung U6 könnte ebenfalls ein typischer Marker für Holz sein. Glutanderivate könnten die molekularen Reste von Erlenblättern repräsentieren. Ihr paläochemotaxonomischer Bezug muss noch durch den Nachweis von Blattresten der Erle im Torf validiert werden.

Eine paläochemotaxonomische Verbindung von der Schwarzerle bzw. Moorbirke zu den aus ihnen gebildeten Bruchwaldtorfen zu ziehen, ist nur unter einigen Voraussetzungen möglich:

- Die (paläo)chemotaxonomisch relevanten Verbindungen werden von keiner anderen Pflanze in signifikanten Mengen eingetragen (z.B. Glutinon, *epi*-Glutinol, Betulin).
- 2. Eine diagenetische Überarbeitung erfolgt nur in geringem Umfang (keine Umlagerung der Gerüststruktur der pentacyclischen Triterpenoide).

Dann ist eine Unterscheidung von Erlen- und Birkenbruchwaldtorfen durch den Umfang der relativen Gehalte der Glutanderivate Glutinon und *epi*-Glutinol möglich, die nur in den Blättern der Schwarzerle nachgewiesen werden konnten.

Zusammenfassend sind besonders Lupan- und Glutanderivate sowie die unbekannte Verbindung U6 charakteristisch für Bruchwaldtorfe.

### 5.3.2.3 Hochmoortorfe (Hh)

Paläochemotaxonomische Aussagen über die Hochmoortorfvegetation lassen sich anhand der Triterpenoidverteilungsmuster in dieser Arbeit nicht treffen. Das Vorkommen der pentacyclischen Triterpenoide als Inhaltsstoffe von Hochmoorpflanzen ist bisher nur für Blätter des Scheidigen Wollgrases (*Eriophorum vaginatum*) bzw. verschiedene Torfmoose bestimmt worden (Behrens, 1996; Baas et al., 2000; vorliegende Arbeit). Viele wichtige Vertreter wie z.B. Besenheide (*Calluna vulgaris*) oder Glockenheide (*Erica tetralix*) müssen noch untersucht werden, um Torf-Pflanzen Beziehungen für Hochmoortorfe herstellen zu können.

Grundsätzlich enthalten Hochmoortorfe charakteristische pentacyclische Triterpenoide. Eigene Vorarbeiten (Köller, 1998) haben gezeigt, dass relativ erhöhte Konzentrationen von Friedelin und einem unbekannten Keton ul (von Köller (1998) fälschlicherweise als Multiflorenon benannt) einen Hinweis auf eine hochmoorspezifische

Vegetation liefern könnten. Zusätzlich zu Friedelin und u1 treten in Hochmoortorfen die Verbindungen u2, epi-Taraxerol, U3 und U4 auf (Abb. wohingegen 5.3.5), sie in den untersuchten Bruchwaldtorfen (Abb. 5.3.3 und 5.3.4) nur in geringen Mengen vorhanden sind oder sogar ganz fehlen. Diese charakteristischen Triterpenoide wurden in keiner der bisher untersuchten Hochmoorpflanzen nachgewiesen. Relativ hohe Konzentrationen von Taraxerenon könnten durch Oxidation von Taraxerol entstanden sein, das in den drei Proben nur in relativ geringen Mengen nachgewiesen wurde. epi-Taraxerol könnte wiederum ein Diageneseprodukt aus Taraxerenon sein. Insgesamt lässt sich ein relativ erhöhtes Vorkommen der Triterpenoidketone feststellen, was Ablagerungsbedingungen oxidative anzeigen würde, vorausgesetzt diese Ketone wurden nicht durch Pflanzen



Abb. 5.3.5: Verteilungsmuster der Triterpenoide in Hochmoortorfen.

- <sup>1)</sup> Rautenberg (1997), korr. Daten
- <sup>2)</sup> Köller (1998), korr. Daten

Rote Namen indizieren "hochmoortorftypische" Triterpenoide, blaue Namen "Holztriterpenoide". gebildet.

Gleichzeitig zeichnen sich die Hochmoortorfe durch relativ geringe Gehalte der Lupanderivate Lupeol und Lupenon aus. Glutinon und *epi*-Glutinol wurden getrennt in zwei unterschiedlichen Hochmoortorfen nachgewiesen, womit ein auf Erlenblätter beschränktes Vorkommen dieser Glutanderivate angezweifelt werden muss. Theoretisch wäre ein Laubfall von in der Nähe des Hochmoorrandes stehenden Erlen als Eintragsquelle zwar denkbar, aber unwahrscheinlich. Da Glutanderivate in zwei von drei untersuchten Hochmoortorfproben nachgewiesen wurden, kann eine Herkunft dieser Verbindungen aus Hochmoorpflanzen nicht ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend zeichnen sich Hochmoortorfe durch relativ hohe Gehalte von

Taraxerenon, Friedelin, *epi*-Taraxerol, u1, u2, U4 und die Anwesenheit von U3 aus.

# 5.3.2.4 Übergangsmoortorfe (Hu)

Übergangsmoortorfe stellen eine Zwischenstufe von Niedermoorund Hochmoorablagerungen dar, die durch eine eigene Übergangsmoorvegetation gekennzeichnet sein kann (s. 2.4.1.2). Typische Vertreter sind die Moorbirke oder das Pfeifengras (Molinia caerulea). Neben den Übergangsmoorelementen werden sowohl Niedermoor- als auch Hochmoorelemente angetroffen (Bartels, pers. Mitt. 2001).

Das Verteilungsmuster des Übergangsmoortorfs Hu1 (Abb. 5.3.6) zeigt durch dominierende Lupanderivatgehalte (Betulin > Lupeol > Lupenon), einen deutlich erkennbaren Holzeintrag an. Die Abwesenheit von



#### Abb. 5.3.6: Verteilungsmuster der Triterpenoide von zwei Übergangsmoortorfen. <sup>1)</sup> Rautenberg (1997), korr. Daten

<sup>2)</sup> Köller (1998), korr. Daten
 Rote Namen indizieren "hochmoortorftypische"
 Triterpenoide, blaue Namen "Holztriterpenoide".
 GRA = botanische Großrestanalyse

Glutinon und die geringe Menge von *epi*-Glutinol lassen einen Blatteintrag von Schwarzerle sehr unwahrscheinlich erscheinen. Das vorhandene Lupenon ist deshalb auch eher als Diageneseprodukt von Lupeol anzusehen, welches auf den Eintrag von Birkenblättern und -rinde hindeutet. Relativ hohe Friedelingehalte (ungefähr so hoch wie die von Lupeol) deuten auf einen Eintrag von Hochmoorpflanzen hin, was auch die Anwesenheit von *epi*-Taraxerol, ul und U4 erklärt. u2 konnte in Spuren nachgewiesen werden.

Der zweite Übergangsmoortorf Hu2 (Abb. 5.3.6) wird noch deutlicher durch Hochmoorelemente geprägt. Friedelin dominiert das Verteilungsmuster der pentacyclischen Triterpenoide vor Betulin und u1. Von den "Hochmoortriterpenoiden" sind Taraxerenon, u2 und U3 durchschnittlich hoch konzentriert, *epi*-Taraxerol, und U4 eher unterdurchschnittlich. Die "Holztriterpenoide" sind mit mittleren Gehalten vertreten. Glutinon ist nach Betulin am prominentesten, Lupeol, *epi*-Glutinol und U6 sind unterdurchschnittlich vorhanden.

Zusammenfassend handelt es sich bei den Triterpenoiden der Übergangsmoortorfe um eine Mischverteilung sowohl der Hochmoortorf und als auch der Holz anzeigenden Verbindungen.

# 5.3.2.5 Unterscheidung des Vorkommens der pentacyclischen Triterpenoide in Torfen Nordwestdeutschlands

Anhand des Verteilungsmusters der pentacyclischen Triterpenoide lassen sich grundsätzlich holzreiche Torfe von Hochmoortorfen unterscheiden.

Die holzreichen Torfe zeichnen sich durch relativ hohe Gehalte von Lupan- und gegebenenfalls Glutanderivaten aus. Betulin dominiert das Verteilungsmuster, Lupeol, Lupenon, und gegebenenfalls Glutinon sind die weiteren Triterpenoid-Hauptbestandteile der Bruchwaldtorfe.

Hochmoortorfe werden durch relativ hohe Gehalte von Friedelin, Taraxerenon, ul und u2 sowie durch die Anwesenheit von *epi*-Taraxerol, U3 und U4 charakterisiert.

Eine Mischung dieser beiden Extreme spiegelt das Verteilungsmuster von Übergangsmoortorfen wider, die Hochmoorelemente und Birkenreste enthalten.

Schilf- und Seggenpflanzen liefern keine signifikanten Mengen an pentacyclischen Triterpenoiden. Deshalb können Schilf- und Seggentorfe nicht durch ihre Triterpenoid-Inhaltsstoffe charakterisiert werden. Die dort nachgewiesenen pentacyclischen Verbindungen wurden von Pflanzen gebildet, die entweder mit dem Schilfröhricht bzw. den Seggen vergesellschaftet waren oder deren Überreste eingeschwemmt wurden. Sehr geringe Gesamtgehalte der pentacyclischen Triterpenoide deuten auf reine Schilf- bzw. Seggentorfe oder Mischungen aus beiden hin.

### 5.3.3 ENTWICKLUNG VON TRITERPENOIDPARAMETERN

Verhältinswerte, die die Relativanteile der charakteristischen Triterpenoidverbindungen im Torf abbilden, ermöglichen allgemein eine Unterscheidung der untersuchten Torfarten. Änderungen z.B. im Teufenverlauf weisen, ähnlich den Parameterwerten bei den *n*-Alkanen, auf Vegetationswechsel im Torf hin.

### 5.3.3.1 WPI (Wood Peat Indicator, Bruchwaldtorfindikator)

Der Bruchwaldtorfindikator WPI (**W**ood **P**eat Indicator) basiert auf dem Vorkommen von Lupenon (e), Lupanon (f), Glutinon (g), Lupeol (E), Lupanol (F), U6 und Betulin (J) in den holzreichen Torfen, und wird durch folgende Gleichung (5) errechnet:

WPI [%] = 
$$\frac{([e] + [f] + [g] + [E] + [F] + [U6] + [J])}{\Sigma \text{ aller quantifizierten pentacyclischen Triterpenoidketone und -alkohole}} *100 (5)$$

*epi*-Glutinol wurde nicht in diesen Verhältniswert aufgenommen, da ein vermehrtes Vorkommen des Triterpenoids auch in Hochmoortorfen festgestellt wurde und sein Eintrag nicht auf Erlen(blätter) beschränkt zu sein scheint. Lupeol wurde auch in anderen Pflanzen nachgewiesen, allerdings ist es im Rindenmaterial so hoch konzentriert, dass entsprechend hohe Gehalte im Torf vor allem auf einen Holzeintrag zurückgeführt werden können.

Hohe Werte des WPI weisen auf einen hohen Holzanteil der untersuchten Torfproben hin, niedrige Werte korrelieren entsprechend mit geringen bis nicht nachweisbaren Holzanteilen. Bruchwaldtorfe werden durch einen sehr hohen WPI-Wert (>75%) charakterisiert. Rückschlüsse auf Bruchwälder im engeren Sinn, d.h. hohe Dichte des Baumbestandes in einem Bruchwald, sind allerdings nicht möglich. Die punktuelle Beprobung eines Torfhorizonts kann auch Holzreste alleinstehender Bäume erfassen.

Ein Vergleich des WPI mit den *n*-Alkanparametern nAPVEI und PPI zeigt eine gute Übereinstimmung der Einordnung von Torfproben (Abb. 5.3.7). Niedrige Werte des nAPVEI (>10%) zeigen Bruchwaldvegetation an (s. 5.2.2.1), was für die Proben Hl2 und Hl3 des Wangerlandes zutrifft. Der nAPVEI-Wert für Hl1 ist mit 25% etwas

hoch, obwohl es sich laut Großrestanalyse um einen Bruchwaldtorf handelt, was der WPI-Wert von 82% auch anzeigt. Die Übergangsmoortorfe Hu1 und Hu2 haben einen identischen nAPVEI-Wert von 69%, der auf Hochmoorvegetation hinweist, allerdings deutlich unterschiedliche WPI-Werte von 24% und 46%, die den unterschiedlich hohen Holzanteil in den Proben widerspiegeln. Der erhöhte WPI-Wert der Hochmoortorfprobe Hh\* deutet ebenfalls auf einen verstärkten Holzeintrag hin, obwohl der nAPVEI-Wert mit 75% sehr hoch ist und damit reine Hochmoorvegetation indiziert. Für die Auricher Probe Hh\* ist die Bildung einer Moorheidelandschaft mit stellenweisem Birkenbewuchs vorstellbar, was die zunächst widersprüchlichen WPIund nAPVEI-Werte erklären würde. Der WPI-Wert der Hochmoortorfe Hh1, Hh2 und Hh3 liegt weit unter 10%. Damit ist ein Holzanteil, der von einem Baumbestand stammt, für diese Torfproben höchst unwahrscheinlich. Der niedrige WPI-Wert der





Hp (Schilftorf); Hu (Übergangsmoortorf)

Schilftorfprobe Hp\* (PPI = 8,8%) zeigt keinen Holzeintrag an.

Zusammenfassend gibt der WPI Aufschluss über den Holzanteil von Torfproben und ermöglicht dadurch ergänzend zu den *n*-Alkanparametern eine weitergehende Interpretation ihrer Zusammensetzung.

### 5.3.3.2 BPI (Bog Peat Indicator, Hochmoortorfindikator)

Der Hochmoortorfindikator BPI (**B**og **P**eat Indicator) charakterisiert Torfe anhand der Relativgehalte von u1, Friedelin (h), u2, *epi*-Taraxerol ( $A_{\alpha}$ ), U3 und U4 im Verhältnis zur Summe der quantifizierten pentacyclischen Triterpenoide und wird durch Gleichung 6 beschrieben (s.u.). Taraxerenon wurde nicht mit einbezogen, da dieses Keton z.B. in den Blättern der Erle nachgewiesen wurde (s. 5.3.1.1).

$$BPI [\%] = \frac{([u1] + [h] + [u2] + [A_{\alpha}] + [U3] + [U4])}{\Sigma \text{ aller quantifizierten pentacyclischen Triterpenoidketone und -alkohole}} *100 (6)$$

Hohe Werte des BPI (>50%) zeigen Hochmoortorfe an, erhöhte Werte (20 - 50%) deuten auf eine hochmoorartige Übergangsmoorvegetation oder ein Trockenfallen des wachsenden Hochmoores hin. Die Grenzwerte sollten allerdings als Richtwerte verstanden werden, da gerade die Übergangsmoorvegetation einen fließenden Übergang

zwischen Nieder- und Hochmoorvegetation darstellt.

Der BPI kann ergänzend zum nAPVEI bei der Identifizerung von Hochmoortorfen herangezogen werden. Die Hochmoortorfproben Hh1, Hh2 und Hh3 werden außer durch einen hohen nAPVEI-Wert (71%, 81%, 73%) auch durch einen hohen BPI-Wert (66%, 62%, 80%) charakterisiert (Abb. 5.3.8). Die Hochmoortorfprobe Hh\* fällt ebenso wie die Übergangsmoortorfprobe Hu2 eher in einen Übergangsbereich. Die Differenzierung von Hu1 und Hu2 verdeutlicht das zusätzliche Potential des BPI. Beide Proben werden durch einen hohen nAPVEI-Wert (je 69%) zunächst gleichermaßen im Hochmoor eingeordnet. Die Bruchwaldtorfproben Hl1, Hl2 und Hl3 besitzen einen BPI-Wert von weit <6% und enthalten keine Hochmoorelemente. Der Schilftorf Hp\* weist mit 13% einen leicht erhöhten BPI-Wert auf und könnte einge wenige Hochmoorelemente enthalten. Allerdings gilt auch hier, dass Triterpenoide in Schilf-



Abb. 5.3.8: Hochmoortorfindikator BPI für verschiedene Torfe. Die obere bzw. untere Prozentzahl entspricht dem nAPVEIbzw. PPI-Wert der Probe.

<sup>1)</sup> Rautenberg (1997), korr. Daten

<sup>2)</sup> Köller (1998), korr. Daten

- \* ohne Verteilungsmuster in dieser Arbeit
- Hh (Hochmoortorf); Hl (Bruchwaldtorf);

Hp (Schilftorf); Hu (Übergangsmoortorf)

torfen nicht charakteristisch vorkommen und deshalb auch keine konkreten Aussagen über die Zusammensetzung des Schilftorfs gemacht werden kann.

Zusammenfassend ermöglicht der BPI, getrennt vom nAPVEI, die Identifizierung von Hochmoortorfproben bzw. kann Hochmoorelemente in Torfproben nachweisen.

# 5.3.4 PENTACYCLISCHE TRITERPENOIDE IM SCHWEIBURG-KERN

Das Vorkommen der pentacyclischen Triterpenoide und die aus ihnen gebildeten Parameter WPI und BPI werden im folgenden an sieben Torfproben (fett gedruckte Probenbezeichnung) des Schweiburg-Kerns und den zugehörigen quantitativen botanischen Großrestanalysen (GRA) validiert. Abweichende Probenteufen der GRA sind in Abb. 5.3.9 gekennzeichnet.

# 5.3.4.1 Pentacyclische Triterpenoide und botanische Großrestanalyse

Das Verteilungsmuster der Triterpenoide in der Torfprobe **Hh 1,29** wird von Friedelin, einem "Hochmoortorfketon", dominiert (Abb. 5.3.9). Die relativ hohen Gehalte von Taraxeron und u2 und die Anwesenheit von allen weiteren Hochmoortorftriterpenoiden u1, epi-Taraxerol, U3 und U4 weisen ebenfalls auf eine Hochmoortorfprobe hin, was sich insgesamt in einem hohen BPI-Wert (54%) niederschlägt. Die Abwesenheit von Lupanderivaten zeigt an, dass kein Holz eingelagert wurde (WPI = 0%). Die in geringen Konzentrationen nachgewiesenen Glutanderivate Glutinon und *epi*-Glutinol deuten (erneut) auf ein Vorkommen dieses Verbindungstyps auch in Hochmoorpflanzen hin. Ein nAPVEI-Wert von 69% zeigt ebenfalls Hochmoor an. Bestätigend ordnet die Großrestanalyse den Torf als typischen Hochmoortorf ein. Speziell handelt es sich um einen Moorheidetorf, da neben der Besenheide das Laubmoos *Pleurozium schreberi* vor allem in Moorheiden (Sphagno-Callunetum-Gesellschaft) anzutreffen ist (Bartels, pers. Mitt., 2001). Für die einzelnen Pflanzenreste des Torfs kann (hier) über die Triterpenoide keine paläochemotaxonomische Beziehung geknüpft werden.

Der Übergangsmoortorf **Hu 1,39** liegt direkt über dem oberen Klappklei des Oberen Torfs. Die Triterpenoidverteilung dieser Probe wird von Betulin beherrscht, wobei als weiteres Lupanderivat nur Lupeol detektiert wurden. Friedelin, u1, u2 und U4 zeigen Hochmoorelemente in dieser Probe an. Alle Parameterwerte sind als durchschnittlich einzuordnen, womit ein Übergangsmoortorf mit mäßigem Birkenanteil charakterisiert wird (vgl. Hu1 und Hu2 in Abb. 5.3.7 bzw. in Abb. 5.3.8). Dieser Torf wird



Abb. 5.3.9: Verteilung der pentacyclischen Triterpenoidketone und -alkohole in sieben verschiedenen Torfproben des Schweiburg-Kerns.

blau = "Holztriterpenoide"; rot = "Hochmoortorftriterpenoide"; GRA = Großrestanalyse

von der Großrestanalyse als zum überwiegenden Teil aus *Sphagnum*-Torf bestehender Übergangsmoortorf angesprochen. *Sphagnum palustre* produziert Lupeol und U5. U5 wurde nicht nachgewiesen, und das Verhältnis von Lupeol zu Betulin ist typisch für Birkenrinde. Daraus folgend stammen die detektierten pentacyclischen Verbindungen aus den geringen Großrestanteilen der Birke (Betulin, Lupeol) und wahrscheinlich des Laubmooses (Friedelin, u1, u2, U4?) bzw. aus nicht mehr ansprechbaren Pflanzenresten.

Die pentacyclischen Verbindungen der Niedermoortorfprobe Hn 1.80 werden deutlich durch Glutinon dominiert (Relativanteil von 48% aller quantifizierten pentacyclischen Triterpenoide). Anhand des hohen WPI-Wert (77%) würde die Probe als Bruchwaldtorf eingeordnet werden, was in Übereinstimmung mit einem niedrigen nAPVEI-Wert (12%) steht. Ein BPI-Wert von 0% zeigt, dass Hochmoorelemente keinen nachweisbaren Anteil am Torf haben. Leider lassen sich unter den Großresten keine Erlenblätter nachweisen, so dass die Bestätigung für eine paläochemotaxonomische Beziehung von Glutinon zu Erlenblättern ausbleibt. Die im Vergleich zu den Blättern nicht so schnell zersetzbare Erlenrinde wurde ebenfalls nicht nachgewiesen, weswegen das Lupenon ein oxidatives Diageneseprodukt aus Lupeol darstellen könnte. Für eine oxidative Diagenese spricht auch die relativ geringe Konzentration des epi-Glutinols, das in Erlenblättern gegenüber Glutinon um den Faktor 10 stärker vertreten ist und wahrscheinlich in sein Ketonanalogon umgewandelt wurde. Der in der Großrestanalyse angesprochene hohe Schilfanteil wird durch einen niedrigen PPI-Wert (1,7%) nicht deutlich. Wahrscheinlich hat eine starke Überprägung des n-Alkanverteilungsmusters durch das Laub der Bäume stattgefunden, was auch schon der hohe Glutinongehalt andeutet.

Die Übergangsmoortorfprobe **Hu 2,18** gehört zu der dünnen Torfschicht unterhalb des unteren Klappkleis im Oberen Torf (s. Abb. 3.2.1), die als sekundär eingeschaltet angesehen werden kann, da das organische Material aus vielen Hochmoorelementen besteht (s. GRA, Abb. 5.3.9), die nicht zu der stratigraphischen Lage der Probe passen. Ein hoher BPI-Wert (39%) deutet auf einen Hochmoortorf hin, ein relativ niedriger WPI-Wert (23%) auf einen geringen Holzanteil in dieser Probe. Ein erhöhter nAPVEI-Wert (48%) unterstützt ebenfalls eine Einordnung der Probe als hochmoorartiger Übergangsmoortorf. Auch die Triterpenoidparameter unterstützen die Vermutung, dass es sich bei dieser Lage um eine Sekundäreinschaltung handelt. Die Probe **Hu 7,41** befindet sich direkt unter der obersten Probe des unteren schwimmenden Torfs. Die auf Baumrinde hinweisenden pentacyclischen Triterpenoide U6 und Betulin dominieren das Verteilungsmuster klar (38% und 28% Relativanteil an allen Triterpenoiden), wodurch sich der hohe WPI-Wert (70%) erklärt. Birke ist neben zwei Torfmoosen (*Sphagnum fuscum* und *S. palustre*) ein Hauptbestandteil und könnte damit ihre paläochemotaxonomische Beziehung zu Betulin und U6 unterstützen, wenn der Sumpffarn (*Thelypteris palustris*) als zusätzliche Quelle dieser Verbindungen ausgeschlossen werden kann. Als einziger Hochmooranzeiger ist neben einem durchschnittlich konzentrierten Friedelin nur U4 in Spuren vorhanden, was sich in einem niedrigen BPI-Wert (7%) niederschlägt. Der hohe nAPVEI-Werrt (48%) ist damit der einzige Indikator für einen Übergangsmoortorf, der auch Hochmoorelemente enthält. Die Holztriterpenoide prägen beide Triterpenoidparameter für diese Probe so deutlich, dass eine alleinige Anwendung dieser Parameter keinen Rückschluss auf den übergangsmoorartigen Charakter der Torfprobe zulässt.

Die beiden Torfproben Hl 8,28 und Hl 8,30 bilden den unteren Abschluss des Basaltorfs. Die organisch-geochemisch analysierten Proben umfassen die Abschnitte 8,27 – 8,29 m und 8,29 – 8,30 m. Die Großreste wurden für eine Probe von 8,25 – 8,31 m bestimmt. Die unterste Probe Hl 8,30 wird vor allem von Lupanderivaten geprägt. Lupeol und Lupenon dominieren das Verteilungsmuster. Die Triterpenoidverteilung von Hl 8,28 ist der der Probe Hl 8,30 sehr ähnlich, nur liegt α-Amyrin stark angereichert vor und dominiert das Muster. Ein weiterer Unterschied ist das Vorkommen von β-Amyrin. Lupenon stammt bei diesen Proben vermutlich direkt aus der Erlenrinde, die in der Großrestanalyse nachgewiesen wurde. Glutinon, in Hl 8,30 detektiert, weist auf Erlenblätter hin. Diese Verbindung sollte jedoch angesichts des sehr hohen Vorkommens von Erlenblättern in der Großrestprobe deutlicher in beiden Proben angereichert sein. Damit ist eine paläochemotaxonomische Verbindung von Glutinon und Erlenblättern auf quantitativer Basis fragwürdig. Der hohe Schilfanteil (s. GRA) lässt sich ebenfalls nicht ableiten (PPI 1,4% bzw. 1,0%), woraus folgt, dass er entweder zum obersten Teil der Großrestprobe gehört (8,25 – 8,27 m) oder durch einen hohen Laubeintrag vollständig verdeckt wird, ähnlich wie in Hn 1,80. Letzteres ist wahrscheinlicher, da auch von 8,21 - 8,23 m noch kein Schilfsignal zu erkennen ist (Hn 8,22: PPI = 1,1%). Ein fallender WPI-Wert (68% auf 43%) deutet auf einen Rückgang der holzbildenden Vegetation hin. Ein gleichbleibender nAPVEI-Wert (10% bzw. 7%)

spricht für niedermoorartige Verhältnisse ohne viele Hochmoorelemente, was ebenfalls durch einen niedrigen BPI-Wert (5% bzw. 9%) ausgedrückt wird.

5.3.4.2 Schlussfolgerung aus dem Vorkommen pentacyclischer Triterpenoide in verschiedenen Torfarten

Einzelne pentacyclische Triterpenoide können nur unter großer Vorsicht zu einer Interpretation von Pflanzenvergesellschaftungen in Torfen oder ähnlichem organischem Material herangezogen werden. Das Vorkommen dieser Verbindungen wird nicht nur durch den Pflanzeneintrag allein bestimmt, sondern auch durch oxidative oder reduktive diagenetische Prozesse (z.B. Oxidation von Lupeol zu Lupenon). Eine Parameterbildung, die auf mehreren Einzelverbindungen beruht, trägt dieser Unsicherheit Rechnung und ermöglicht qualitative Aussagen über Torfe. Der WPI weist mit hohen Werten auf holzreiche Torfe hin. Der BPI indiziert mit erhöhten Werten Hochmoorelemente in Proben. Diese beiden Triterpenoidparameter untermauern und erweitern die Aussagen, die durch die *n*-Alkanparameter getroffen werden konnten. Die geringen Triterpenoidkonzentrationen in reinen Schilf- und Seggentorfen oder Mischungen aus beiden Torfarten führen zu stark schwankenden Werten des WPI bzw. BPI. Der Eintrag der den Parametern zugrundeliegenden Verbindungen ist in diesen Torfen rein zufällig und spiegelt weder Holzreste noch eine Hochmoortorfvegetation wider, die autochthon gebildet und abgelagert wurde. Auf diese Torfe müssen andere Parameter wie z.B. nAPVEI und PPI angewandt werden, um eine Einordnung des Pflanzenmaterials vornehmen zu können.

# 5.3.5 ANWENDUNG DER TRITERPENOIDPARAMETER WPI UND BPI

Schwankungen der WPI-Werte innerhalb einer Torfsequenz geben Aufschluss über Wechsel von holzreicher zu holzarmer Vegetation (oder umgekehrt). Eine Anwendung des BPI ermöglicht, eine Identifizierung von Hochmoorelementen in einzelnen Proben vorzunehmen.

5.3.5.1 Basaltorf, lagunäre Sequenz und unterer schwimmender Torf

Die untersten Proben der Basalsequenz (Hl 8,30 und Hl 8,28) zeigen einen Wechsel von Bruchwaldtorf- zu Niedermoortorfverhältnissen (s. Abb. 5.3.10), erkennbar am sinkenden WPI-Wert (68% bzw. 43%) und gleichbleibenden BPI-Wert. Bei den folgenden Schilftorfproben Hn 8,16, Hp 7,98, Hp 7,84 und Hp 7,52 zeigen die Triterpenoidparameter WPI und BPI eine hohe Amplitude, ohne Holz- oder Hochmoorelemente zu repräsentieren. Der WPI erreicht Werte zwischen 23% und 61% und der BPI-Wert schwankt zwischen 0% und 49%. Die Schilfvegetation dieser Proben wird durch den hohen PPI-Wert (5,4 – 16,0%) und geringe Gesamtkonzentrationen der pentacyclischen Triterpenoide angezeigt (2 – 58  $\mu$ g/g C<sub>org</sub>). Erst die Übergangsmoortorfprobe Hu 7,41 kann durch einen hohen WPI-Wert (70%) bei einem hohen Gesamttriterpenoidgehalt (1670  $\mu$ g/g C<sub>org</sub>) als sehr holzreich eingestuft werden. Die Hochmoorelemente sind nicht anhand eines niedrigen BPI (7%), sondern nur am relativ hohen nAPVEI-Wert (48%) zu erkennen.

# 5.3.5.2 Uferwall und Oberer Torf

Der sehr hohe WPI-Wert (90%) der Uferwallprobe ufw 2,51 weist auf Holz im organischen Material hin. Bei einem relativ geringen Gesamtgehalt der pentacyclischen



Abb. 5.3.10: Teufenverlauf der Parameterwerte von WPI, nAPVEI und BPI und des Gesamtgehalts der pentacyclischen Triterpenoidketone und -alkohole im oberen und unteren Teil des Kerns S1. Rote Punkte beim nAPVEI entsprechen den Proben, die sowohl auf ihre *n*-Alkan- als auch auf ihre Triterpenoidzusammensetzung untersucht wurden.

Triterpenoide (127  $\mu$ g/g C<sub>org</sub>) kann aber nicht von einem Bruchwaldtorfeintrag gesprochen werden. So enthält die Probe ufw 2,26 in absoluten Mengen genauso viel Betulin bzw. Lupeol wie die Probe ufw 2,51, wird aber durch Taraxerol und Taraxeron dominiert, was sich in einem niedrigen WPI-Wert (21%) zeigt. Der BPI-Wert beider Uferwallproben beträgt 0%, womit keine Hochmoorelemente nachzuweisen sind, was auch aus den relativ niedrigen nAPVEI-Werten beider Proben (ufw 2,51: 30% bzw. ufw 2,26: 20%) abzuleiten ist.

Der Übergang vom Uferwall in einen auf ihm wachsenden Erlenbestand (nachgewiesen durch die Erlenwurzel im Nachbarkern S2) und die weitere Sukzession zum Bruchwaldmoor ist in der Probe ufw/Hn 2,22 anhand eines niedrigen WPI-Werts (26%) nicht zu erkennen. Ein niedriger BPI-Wert (5%) kann auf wenige Hochmoorelemente in dieser Probe verweisen, die aus der überliegenden Schicht (2,21 – 2,17 m) sekundär eingetragen wurden.

Die Proben Hu 2,20 wie auch Hu 2,18 können als reine Sekundäreinschaltungen angesehen werden. Beide Proben weisen generell sehr ähnliche Gehalte bzw. Parameterwerte auf:  $S_{ges}$  (Hu 2,20: 5,2% bzw. Hu 2,18: 6,3%), nAPVEI (52% bzw. 48%), WPI (16% bzw. 23%) und BPI (44% bzw. 39%). Nur der PPI-Wert (1,4% bzw. 3,2%) zeigt einen geringen Unterschied. Die relativ hohen BPI-Werte und nAPVEI-Werte indizieren hohe Anteile an Hochmoorelementen in beiden Proben.

Der über dem Uferwall abgelagerte Niedermoortorf, im Kern über dem unteren Klappklei positioniert, kann anhand hoher WPI-Werte (67 – 88%) und gleichzeitig hoher Triterpenoidgehalte (>>1000  $\mu$ g/g C<sub>org</sub>) von 2,14 – 1,79 m als Bruchwaldtorf charakterisiert werden. Der *n*-Alkanparameter nAPVEI deutet allerdings den Wechsel von Bruchwald- zu Seggen-/Schilfvegetation schon bei 1,81 m an (grüngestreifter Bereich in Abb. 5.3.10) und zeigt schon ab 1,72 m keinen Laubbaumeinfluss mehr. Der nAPVEI zeichnet anhand ausgewählter *n*-Alkane die Reste des Blattfalls nach, welcher wiederum an lebende Bäume gebunden ist. Er bildet also auch den zeitlichen Rahmen des Wechsels vom Bruchwald- zur Röhrichtvegetation ab. Der WPI wird vor allem von Rinden- und Holzmaterial beeinflusst, weswegen er in der Probe Hn 1,72 auf letzte im Niedermoor verbliebene Baumreste hinweist (Triterpenoidgehalt: 550  $\mu$ g/g C<sub>org</sub>). Spätestens zu diesem Zeitpunkt muss der Grundwasserspiegel für Bäume zu hoch gewesen sein, erzeugt vermutlich durch ein transgressives Vordringen des Meeres und dadurch aufstauendes Grundwasser. Die WPI-Werte für die Proben Hc 1,66 bzw. Hc 1,62 beruhen auf sehr niedrigen Gesamtkonzentrationen (10 bzw 27  $\mu$ g/g C<sub>org</sub>) der pentacyc-

lischen Triterpenoide und dürfen deshalb nicht interpretiert werden. Ein sehr hoher WPI-Wert (90%) bei eher geringem Triterpenoidgehalt für die Probe Hn 1,52 (230  $\mu$ g/g C<sub>org</sub>) zeigt vereinzelt stehende Bäume an, die gleichzeitig einen etwas niedrigeren Grundwasserspiegel andeuten. Die Werte des BPI bleiben in der gesamten Niedermoorsequenz des Oberen Torfs unter 0,3%. Zusammen mit einem niedrigem nAPVEI-Wert weisen beide Parameter nur auf Niedermoortorf hin.

Die Parameterwerte der Klappkleiprobe Ukk 1,43 passen in eine Entwicklung eines aufwachsenden Hochmoores, die durch die Werte der Proben Hu 1,39 und Hu 1,37 weiter nachvollzogen werden kann und in der Probe Hh 1,29 ihren Abschluss findet. Ein sinkender WPI-Wert (von 71% über 44% und 17% auf 0%) korreliert umgekehrt proportional mit einem steigenden BPI-Wert (9%, 28%, 42%, 54%). Das Ende des Wechsels zur reinen Hochmoorvegetation wird durch den nAPVEI bei 1,35 m etwas früher als durch den BPI bzw. WPI bei 1,29 m gekennzeichnet (dunkelgelbgestreifte Bereiche in Abb. 5.3.10), was an der geringeren Probenauflösung für die Triterpenoiduntersuchungen liegen kann. Der BPI-Wert steigt in Hh 1,21 noch weiter auf 66%. Für beide Hochmoortorfproben Hh 1,29 und Hh 1,21 beträgt der WPI-Wert unter 0,7%.

5.3.5.3 Zusammenfassung der Anwendung der Triterpenoidparameter auf die Proben des Schweiburg-Kerns

In den schilfreichen Sequenzen des Basaltorfs, der lagunären Ablagerungen und des unteren schwimmenden Torfs können nur einzelne Proben durch den WPI charakterisiert werden. Der BPI zeigt trotz anwesender Hochmoorelemente in der Probe Hu 7,41 keinen erhöhten Wert und wird dort von den Verbindungen, die in den WPI einfließen, überprägt. Der geringe Triterpenoidgehalt der Schilfproben macht eine sinnvolle Anwendung beider Parameter auf Schilftorfe unmöglich.

Der Sekundäreintrag unter dem unteren Klappklei im Oberen Torf hat deutlich andere BPI-Werte als die angrenzenden Proben und passt nicht in eine ungestörte Sukzession.

Die Vegetationswechsel des Oberen Torfs können anhand der Triterpenoidparameter nachvollzogen werden. Allerdings zeichnen die *n*-Alkanparameter ein genaueres zeitliches Abbild des Wechsels, da sie den Blattfall der Pflanzen nachbilden. Der WPI gibt den letzten Zeitpunkt noch vorhandener Holzreste beim Wechsel der Bruchwaldzur Seggen-/Schilfvegetation im Torf an. Ein wahrscheinlich erneutes Baumwachstum wurde mit dem WPI in der Probe Hn 1,52 nachgewiesen, was die *n*-Alkanparameter nicht erkennen ließen.

# 5.3.6 STATISTISCHE UNTERSUCHUNG DES VORKOMMENS DER PENTACYCLISCHEN TRITERPENOIDE

Die Verbindungsklasse der pentacyclischen Triterpenoide zeichnet sich durch eine hohe Heterogenität aus, die sich in den sehr unterschiedlichen Verteilungsmustern widerspiegelt. Eine statistische Auswertung aller quantifizierten Triterpenoide aller Proben des Schweiburg-Kerns mittels Clusteranalyse und mehrdimensionaler Skalierung zeigt keine statistische Signifikanz (Stresswert = 0,22). Erst eine Probenauswahl, die weder Schilf- noch Seggentorfproben einbezieht, lässt eine gewisse systematische Verteilung erkennen.

# 5.3.6.1 Clusteranalyse

Im Gegensatz zu den *n*-Alkanen liegt bei den pentacyclischen Triterpenoiden nur eine geringe Ähnlichkeit der Einzelproben untereinander vor. Es sind grundsätzlich drei Gruppen und eine Einzelprobe bei einer Ähnlichkeit von S>30 voneinander unterscheidbar (Abb. 5.3.11). Bei der Einzelprobe handelt es sich um die Klappkleiprobe Ukk 1,43, die noch einen deutlichen Holzeinfluss erkennen lässt (WPI = 71%), aber auch schon einige wenige Hochmoorelemente enthält (BPI = 9%). Ihre Unähnlichkeit zu jeder anderen Probe deutet an, dass sie nicht nur durch die beiden Parameterwerte



Abb. 5.3.11: Baumdiagramm der Clusteranalyse auf Basis der Bray-Curtis Ähnlichkeit (S) angewandt auf die Gehalte der quantifizierten pentacyclischen Triterpenoidketone und –alkohole der Proben des Kerns S1.

charakterisiert werden kann, da z.B. Hu 7,41 ähnliche Werte aufweist (WPI = 70%; BPI = 7%). Das Verteilungsmuster der Triterpenoide wird in Ukk 1,43 fast allein durch die Anwesenheit von Lupeol (Anteil 69%) bestimmt. Lupeol und Betulinaldehyd (12%) könnten sich aus Betulin (nur 1%) unter Defunktionalisierung und Oxidation gebildet haben. In den Bruchwaldtorfproben kommt Betulinaldehyd nur in relativ geringen Mengen vor (max. 6%) und wird immer vom Betulingehalt (min. 8%) übertroffen. Die Klappkleiprobe unterlag einer im Vergleich zu den Torfproben andersgearteten Diagenese, die zu einem von den Torfproben deutlich abweichenden Verteilungsmuster führte.

Zur Gruppe I gehören Proben mit deutlichem Holzanteil (WPI >70%), zur Gruppe II Proben mit deutlichem Hochmooreinfluss (BPI >28%) und zur Gruppe III Proben mit geringerem Holzanteil (WPI = 21 - 68%).

5.3.6.2 Mehrdimensionale Skalierung (MDS)

Eine relativ unsichere Gruppeneinteilung bei der mehrdimensionalen Skalierung, repräsentiert durch einen relativ hohen Stresswert (0,17) für die zweidimensionale Darstellung (Abb. 5.3.12), wird vor allem durch die Klappkleiprobe verursacht. Wenn diese Probe aus dem Datensatz herausgenommen wird, ändert sich die Anordnung der Proben nur geringfügig (ohne Abbildung), und ein geringerer Stresswert (0,14) bestätigt die vorher getroffene Gruppeneinteilung. Die Lage der einzelnen Proben im MDS-Diagramm darf nicht tiefgehend interpretiert werden, da hierfür keine statistische Signifikanz vorliegt.

Nur zwei Probenpaare haben eine größere Ähnlichkeit (S >80%; Abb. 5.3.11 bzw. 5.3.12).

Bei den pentacyclischen Triterpenoiden der Niedermoortorfproben Hn 1,52 bzw. Hn 1,72 dominiert Betulin sehr deutlich die Verteilungsmuster (Betulinanteil: 85% bzw. 75%). Zusätzlich enthalten beide Proben keine Hochmoorelemente anzeigende Triterpenoide (jeweils BPI = 0%), woraus sich insgesamt eine große Ähnlichkeit ergibt.

Die Übergangsmoortorfe Hu 2,18 und Hu 2,20 werden sowohl durch einen hohen BPI-Wert (39% bzw 44%) als auch durch einen leicht erhöhten WPI-Wert (23% bzw 16%) gekennzeichnet. Die Ähnlichkeit der Verteilungsmuster der Triterpenoide unterstützt die Hypothese, dass das organische Material in beiden Proben aus demselben Pflanzenmaterial gebildet wurden und in diesem Kern als Sekundäreinschaltung vorliegen.



Abb. 5.3.12: Mehrdimensionales Skalierungs- (MDS) Diagramm, das auf der Bray-Curtis-Ähnlichkeitsmatrix beruht. Es wurden untransformierte, standardisierte pentacyclische Triterpenoidketon- und Triterpenoidalkoholgehalte benutzt (MDS - Stresswert = 0,17). Hervorhebung der Hauptcluster I - III mit S >30 (durchgezogene Linie) und Untercluster mit S >80 (gestrichelte Linie).

Hh – Hochmoortorf, Hu – Übergangsmoortorf, Hl – Bruchwaldtorf

- S Bray-Curtis Ähnlichkeit.
- 5.3.6.3 Zusammenfassung der statistischen Auswertung der pentacyclischen Triterpenoide des Schweiburg-Kerns

Eine statistische Auswertung der Verteilung der pentacyclischen Triterpenoide ergibt eine weitgefasste Klassifizierung der Proben. Eine weitere Unterteilung der Gruppen ist aufgrund der Heterogenität der Verbindungen statistisch nicht absicherbar. Es können drei Gruppen unterschieden werden: Proben, die durch hohe Gehalte von Holz anzeigenden Triterpenoiden charakterisiert sind, Proben, die hohe Gehalte von Hochmoorelemente anzeigenden Triterpenoiden aufweisen und Proben, die mäßige Gehalte von Holz anzeigenden Triterpenoiden enthalten. Eine weitere Probe zeigt eine deutliche Abweichung in der Triterpenoidverteilung, was wahrscheinlich auf eine im Vergleich zu den Torfen unterschiedliche Überarbeitung dieser Verbindungsklasse zurückgeführt werden kann.

Hn – Niedermoortorf, ufw – Uferwall, Ukk – Klappklei

Die statistische Auswertung unterstützt die Richtigkeit der Differenzierung der Proben, die schon durch die Parameter WPI (Wood Peat Indicator) und BPI (Bog Peat Indicator) erfolgt ist.

### 5.3.7 ZUSAMMENFASSUNG DER TRITERPENOID-UNTERSUCHUNGEN

Verteilungsmuster der pentacyclischen Triterpenoidketone und -alkohole bzw. Parameterwerte, die auf Triterpenoidgehalten beruhen, ermöglichen, Torfe und den Eintrag von Torfmaterial in das Sediment zu charakterisieren. Vegetationswechsel innerhalb der Torflagen des Schweiburg-Kerns S1 werden durch einen Teufenverlauf der Parameterwerte nur bedingt abgebildet. Schilf- und Seggentorfe können nicht identifiziert werden. Das paläochemotaxonomische Potential einzelner pentacyclischer Triterpenoide muss als gering eingestuft werden, da Verbindungen durch diagenetische Prozesse ineinander umgewandelt werden können (s. Abb. 5.3.13).

Der Wood Peat Indicator (WPI) ermöglicht den Holzanteil in einer Probe qualitativ nachzuweisen und zeigt Wechsel von holzarmer zu holzreicher Vegetation an. Hohe Werte des WPI (>75%) deuten auf Bruchwaldtorfe, wenn gleichzeitig hohe Triterpenoidgehalte vorkommen (>1000  $\mu$ g/g C<sub>org</sub>).



Abb. 5.3.13: Mögliche Diagenesewege ausgewählter 3-Oxo-Lupanderivate unter Erhaltung des Grundgerüsts.

Der Bog Peat Indicator (BPI) ermöglicht eine Identifizierung von Hochmoorelementen im organischen Material. Hohe Werte des BPI (>40%) weisen auf hochmoorartige Übergangsmoortorfe oder Hochmoortorfe hin.

Beide Parameter erweitern und differenzieren die Aussagemöglichkeiten, die durch die *n*-Alkanparameter geschaffen wurden. Die alleinige Anwendung der Triterpenoidparameter führt allerdings bei der Charakterisierung von Schilf- und Seggentorfen zu nicht auswertbaren Ergebnissen, weswegen die Ergebnisse der *n*-Alkanparameter mit einbezogen werden müssen.

Durch den kombinierten Einsatz sowohl der *n*-Alkan- als auch der Triterpenoidparameter kann die Herkunft des Pflanzenmaterials in Torfen sehr gut charakterisiert werden.

Zu beachten ist, dass die Quantifizierung der pentacyclischen Triterpenoidketone und –alkohole vergleichsweise aufwendig ist. *n*-Alkane lassen sich in der organischgeochemischen Analytik wesentlich schneller und leichter erfassen (vgl. Abschnitt 4). Deshalb werden wahrscheinlich Triterpenoidparameter erst zum Einsatz kommen, wenn eine Erweiterung eines bestehenden Datensatzes, der z.B. auf *n*-Alkanparametern basiert, erforderlich wird.

# 6 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Holozäne Sedimentproben eines Kerns, der Torfe und klastisches Sediment als Reaktion verschiedener trans- und regressiver Meeresspiegelbewegungen enthält, wurden mit organisch-geochemischen Methoden hochauflösend analysiert, um paläochemotaxonomische Aussagen über das organische Material zu erhalten. Der Kern wurde am südöstlichen Jadebusen in der Nähe von Schweiburg im September 1998 abgeteuft. Pflanzenproben der Schwarzerle (*Alnus glutinosa*), der Moorbirke (*Betula pubescens*), eines Torfmooses (*Sphagnum palustre*) und der Moorbeere (*Vaccinium uliginosum*) wurden gleichfalls organisch-geochemisch charakterisiert und chemotaxonomisch mit den Torfproben des Kerns und vergleichbaren Ablagerungen in Beziehung gesetzt.

- Entwicklung von paläochemotaxonomischen Parametern

Eine größere Zahl von Biomarkern wurde in Bezug auf ihre paläochemotaxonomische Qualität geprüft und zwei Verbindungsklassen für weitergehende Untersuchungen ausgewählt. Die Untersuchungen der *n*-Alkane und pentacyclischen Triterpenoide im Pflanzen- und Torfmaterial ergaben vier Verhältniswerte, die organisches Material, das aus nordwestdeutschen Torfen stammt, paläochemotaxonomisch charakterisieren können. Die Parameter wurden mittels Ähnlichkeitsanalyse (Bray-Curtis) und darauf aufbauender Clusteranalyse und Mehrdimensionaler Skalierung statistisch abgesichert.

Der nAPVEI (*n*-Alkane Peat Vegetation Evaluation Indicator, *n*-Alkan-Torfvegetationsbewertungsindikator) ermöglicht neben einer grundsätzlichen Unterscheidung von Hoch- und Niedermoorvegetation eine Identifizierung von Bruchwald.

Der ebenfalls auf einem *n*-Alkanverhältnis beruhende PPI (*Phragmites*-Peat Indicator, Schilftorfindikator) identifiziert Schilfvorkommen bzw. reine Schilftorfe.

Die Basis des WPI (Wood Peat Indicator, Bruchwaldtorfindikator) bilden pentacyclische Triterpenoidketone und –alkohole. Dieser Parameter kann Holzanteile der Birke und Schwarzerle im organischen Material von Proben feststellen.

Der BPI (Bog Peat Indicator, Hochmoortorfindikator) zeigt Hochmoorelemente an, wie sie in Übergangsmoor- oder Hochmoortorfen vorkommen.

Einzelne pentacyclische Triterpenoide haben kein paläochemotaxonomisches Potential, da durch diagenetische Prozesse chemotaxonomisch relevante Verbindungen umgewandelt und die resultierenden Produkte nicht eindeutig zugeordnet werden können.

- Charakterisierung der Ablagerungen des Schweiburg-Kerns S1

Das Basaltorfwachstum beginnt wahrscheinlich im Zuge einer ersten transgressiven Phase mit einer (Wald-)Moorablagerung, die sich aus einem Bruchwald heraus entwickelt und durch zunehmende Vernässung in ein schilfreiches Niedermoor übergeht. Kennzeichnend für die untersten Proben sind vor allem die niedrigen Werte des nAPVEI, die den dominierenden Blattfall der Bäume widerspiegeln, weniger die nach oben abnehmenden Holzreste, die durch einen sinkenden WPI angedeutet werden. Vorhandene Schilfanteile werden durch die *n*-Alkane der Blattwachse der Bäume vollständig überprägt. Der Übergang vom schilfreichen Niedermoor zum reinen Schilfmoor wird durch einen Anstieg des PPI begleitet. Der Triterpenoidgehalt in diesen Schilftorfen ist sehr niedrig.

Die lagunäre Ablagerungssituation als Höhepunkt der ersten Transgressionsphase wird weiterhin durch Schilfeintrag dominiert (hoher PPI) und ist am geringeren organischen Kohlenstoffgehalt des Sediments erkennbar.

Eine Regression (oder Stagnation) des Meeresspiegels führt zur Bildung des unteren schwimmenden Torfs. Das entsprechende Moor entwickelt sich kontinuierlich von einem Schilfmoor zu einem hochmoorartigen Übergangsmoor mit Birkenanteilen (sinkende PPI-, steigende nAPVEI-, hohe WPI-Werte). Das weiterführende Aufwachsen eines Hochmoores wird durch eine zweite Transgressionsphase unterbunden, die die Moorvegetation erst indirekt beeinflusst. Ein sinkender nAPVEI-Wert zeigt eine kurzzeitige Rückkehr zu niedermoorartigen Verhältnissen an. Schließlich erfolgt eine direkte transgressive Überlagerung.

Das organische Material der Wattablagerungen ist anhand der *n*-Alkane nicht differenzierbar, was entweder auf einen gleichbleibenden Mischeintrag zurückzuführen ist oder darauf, dass diagenetische Prozesse stattfinden, die zeitlich variierende Einträge des organischen Materials aus verschiedenen Quellen überarbeiten und nivellieren.

Eine weitere stagnierende Phase wird durch einen auf einem Uferwall aufwachsenden Baumbestand angezeigt, der wie schon der Bruchwald des Basaltorfs nur durch den nAPVEI und damit korrelierenden Blattfall gekennzeichnet wird. Die holzreichen Moorablagerungen sind erst darüber an einem hohen WPI und hohen Triterpenoidgehalten zu erkennen. Eine Vernässung, hervorgerufen durch eine dritte Transgressions-
phase, führt vom Bruchwaldmoor zu einem Seggenmoor mit Schilfanteilen. Dieser Vegetationswechsel wird durch einen leicht steigenden nAPVEI-Wert (und PPI-Wert) praktisch ohne zeitliche Verzögerung nachvollzogen, während der WPI nur einen abrupten Wechsel von holzreichen zu holzarmen Moorablagerungen am Ende des Vegetationswechsels indiziert.

Die letzte Regressionsphase und der damit gleichzeitig einhergehende Wasserspiegelabfall im Seggenmoor wird durch einen holzanzeigenden hohen WPI-Wert verdeutlicht. Die Sukzession zum Hochmoor wird durch einen steigende nAPVEI- und BPI-Werte, und einen fallenden WPI-Wert charakterisiert. Das Hochmoor wird letztendlich durch eine vierte Trangressionsphase mit klastischem Sediment in Form von Grodenablagerungen, wahrscheinlich erosiv, überdeckt.

Die Sekundäreinlagerungen der beiden Klappkleilagen können am niedrigen organischen Kohlenstoffgehalt identifiziert werden.

Die Torfeinschaltung unter dem unteren Klappklei wird durch die Biomarker eindeutig als hochmoorartiger Übergangsmoortorf bzw. Hochmoortorf klassifiziert und ist ebenfalls eine Sekundäreinlagerung. Der Eintrag dieses Materials, das sich zur selben Zeit wie z.B. das Hochmoor in diesem Kern gebildet hat, könnte möglicherweise durch eine Sturmflut, die auch den Klappklei entstehen ließ, stattgefunden haben. Ein Grundbruch, hervorgerufen durch den neuen seewärtigen Deichbau, der zu einer Verlagerung und Einschiebung dieser Schicht aus einem Hochmoortorf geführt haben könnte, ist unwahrscheinlich, da weder der Klappklei im Hangenden noch der Übergang Uferwall/ Torf im Liegenden augenscheinliche Störungen aufweist. Der Prozess, der zur Einlagerung geführt hat, kann nicht sicher geklärt werden.

Die untersuchten Biomarker, die *n*-Alkane und die pentacyclischen Triterpenoide, und die aus ihnen abgeleiteten Parameter können das organische Material des Schweiburg-Kerns S1 paläochemotaxonomisch für einen Großteil der Proben charakterisieren. Das organische Material der kohlenstoffreichen Schichten wird eindeutig differenziert. Die verifizierenden botanischen Großrestanalysen unterstützen die durch die Parameter getroffenen Aussagen. Der Einsatz der entwickelten Parameter führt zu einem komplementären Bild des Ablagerungs- bzw. Eintragsgeschehens.

121

### 7 LITERATUR

- Ahmad, V.U. & Rahman, A.-U. (1994) Handbook of Natural Products Volume 2 -Pentacyclic Triterpenoids. Elsevier, Amsterdam - London - New York - Tokio, 1556 S.
- Amelingmeier, E. (Hrsg.) (1999) *Römpp-Lexikon Chemie*. Thieme Verlag, Stuttgart, 5439 S.
- Baas, M., Pancost, R., van Geel, B. & Sinninghe Damsté, J.S. (2000) A comparative study of lipids in *Sphagnum* species. *Organic Geochemistry*, 31, 535-541.
- Barber, K.E., Chambers, F.M., Maddy, D., Stoneman, R. & Brew, J.S. (1994) A sensitive high-resolution record of late Holocene climatic change from a raised bog in northern England. *The Holocene*, 4, 198-205.
- Barber, K.E., Dumayne-Peaty, L., Hughes, P., Mauquoy, D. & Scaife, R. (1998) Replicability and variability of the recent macrofossil and proxy-climate record from raised bog: field stratigraphy and macrofossil data from Boltn Fell Moss and Walton Moss, Cumbria, England. *Journal of Quaternary Science*, 13, 515-528.
- Barckhausen, J. (Hrsg.) (1995) Erläuterungen zu Blatt Nr. 2616 Brake. Niedersächsisches Amt für Landwirtschaft und Bodenkunde, Hannover, 183 S.
- Barckhausen, J., Preuss, H. & Streif, H. (1977) Ein lithologisches Ordnungsprinzip für das Küstenholozän und seine Darstellung in Form von Profiltypen. *Geologisches Jahrbuch Reihe A*, 44, 45-74.
- Behre, K.-E. (1982) Die Geschichte des Jadebusens und der Jade. In: *Das Watt: Ablagerungs- und Lebensraum* (H.-E. Reineck, Hrsg.), 50, *Senckenberg-Buch*. Kramer Verlag, Frankfurt a.M., S. 39-49.
- Behre, K.-E. (1993) Die nacheiszeitlichen Meeresspiegelbewegungen und ihre Auswirkungen auf die Küstenlandschaft und ihre Besiedlung. In: *Klimaänderung und Küste* (H.-J. Schellnhuber & H. Sterr, Hrsg.). Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, S. 57-76.
- Behre, K.-E. (1999) Die Veränderungen der niedersächsischen Küstenlinie in den letzten 3000 Jahren und ihre Ursachen. Probleme der Küstenforschung im südlichen Nordseegebiet, 26, 9-33.
- Behre, K.-E. & Streif, H. (1980) Kriterien zu Meeresspiegel- und darauf bezogene Grundwasserabsenkungen. *Eiszeitalter und Gegenwart*, 30, 153-160.
- Behre, K.-E. & Kučan, D. (1999) Neue Untersuchungen am Außendeichsmoor bei Sehestedt am Jadebusen. Probleme der Küstenforschung im südlichen Nordseegebiet, 26, 35-64.

- Behrens, I. (1996) Verteilungsmuster und molekulare Kohlenstoffisotopenzusammensetzung von Lipiden in rezenten torfbildenden Pflanzen. Diplomarbeit. Fachhochschule Ostfriesland, Emden, 125 S.
- Bender, M. (1971) Variations in the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratios of plants in relation to the pathway of photosynthetic carbon dioxide fixation. *Phytochemistry*, 10, 1239-1244.
- van Bergen, P.F., Bull, I.D., Poulton, P.R. & Evershed, R.P. (1997) Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted Classical Experiments - I. Total lipid extracts, solvent insoluble residues and humic acids from Broadbalk Wilderness. Organic Geochemistry, 26, 117-135.
- Bianchi, G. (1995) Plant Waxes. In: *Waxes: Chemistry, Molecular Biology and Functions* (R. J. Hamilton, Hrsg.). The Oily Press, Glasgow, S. 175-222.
- Brand, G., Hagemann, B.P., Jelgersma, S. & Sindowski, K.-H. (1965) Die lithostratigraphische Unterteilung des marinen Holozäns an der Nordseeküste. *Geologisches Jahrbuch*, 82, 365-384.
- Brassell, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R. & Philp, R.P. (1978) Natural background of alkanes in the aquatic environment. In: *Aquatic Pollutants: Transformation and Biological Effects* (O. Hutzinger, L. H. van Lelyveld & B. C. J. Zoetman, Hrsg.). Pergamon Press, Oxford, S. 69-86.
- Bray, J.R. & Curtis, J.T. (1957) An ordination of the upland forest communities of southern Wisconsin. *Ecological Monographs*, 27, 273-279.
- Breitmaier, E. (1999) *Terpene: Aromen, Düfte, Pharmaka, Pheromone.* Teubner Studienbücher Chemie. Teubner TB-Verlag, Stuttgart, 227 S.
- Budzikiewicz, H. & Djerassi, C. (1961) Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. I. Steroid ketones. *Journal of the American Chemical Society*, 84, 1430-1439.
- Budzikiewicz, H., Wilson, J.M. & Djerassi, C. (1963) Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. XXXII. Pentacyclic triterpenes. *Journal of the American Chemical Society*, 85, 3688-3699.
- Burnouf-Radosevich, M., Delfel, N.E. & England, R. (1985) Gas chromatography-mass spectrometry of oleanane- and ursane-type triterpenes - Application to *Chenopodium quinoa* triterpenes. *Phytochemistry*, 24, 2063-2066.
- Cardoso, J.N., Gaskell, S.J., Quirk, M.M. & Eglinton, G. (1983) Hydrocarbon and fatty acid distributions in Rostherne Lake sediment (England). *Chemical Geology*, 38, 107-128.
- del Castillo, J.B., Brooks, C.J.W., Cambie, R.C., Eglinton, G., Hamilton, R.J. & Pellitt, P. (1967) The taxonomic distribution of some hydrocarbons in gymnosperms. *Phytochemistry*, 6, 391-398.
- Clarke, K.R. & Warwick, R.M. (1994) Similarity-based testing for community pattern: the 2-way layout with no replication. *Marine Biology*, 118, 167-176.

- Collister, J.W., Rieley, G., Stern, B., Eglinton, G. & Fry, B. (1994) Compound-specific  $\delta^{13}$ C analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. *Organic Geochemistry*, 21, 619-627.
- Corrigan, D., Kloos, C., O'Connor, C.S. & Timoney, R.F. (1973) Musci. Phytochemistry, 12, 213-214.
- Craig, H. (1957) Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analyses of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12, 133-149.
- Cranwell, P.A. (1973) Chain-length distribution of *n*-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biology*, 3, 259-265.
- von Denffer, D., Ehrendorfer, F., Mägdefrau, K. & Ziegler, H. (1978) *Strasburger Lehrbuch der Botanik*. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart-New York, 1080 S.
- Djerassi, C., Budzikiewicz, H. & Wilson, J.M. (1962) Mass spectrometry in structural and stereochemical problems - Unsaturated pentacyclic triterpenoids. *Tetrahedron Letters*, 263-270.
- Dose, M., Folz, J., Mang, D., Schrupp, C., Trunk-Nußbaumer, M. & Wissenschaftlicher Rat der Dudenredaktion (Hrsg.) (1990) *Duden - Das Fremdwörterbuch*. Bibliographisches Institut & F.A. Brockhaus AG, Mannheim-Wien-Zürich, 834 S.
- Drosdowski, G. & Wissenschaftlicher Rat der Dudenredaktion (Hrsg.) (1996) *Duden Die Deutsche Rechtschreibung*. Bibliographisches Institut & F.A. Brockhaus AG, Mannheim-Leipzig-Wien-Zürich, 910 S.
- Eglinton, G. & Hamilton, R.J. (1967) Leaf epicuticular waxes. Science, 156, 1322-1335.
- Eglinton, G., Gonzalez, A.G., Hamilton, R.J. & Raphael, R.A. (1962) Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves: A taxonomic survey. *Phytochemistry*, 1, 89-102.
- Ekman, R. & Ketola, M. (1981) Long-chain ω-hydroxy acids in finnish *Sphagnum* peat. *Finnish Chemical Letters*, 44-48.
- Ellenberg, H. (1996) Vegetation Mitteleuropas mit den Alpen. UTB für Wissenschaft. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, 1096 S.
- Farrimond, P. & Flannagan, R.L. (1996) Lipid stratigraphy of a Flandrian peat bed (Northumberland, UK): Comparison with pollen record. *The Holocene*, 6, 69-74.
- Ficken, K.J., Barber, K.E. & Eglinton, G. (1998) Lipid biomarker, δ<sup>13</sup>C and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia. *Organic Geochemistry*, 28, 217-237.
- Firbas, F. (1949) Spät- und nacheiszeitliche Waldgeschichte Mitteleuropas nördlich der Alpen. Fischer Verlag, Jena, 480 S.

- Freese, E. (2001) Lipidbiomarker in Schilfen von unterschiedlichen Standorten und fossile Analoga in Küstentorfen Nordwestdeutschlands. Diplomarbeit. Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg, 79 S.
- Gagosian, R.B., Peltzer, E.T. & Merrill, J.T. (1987) Long-range transport of terrestrially derived lipids in aerosols from the South Pacific. *Nature*, 325, 800-802.
- Gerken, B. (1983) Moore und Sümpfe Bedrohte Reste einer Urlandschaft. Verlag Rombach, Freiburg, 107 S.
- Goodwin, T.W. & Mercer, E.I. (1972) Introduction to Plant Biochemistry. Pergamon Press, Oxford
- Göttlich, K. (Hrsg.) (1990) *Moor- und Torfkunde*. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 529 S.
- Gramberg, D. (1995) Optimierung der flüssigkeitschromatographischen Gruppentrennung der extrahierbaren polaren Lipide eines Torfs. Diplomarbeit. Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg, 93 S.
- Gritter, R.J., Bobitt, M.J. & Schwarting, A.E. (1987) *Einführung in die Chromatographie*. Heidelberger Taschenbücher 245. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokio, 274 S.
- Grosse-Brauckmann, G. (1962) Zur Moorgliederung und -ansprache. Zeitschrift für Kulturtechnik, 3, 6-29.
- Grosse-Brauckmann, G. (1990) Ablagerungen der Moore. In: *Moor- und Torfkunde* (K. Göttlich, Hrsg.). E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, S. 175-236.
- Grosse-Brauckmann, G. (1996) Ansprache und Klassifikation von Torfen und Mooren als Voraussetzung für Moorkartierungen (vor allem aus bodenkundlicher Sicht). *Abhandlungen / Naturwissenschaftlicher Verein Bremen*, 43, 213-237.
- Gülz, P.-G. (1994) Epicuticular leaf waxes in the evolution of the plant kingdom. Journal of Plant Physiology, 143, 453-464.
- Gülz, P.-G. & Boor, G. (1992) Seasonal variations in the epicuticular wax ultrastructures of *Quercus robur* leaves. *Zeitschrift für Naturforschung C - A Journal* of *Biosciences*, 47, 807-814.
- Hamilton, R.J. (Hrsg.) (1995) Waxes: Chemistry, Molecular Biology and Functions. The Oily Press, Glasgow, 349 S.
- ten Haven, H.L., Baas, M., de Leeuw, J.W., Maassen, J.M. & Schenck, P.A. (1987) Organic geochemical characteristics of sediments from the anoxic brine-filled Tyro basin (eastern Mediterranean). *Organic Geochemistry*, 11, 605-611.
- ten Haven, H.L., Peakman, T.M. & Rullkötter, J. (1992a)  $\Delta^2$ -Triterpenes: Early intermediates in the diagenesis of terrigenous triterpenoids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1993-2000.

- ten Haven, H.L., Peakman, T.M. & Rullkötter, J. (1992b) Early diagenetic transformation of higher-plant triterpenoids in deep-sea sediments from Baffin Bay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2001-2024.
- Heftmann, E. (1975) Functions of steroids in plants. *Phytochemistry*, 14, 891-901.
- Hegnauer, R. (1962) Chemotaxonomie der Pflanzen. Eine Übersicht über die Verbreitung und die systematische Bedeutung der Pflanzenstoffe. Birkhäuser Verlag, Basel Stuttgart. 517 S.
- Heinzen, H., de Vries, J.X., Moyna, P., Remberg, G., Martinez, R. & Tietze, L.F. (1996) Mass spectrometry of labelled triterpenoids: Thermospray and electron impact ionization analysis. *Phytochemical Analysis*, 7, 237-244.
- Hietala, T., Mozes, N., Genet, M.J., Rosenqvist, H. & Laakso, S. (1997) Surface lipids and their distribution on willow (*Salix*) leaves: A combined chemical, morphological and physicochemical study. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 8, 205-215.
- Hiller, D.A. (1997) Renaturierung eines Moores in einen oligotrophen Zustand. In: *Veränderung von Böden durch anthropogene Einflüsse* (E. Rottländer, P. Reinhard & M. Rentscher, Hrsg.). Springer-Verlag, S. 405-422.
- Höfler, F., Ezzell, J. & Richter, B. (1995a) Anwendungen der ASE in der Umweltanalytik. *LaborPraxis*, 19, 58-62.
- Höfler, F., Ezzell, J. & Richter, B. (1995b) Beschleunigte Lösemittelextraktion (ASE). *LaborPraxis*, 19, 65-67.
- Huang, Y., Eglinton, G., Ineson, P., Latter, P.M., Bol, R. & Harkness, D.D. (1997) Absence of carbon isotope fractionation of individual *n*-alkanes in a 23-year field decomposition experiment with *Calluna vulgaris*. Organic Geochemistry, 26, 497-501.
- Itoh, T., Tani, H., Fukushima, K., Tamura, T. & Matsumoto, T. (1982) Structureretention relationship of sterols and triterpene alcohols in gas chromatography on a glas capillary column. *Journal of Chromatography*, 234, 65-76.
- Karrer, W. (1976) Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe (exklusive der Alkaloide). Birkhäuser Verlag, Basel.
- Karunen, P., Ekman, R. & Kaelviaeinen, E. (1983) Content of polymerized lipids in stems and leafy branches of *Sphagnum fuscum*. Zeitschrift für *Pflanzenphysiologie*, 112, 309-313.
- Kaule, G. & Göttlich, K. (1990) Begriffsbestimmungen anhand der Moortypen Mitteleuropas. In: *Moor- und Torfkunde* (K. Göttlich, Hrsg.). E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, S. 1-28
- Killops, S.D. & Frewin, N.L. (1994) Triterpenoid diagenesis and cuticular preservation. *Organic Geochemistry*, 21, 1193-1209.

- Killops, S.D. & Killops, V.J. (1994) An Introduction to Organic Geochemistry. Longman Geochemistry Series. Longman Group UK Ltd, London, 265 S.
- Koch, B. (2002) Organic matter pathways in a mangrove system in North Brazil: Chemical tracers of major sources under the influence of sedimentation and biological degradation. Dissertation. Universität Bremen, Bremen, 125 S.
- Koch, P. & Streif, H. (1981) Holozän. In: Erläuterungen zu Blatt Nr.2414 Wilhelmshaven (H. Streif, Hrsg.), Geologische Karte Niedersachsen 1:25000. Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover, S. 49-83.
- Kolattukudy, P.E. (1976) Introduction to natural waxes. In: *Chemistry and Biochemistry* of Natural Waxes (P. E. Kolattukudy, Hrsg.). Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, S. 1-15.
- Kolattukudy, P.E., Croteau, R. & Buckner, J.S. (1976) Biochemistry of plant waxes. In: *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes* (P. E. Kolattukudy, Hrsg.). Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, S. 290-347.
- Köller, C. (1998) Extrahierbare polare Lipide in Basaltorfen des Holozäns aus dem Wangerland. Diplomarbeit. Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg, 88 S.
- Lange, W. & Menke, B. (1967) Beiträge zur frühpostglazialen erd- und vegetationsgeschichtlichen Entwicklung im Eidergebiet, insbesondere zur Flußgeschichte und zur Genese des sogenannten Basistorfs. *Meyniana*, 17, 45-94.
- Lassen, H. & Siefert, W. (1991) Mittlere Tidewasserstände in der südöstlichen Nordsee säkulärer Trend und Verhältnisse um 1980. *Die Küste*, 52, 85-137.
- Lehtonen, K. & Ketola, M. (1990) Occurrence of long-chain acyclic methyl ketones in *Sphagnum* and *Carex* peats of various degrees of humification. *Organic Geochemistry*, 15, 275-280.
- Lehtonen, K. & Ketola, M. (1993) Solvent-extractable lipids of *Sphagnum*, *Carex*, *Bryales* and *Carex-Bryales* peats: Content and compositional features vs peat humification. *Organic Geochemistry*, 20, 363-380.
- Lichtfouse, E. & Collister, J.W. (1992) Tracing biogenic links of natural organicsubstances at the molecular level with stable carbon isotopes - *n*-alkanes and *n*alkanoic acids from sediments. *Tetrahedron Letters*, 33, 8093-8094.
- Lockheart, J.M., van Bergen, P.F. & Evershed, R.P. (1997) Variations in the stable carbon isotope compositions of individual lipids from the leaves of modern angiosperms: Implications for the study of higher land plant-derived sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry*, 26, 137-153.
- Lockheart, M.J., Poole, I., van Bergen, P.F. & Evershed, R.P. (1998) Leaf carbon isotope compositions and stomatal characters: important considerations for palaeoclimate reconstructions. *Organic Geochemistry*, 29, 1003-1008.
- Logan, G.A. & Eglinton, G. (1994) Biogeochemistry of the Miocene lacustrine deposit, at Clarkia, northern Idaho, U.S.A. *Organic Geochemistry*, 21, 857-870.

- Lozán, J.L. & Kausch, H. (Hrsg.) (1996) Warnsignale aus Flüssen und Ästuaren. Parey, Berlin, 389 S.
- Lüders, K. & Luck, G. (1976) Kleines Küstenlexikon: Natur und Technik an der deutschen Nordseeküste. Verlagsbuchhandlung August Lax, Hildesheim, 24 S.
- Martins, C.M.C., Mesquita, S.M.M. & Vaz, W.L.C. (1999) Cuticular waxes of the Holm (*Quercus ilex* L. subsp. ballota (Desf.) Samp.) and Cork (*Q. suber* L.) oaks. *Phytochemical Analysis*, 10, 1.
- Matsunaga, S., Tanaka, R. & Akagi, M. (1988) Triterpenoids from *Euphorbia maculata*. *Phytochemistry*, 27, 535-537.
- Mauquoy, D. & Barber, K.E. (1999) Evidence for climatic deteriorations associated with the decline of *Sphagnum imbricatum* Hornsch. ex Russ. in six ombrotrophic mires from northern England and the Scottish Borders. *The Holocene*, 9, 423-437.
- Menke, B. & Schmeidl, H. (1984) Moorbildungen. Geologisches Jahrbuch Reihe A, 112, 142-145.
- Morrison, R.I. & Bick, W. (1966) Long-chain methyl ketones in soils. *Chemistry and Industry (London)*, 596-597.
- Naucke, W. (1990) Chemie von Moor und Torf. In: *Moor- und Torfkunde* (K. Göttlich, Hrsg.). E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, S. 237-261.
- Noble, R.A., Alexander, R., Kagi, R.I. & Knox, J. (1985) Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2141-2147.
- Nott, C.J., Xie, S., Avsejs, L.A., Maddy, D., Chambers, F.M. & Evershed, R.P. (2000) *n*-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation. *Organic Geochemistry*, 31, 231-235.
- O'Leary, M.H. (1981) Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry*, 20, 553-567.
- Ourisson, G., Albrecht, P.A. & Rohmer, M. (1979) The hopanoids. *Pure and Applied Chemistry*, 51, 709-729.
- Overbeck, F. (1975) Botanisch-geologische Moorkunde: Unter besonderer Berücksichtigung der Moore Nordwestdeutschlands als Quellen zur Vegetations-, Klimaund Siedlungsgeschichte. Wachholtz Verlag, Neumünster, 719 S.
- Palmer, M.A. & Bowden, B.N. (1977) Variations in sterol and triterpene contents of developing Sorghum bicolor grains. Phytochemistry, 16, 459-463.
- Poynter, J.G. (1989) *Molecular stratigraphy: the recognition of palaeoclimatic signals in organic geochemical data*. Dissertation. University of Bristol, Bristol.
- Rautenberg, F. (1997) Organische Geochemie eines Hochmoores. Diplomarbeit. Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg, 71 S.

- Ricci, M.P., Merritt, D.A., Freeman, K.H. & Hayes, J.M. (1994) Acquisition and processing of data for isotope-ratio-monitoring mass spectrometry. *Nature*, 352, 425-427.
- Riederer, M. & Schreiber, L. (1995) Waxes The transport barriers of plant cuticles. In: Waxes: Chemistry, Molecular Biology and Functions (R. J. Hamilton, Hrsg.). The Oily Press, Glasgow, S. 131-156.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M. & Eglinton, G. (1991) The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.-I: source correlation of leaf wax inputs to the sediment. *Organic Geochemistry*, 17, 901-912.
- Rohjans, D. (2002) Herkunft und Diagenese des organischen Materials in Sedimenten aus dem deutschen Wattenmeer. Dissertation. Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg, 157 S.
- Rullkötter, J., Peakman, T.M. & ten Haven, H.L. (1994) Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry*, 21, 215-233.
- Ruzicka, L., Eschenmoser, A. und Heusser, H. (1953) The isoprene rule and the biogenesis of isoprenoid compounds. *Experientia* 9, 357-396.
- Schachtschabel, P., Blume, H.-P., Brümmer, G., Hartge, K.H. & Schwertmann, U. (1992) Scheffer/Schachtschabel - Lehrbuch der Bodenkunde. 13. Auflage, Enke Verlag, Stuttgart, 491 S.
- Schachtschabel, P., Blume, H.-P., Brümmer, G., Hartge, K.H. & Schwertmann, U. (1998) Scheffer/Schachtschabel - Lehrbuch der Bodenkunde. 14. Auflage, Enke Verlag, Stuttgart, 494 S.
- Schellnhuber, H.-J. & Sterr, H. (Hrsg.) (1993) *Klimaänderung und Küste*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 400 S.
- Schidlowski, M. (1987) Application of stable carbon isotopes to early biochemical evolution on earth. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 15, 47-72.
- Schmidtke, K.-D. (1992) *Die Entstehung Schleswig-Holsteins*. Wachholtz Verlag, Neumünster, 128 S.
- von Sengbusch, P. (2002) *Botanik online Botany online The Internet Hypertextbook*. Format: web-site. <u>www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/d00/botol.htm</u>. Letztes Update: 19.04.2002. Zugangsjahr: 2002.
- Sever, J.R. (1972) Lipid geochemistry of a Mississippi coastal bog environment. *Contributions in Marine Science*, 16, 149-161.
- Simoneit, B.R.T. (1977) Biogenic lipids in particulates from the lower atmosphere over the Eastern Atlantic. *Nature*, 267, 682-685.
- Stadelmann, R. (1981) Meer, Deiche, Land: Küstenschutz und Landgewinnung an der deutschen Nordseeküste. Wachholtz Verlag, Neumünster, 153 S.

- Stanley, S.M. (1994) *Historische Geologie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg-Berlin-Oxford, 635 S.
- Streif, H. (Hrsg.) (1981) Erläuterungen zu Blatt Nr. 2414 Wilhelmshaven. Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover, 111 S.
- Streif, H. (1986) Uferwallbildungen (im Küstengebiet). *Geologisches Jahrbuch Reihe A*, 112, 215-216.
- Streif, H. (1990) *Das ostfriesische Küstengebiet*. Sammlung geologischer Führer 57. Gebr. Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 376 S.
- Streif, H. (1993) Geologische Aspekte der Klimawirkungsforschung im Küstenraum der südlichen Nordsee. In: *Klimaänderung und Küste* (H.-J. Schellnhuber & H. Sterr, Hrsg.). Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, S. 77-93.
- Stuiver, M. & Reimer, P.J. (1993) Extended <sup>14</sup>C database and revised CALIB 3.0 <sup>14</sup>C age calibration program. *Radiocarbon*, 35, 215-230.
- Stuiver, M., Reimer, P.J., Bard, E., Beck, J.W., Burr, G.S., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, G., van der Plicht, J. & Spurk, M. (1998) INTCAL98 Radiocarbon Age Calibration, 24,000-0 cal BP. *Radiocarbon*, 40, 1041-1083.
- Succow, M. (1988) Landschaftsökologische Moorkunde. Ökologie. Gebr. Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 343 S.
- Succow, M. & Joosten, H. (2001) Landschaftsökologische Moorkunde. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 624 S.
- Tulloch, A.P. (1976) Chemistry of waxes of higher plants. In: Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes (P. E. Kolattukudy, Hrsg.). Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, S. 236-249.
- Tüxen, J. (1984) Definition wesentlicher Begriffe in der Moor- und Torfkunde. *TELMA*, 14, 101-112.
- Vilegas, J.H.Y., Lancas, F.M., Vilegas, W. & Pozetti, G.L. (1997) Further triterpenes, steroids and furocoumarins from Brazilian medicinal plants of Dorstenia genus (Moraceae). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 8, 529-535.
- Vioque, J., Pastor, J. & Vioque, E. (1996) Leaf wax ketones in the genus *Coincya*. *Phytochemistry*, 42, 1047-1050.
- Volkman, J.K., Farrington, J.W. & Gagosian, R.B. (1987) Marine and terrigenous lipids in coastal sediments form the Peru upwelling region at 15°S: Sterols and triterpene alcohols. *Organic Geochemistry*, 11, 463-477.
- Vostrowsky, O. (2000) Chemie der Naturstoffe Ein Seminar für Chemiker und Biologen. Format: pdf-files. <u>http://www.organik.uni-erlangen.de/vostrowsky/</u>natstoff/naturstoffe.html. Letztes Update: 23.12.2000. Zugangsjahr: 2002.

- von Wettstein-Knowles, P. (1995) Biosynthesis and genetics of waxes. In: *Waxes: Chemistry, Molecular Biology and Functions* (R. J. Hamilton, Hrsg.). The Oily Press, Glasgow, S. 91-129.
- Woldstedt, P. & Duphorn, K. (1974) Norddeutschland und angrenzende Gebiete im Eiszeitalter. Koehler Verlag, Stuttgart, 500 S.
- Wöstmann, R. (2000) Anteil erodierter Torfe am organischen Material der Sedimente im Rückseitenwatt der Insel Spiekeroog. Diplomarbeit. Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg, 114 S.

## 8 APPENDIX

#### 8.1 DATENSAMMLUNG

Tab. 8.1.1 : Teufe, Teufenintervall, Sedimentart und visuelle Beschreibung, sowie  $C_{ges}$ -,  $C_{anorg}$ -,  $C_{org}$ -, und  $S_{ges}$ -Gehalte aller Proben des untersuchten Schweiburg-Kerns (S1).

Teufe [m]	Teu inte [1	Teufen- intervall         I           [m]         30         0,35         4           35         0,40         4		Sedimentart	Visuelle Beschreibung der Probe während der Beprobung des Kernmaterials	C <sub>ges</sub> [%]	Canorg [%]	C <sub>org</sub> [%]	S <sub>ges</sub> [%]
0,33	0,30	0,35	4850	Groden	durchwurzelt	2,685	1,06	1,63	0,06
0,38	0,35	0,40	4851	Groden	durchwurzelt	2,56	1,02	1,54	0,05
0,43	0,40	0,45	4852	Groden	durchwurzelt	2,24	1,13	1,11	0,05
0,48	0,45	0,50	4853	Groden		2,19	1,23	0,96	0,05
0,53	0,50	0,55	4854	Groden		2,20	1,28	0,92	0,06
0,58	0,55	0,60	4855	Groden		2,07	1,24	0,83	0,05
0,63	0,60	0,65	4856	Groden		2,20	1,28	0,92	0,06
0,68	0,65	0,70	4857	Groden		2,01	1,23	0,78	0,05
0,73	0,70	0,75	4858	Groden		2,00	1,21	0,79	0,05
0,78	0,75	0,80	4859	Groden		1,86	1,11	0,75	0,05
0,83	0,80	0,85	4860	Groden		1,80	1,02	0,78	0,05
0,88	0,85	0,90	4861	Groden		2,10	0,95	1,15	0,06
0,93	0,90	0,95	4862	Groden	ENDE KERN 1	2,18	1,05	1,13	0,07
0,98	0,95	1,00	4863	Groden	Wurm, Wurzel?	2,00	0,95	1,05	0,05
1,03	1,00	1,05	4864	Groden		2,25	1,03	1,22	0,06
1,08	1,05	1,10	4865	Groden		2,30	0,58	1,72	0,07
1,11	1,10	1,12	4866	Groden	humos	3,61	0,04	3,57	0,10
1,13	1,12	1,14	4867	Groden	humos	4,10	0,01	4,09	0,12
1,15	1,14	1,165	4868	Groden	humos	4,80	0,01	4,79	0,14
1,17	1,165	1,18	4869	Groden/Torf	humos,unten Übergang Groden-Torf,dgr	17,1	0,03	17,07	0,59
1,19	1,18	1,20	4870	Torf	Fasern	35,5	0,06	35,44	1,39
1,21	1,20	1,22	4871	Torf	kleine Äste, Bruchstellen, unten Schichtstr	40,0	0,06	39,94	1,53
1,23	1,22	1,24	4872	Torf	blättrig, sehr breite faserige Platten	44,7	0,08	44,62	2,07
1,25	1,24	1,26	4873	Torf	blättrig, feinfaserig	44,8	0,07	44,73	2,06
1,27	1,26	1,28	4874	Torf	blättrig, breitere Fasern	43,9	0,08	43,82	1,89
1,29	1,28	1,30	4875	Torf	blättrig, kleine Äste o. Wurzeln	47,0	0,08	46,92	2,09
1.31	1.30	1.32	4876	Torf	blättrig, kleine Äste o. Wurzeln	47.5	0.07	47.43	2.19
1.33	1.32	1.34	4877	Torf	nach unten filziger werdend	49.1	0.08	49.02	2.18
1.35	1.34	1.36	4878	Torf	stärker verwurzelt, filziger werdend	43.3	0.07	43.23	3.01
1.37	1.36	1.38	4879	Torf	stark filzig mit Fasern (hohl). Carex?	39.9	0.07	39.83	2.95
1.39	1.38	1.40	4880	Torf	Rhizome Risskante Ukk	39.8	0.05	39.75	3.71
1.41	1.40	1.42	4881	Torf/Klappklei		29.7	0.04	29.66	3.07
1.43	1.42	1.44	4882	Klappklei		12.7	0.08	12.62	3.07
1 4 5	1 44	1 46	4883	Klappklei	Erosionshorizont? ~1cm	12.1	0.13	11 97	2.85
1 47	1.46	1 48	4884	Klappklei	Tonlagen	5 52	0.46	5.06	1.67
1 49	1 48	1,10	4885	Klannklei	Tomugon	5 42	0.58	4 84	1,53
1,19	1,10	1.51	4886	Klannklei	Kontakthereich Ukk-Torf	8 145	0.21	7.93	2 37
1,50	1.51	1.53	4887	Torf	stark durchwurzelt Rhizome?/Holzäste	47.9	0.04	47.86	3.10
1,52	1,51	1,55	4888	Torf	stark durchwarzelt, Kinzonie // Holzaste	44.6	0.05	47,00	2.28
1,54	1,55	1,55	1889	Torf	stark durchwarzelt, senkrechte Halme	47.6	0.05	47.55	2,20
1,50	1,55	1,57	4809	Torf	stark durchwarzelt, senkrechte Halme	50.8	0,05	50.75	2,23
1,50	1.59	1.61	/801	Torf	surk durenwurzen, seikreeme Hanne	51.1	0.05	51.05	2,10
1.60	1,39	1.63	4807	Torf	stark durchwarzelt. Halma zunahmand	51,1	0.05	51.05	2,20
1,02	1,01	1,05	4092	Torf	stark durchwarzolt. Holmo	51.2	0,05	51.15	2,20
1,04	1,03	1,00	4093	Torf	stark durchwarzolt. Holmo	55.2	0,05	55.25	2,14
1,00	1,05	1,0/	4094	Torf	stark durchwuzzelt, Halme	52.0	0,05	52.05	2,40
1,08	1,0/	1,09	4090	Torf	stark durchwuzzelt, Halme	53,0	0,05	52,95	2,48
1,70	1,09	1,/1	4090	Torf	stark durchwuizen, ridime	32,1	0,05	32,03	2,09
1,/2	1,/1	1,/3	409/	1011	stark uurchwurzen, rialme abhenmend	4ð,3	0,05	40,20	2,12

For	tsetzu	ng Ta	ıb. 8.1.	1					
Teufe [m]	Teu inte [1	fen- rvall n]	ICBM Nr.	Sedimentart	Visuelle Beschreibung der Probe während der Beprobung des Kernmaterials	C <sub>ges</sub> [%]	C <sub>anorg</sub> [%]	C <sub>org</sub> [%]	S <sub>ges</sub> [%]
1,74	1,73	1,75	4898	Torf	stark durchwurzelt	52,9	0,05	52,85	3,27
1,76	1,75	1,77	4899	Torf	st. durchw., Rhizome + Holzstücke, Rinde	53,0	0,05	52,95	3,22
1,78	1,77	1,79	4900	Torf	faserig, unten breitere Platten	51,8	0,05	51,75	3,62
1,80	1,79	1,815	4901	Torf	faserig / Holz (Rinde?, Birke?)	49,8	0,05	49,75	3,64
1,83	1,815	1,84	4902	Torf	faserig	49,2	0,05	49,15	3,90
1,85	1,84	1,86	4903	Torf	faserig	49,3	0,05	49,25	3,91
1,87	1,86	1,88	4904	Torf	faserig, etwas blättriger brechend	51,1	0,05	51,05	3,72
1,89	1,88	1,90	4905	Torf	faserig, etwas blättriger brechend	50,2	0,05	50,15	3,44
1,91	1,90	1,92	4906	Torf	faserig, bei 1,90m Schliffnizome	50,3	0,05	50,25	3,94
1,95	1,92	1,94	4907	Torf	faserig ENDE KEKN 2	47,0	0,05	47,33	4,10
1,95	1,94	1,90	4908	Torf	faserig	39,4 11 1	0,05	<u> </u>	4 30
1,99	1,98	2 00	4910	Torf	hlättrig Halme	48.1	0.05	48.05	4 16
2.01	2.00	2.02	4911	Torf	stark durchwurzelt, etwas blättrig	46.6	0.05	46.55	3.16
2.03	2.02	2.04	4912	Torf	stark durchwurzelt, etwas blättrig	47.2	0.05	47.15	3.44
2,05	2,04	2,06	4913	Torf	Schilfrhizome	45,4	0,05	45,35	3,95
2,07	2,06	2,08	4914	Torf		43,5	0,05	43,45	3,40
2,09	2,08	2,10	4915	Torf	2 Holzstücke	44,2	0,05	44,15	2,96
2,11	2,10	2,12	4916	Torf	wenig blättrig	45,7	0,04	45,66	3,61
2,13	2,12	2,14	4917	Torf	Schilfrhizome, unten Torf-Ukk	40,8	0,05	40,75	3,86
2,15	2,14	2,15	4918	Klappklei	tonig	12,5	0,05	12,45	2,91
2,16	2,15	2,16	4919	Klappklei		8,20	0,07	8,13	2,46
2,17	2,16	2,17	4920	Klappklei/Torf		18,8	0,04	18,76	4,91
2,18	2,17	2,19	4921	Torf	Schilfrhizome, etwas blättrig	34,9	0,04	34,86	6,35
2,20	2,19	2,21	4922	Torf	stark durchwurzelt, wenig blättrig	28,4	0,04	28,36	5,19
2,22	2,21	2,23	4923	Torf/Uferwall	Ubergang in Ufw, tonig	13,9	0,03	13,87	1,30
2,24	2,23	2,25	4924	Uferwall	relativ stark durchwurzelt	6,10	0,02	6,08	0,76
2,26	2,25	2,27	4925	Uterwall	etwas durchwurzelt	2,10	0,02	5,08	0,52
2,30	2,27	2,32	4920	Oleiwali	1 cm, halbe Kernhälfte	3,20	0,02	5,20	0,51
2,35	2,32	2,37	4927	Uferwall	etwas durchwurzelt, verkohlter Ast	2,11	0,03	2,08	0,44
2,40	2,37	2,425	4928	Uferwall	einige Halme	1,78	0,26	1,52	0,48
2,45	2,425	2,48	4929	Uferwall	grosser zersetzter Halm (~1cm) bei 2,43 m	2,24	0,38	1,86	0,93
2,51	2,48	2,53	4930	Uferwall	einige Halme, wenig durchwurzelt	2,57	0,39	2,18	1,08
2,56	2,53	2,58	4931	Uferwall	einige Halme, wenig durchwurzelt	2,29	0,36	1,93	0,59
2,61	2,58	2,63	4932	Uferwall	einige Halme	2,62	0,62	2,00	0,45
2,65	2,63	2,68	4933	Uferwall	einige Halme	2,91	0,56	2,35	0,83
2,70	2,68	2,73	4934	Uferwall	einige Halme	3,63	1,03	2,60	0,31
2,76	2,73	2,78	4935	Uterwall	einige Halme	3,60	0,99	2,61	0,39
2,01	2,18	2,03	4930	Ulerwall	ENDE VEDN 2	3,40	0.80	2,50	0,22
2,00	2,05	3,00	4938	Uferwall/Watt	ENDE KEKN 3	2 90	1.07	1.83	0.49
3.05	3,00	3 10	4939	Watt		2,90	1 22	1.23	0.56
3.15	3,10	3.20	4940	Watt		2,18	1.20	0.98	0.45
3.25	3.20	3.30	4941	Watt	vereinzelte Wurzeln	2.18	1.24	0.94	0.50
3,35	3,30	3,40	4942	Watt	3.24-3.28 einzelner Halm	2.28	1,29	0,99	0,56
3,45	3,40	3,50	4943	Watt		2,01	1,23	0,78	0,39
3,55	3,50	3,60	4944	Watt	einzelner Halm	1,93	1,17	0,76	0,40
3,65	3,60	3,70	4945	Watt		1,83	1,16	0,67	0,38
3,75	3,70	3,80	4946	Watt		1,62	1,06	0,56	0,31
3,85	3,80	3,90	4947	Watt	ENDE KERN 4	1,58	1,01	0,57	0,29
3,95	3,90	4,00	4948	Watt		1,88	1,07	0,81	0,37
4,02	4,00	4,045	4949	Watt	tonig, in Lagen sandig	2,02	1,15	0,87	0,52
4,07	4,045	4,10	4950	Watt	fS, in Lagen tonig	1,75	1,11	0,64	0,42
4,15	4,10	4,20	4951	Watt	schlickig	1,75	1,08	0,67	0,37
4,25	4,20	4,30	4952	Watt	schlickig	1,69	1,03	0,66	0,34
4,35	4,30	4,40	4953	Watt	schlickig	1,92	1,08	0,84	0,39
4,41	4,40	4,41	4954	Watt	dunkler Horizont	2,23	0,94	1,29	0,47

Fortsetzung Tab. 8.1.1	
------------------------	--

Teufe [m]	Teu inte [1	fen- rvall n]	ICBM Nr.	Sedimentart	Visuelle Beschreibung der Probe während der Beprobung des Kernmaterials	C <sub>ges</sub> [%]	C <sub>anorg</sub> [%]	C <sub>org</sub> [%]	S <sub>ges</sub> [%]
4,45	4,41	4,50	4955	Watt	schlickig	2,10	1,16	0,94	0,48
4,55	4,50	4,60	4956	Watt	schlickig	2,03	1,11	0,92	0,39
4,65	4,60	4,70	4957	Watt	schlickig	1,68	1,03	0,65	0,30
4,75	4,70	4,80	4958	Watt	schlickig	1,68	1,07	0,61	0,31
4,86	4,80	4,92	4959	Watt	schlickig ENDE KERN 5	1,50	0,85	0,65	0,28
4,97	4,92	5,02	4960	Watt	schlickig	1,72	0,98	0,74	0,35
5,07	5,02	5,12	4961	Watt	schlickig	1,95	1,06	0,89	0,52
5,17	5,12	5,22	4962	Watt	schlickig	1,76	1,03	0,73	0,51
5,27	5,22	5,32	4963	Watt	schlickig	2,15	1,20	0,95	0,65
5,37	5,32	5,42	4964	Watt		2,17	1,08	1,09	0,58
5,47	5,43	5,52	4965	Watt	etwas sandiger werdend	2,03	0,86	1,17	0,50
5,57	5,52	5,62	4966	Watt	schlickig	1,54	1,00	0,54	0,24
5,67	5,62	5,72	4967	Watt	schlickig	2,17	1,14	1,03	0,35
5,77	5,72	5,82	4968	Watt	schlickig	1,94	0,98	0,96	0,30
5,89	5,82	5,95	4969	Watt	schlickig ENDE KERN 6	1,91	1,018	0,89	0,34
6,00	5,95	6,05	4970	Watt	wenig tonig, sandig	1,01	0,64	0,37	0,13
6,07	6,05	6,10	4971	Watt	wenig tonig, sandig	1,07	0,70	0,37	0,14
6,13	6,1	6,15	4972	Watt	sandig, in Lagen tonig	1,93	0,96	0,97	0,28
6,18	6,15	6,22	4973	Watt	tonig	2,45	1,09	1,36	0,40
6,26	6,22	6,31	4974	Watt	in Lagen mS/tonig gut (fein) getrennt	0,94	0,46	0,48	0,19
6,32	6,31	6,34	4975	Watt	OM-Partikel, leicht schräger Horizont, kleine Muscheln, "Barthaare"	1,21	0,63	0,58	0,25
6,36	6,34	6,37	4976	Watt	mS, fS mit schwarzen Partikeln (OM?)	3,32	1,01	2,31	0,57
6,41	6,37	6,45	4977	Watt	tonig, unten Muschelschalen	2,19	0,99	1,20	0,32
6,47	6,45	6,48	4978	Watt	sandig	0,83	0,64	0,19	0,08
6,49	6,48	6,51	4979	Watt	mS, hell, Muschelschalen (hautfarben)	1,02	0,58	0,44	0,16
6,53	6,51	6,545	4980	Watt	Muschelschill	0,59	0,45	0,14	0,07
6,56	6,545	6,57	4981	Watt	Erosionshorizont?, schwach, Halm, sandig, "Barthaare"	1,41	0,68	0,73	0,18
6,61	6,57	6,64	4982	Watt	hauchdünner Horizont bei 6,59m	0,79	0,6	0,19	0,07
6,67	6,64	6,70	4983	Watt	in Lagen tonig/sandig	1,12	0,68	0,44	0,12
6,72	6,70	6,74	4984	Watt	dünne ausgeprägte Lagen tonig (+1-2x OM- Partikel)/sandig	1,77	0,79	0,98	0,30
6,80	6,74	6,85	4985	Watt	mS werdend, brauner ENDE KERN 7	0,68	0,37	0,31	0,11
6,89	6,85	6,925	4986	Watt	mS, Muschelschill	0,60	0,28	0,32	0,09
6,96	6,925	7,00	4987	Watt	mS, Muschelschill, in Lagen schlickig 6,93m:Schale-Macoma baltica	0,79	0,35	0,44	0,19
7,03	7,00	7,06	4988	Watt	fS, etwas Muschelschill	1,97	0,78	1,19	0,50
7,09	7,06	7,12	4989	Watt	fS-schlickig, blättrig	2,7	0,96	1,74	0,54
7,17	7,12	7,22	4990	Watt	Muschelschill, mS in Lagen fS-schlickig saubere Schichtung	0,83	0,28	0,55	0,31
7,26	7,22	7,29	4991	Watt	fS-schlickig	1,96	0,86	1,10	1,06
7,32	7,29	7,36	4992	Watt	fS-schlickig	1,84	0,72	1,12	0,97
7,37	7,36	7,38	4993	Watt	mS in Lagen fS mit Partikeln; Erosionsbereich Watt-Torf	0,80	0,31	0,49	1,49
7,39	7,38	7,4	4994	Watt/Torf	blättrig, Halme	17,8	0,23	17,57	4,81
7,41	7,40	7,42	4995	Torf	blättrig, Wurzeln / Äste	44,3	0,04	44,26	2,99
7,43	7,42	7,44	4996	Torf	wenig blättrig, weniger Halme, viele Wurzeln	48,4	0,04	48,37	3,44
7,45	7,44	7,46	4997	Torf	wenig blättrig	48,1	0,04	48,06	4,41
7,47	7,46	7,48	4998	Torf	wenig blättrig	51,9	0,04	51,87	2,61
7,49	7,48	7,5	4999	Torf	mehr Halme	51,2	0,03	51,17	2,76
7,51	7,50	7,51	5000	Torf	blättrig, Halme	47,5	0,02	47,48	2,83
7,52	7,51	7,53	5001	Torf	viele Schilfrhizome	49,3	0,02	49,28	3,29
7,54	7,53	7,55	5002	Torf	stark durchwurzelt, viel unzersetztes OM	33,5	0,02	33,48	2,43
7,57	7,55	7,58	5003	Lagune	Schilfrhizome, viel unzersetztes OM	18,9	0,02	18,88	5,93
7,59	7,58	7,61	5004	Lagune	viel unzersetztes OM, Schilf	20,3	0,02	20,28	5,89
7,63	7,61	7,64	5005	Lagune	schlickiger, viel unzersetztes OM, Schilf	17,3	0,02	17,28	4,79
7,66	7,64	7,67	5006	Lagune	schlickiger, etwas blättrig, Schilf	16,5	0,02	16,48	4,61
7,68	7,67	7,7	5007	Lagune	schlickiger, etwas blättrig, Schilf	16,5	0,02	16,48	4,41

For	Fortsetzung Tab. 8.1.1         Ceufe       Teufen-       ICBM       Sedimentart       Visuelle Beschreibung der Probe während       C <sub>ges</sub> C <sub>anorg</sub> C <sub>org</sub> S <sub>ges</sub> ml       intervall       Nr       der Benrobung des Kernmaterials       [%1       [%1       [%1       [%1													
Teufe [m]	Te int l	ufen- ervall [m]	ICBM Nr.	Sedimentart	Visuelle Beschreibung der Probe während der Beprobung des Kernmaterials	C <sub>ges</sub> [%]	C <sub>anorg</sub> [%]	C <sub>org</sub> [%]	S <sub>ges</sub> [%]					
7,72	7,70	7,73	5008	Lagune	schlickiger, etwas blättrig, Schilf	18,0	0,01	17,99	5,13					
7,74	7,73	7,76	5009	Lagune	schlickiger, etwas durchwurzelt, Schilf	16,2	0,02	16,18	3,05					
7,78	7,76	7,79	5010	Lagune	schlickiger, Schilf	18,1	0,02	18,08	4,32					
7,81	7,79	7,83	5011	Lagune/Torf	schlickiger, nach unten zersetzter;ENDE KERN 8	26,0	0,03	25,97	6,76					
7,84	7,83	7,85	5012	Torf	stärker krümelig, weniger Schilf	37,5	0,03	37,47	4,44					
7,86	7,85	7,87	5013	Torf	stärker krümelig, Schilfrhizome	31,6	0,02	31,58	3,97					
7,88	7,87	7,89	5014	Torf	stärker krümelig, kleinere Rhizome	31,8	0,02	31,78	4,21					
7,90	7,89	7,91	5015	Torf	strohig, Schilfrhizome	33,6	0,02	33,58	3,85					
7,92	7,91	7,93	5016	Torf	blättrig, Schilfrhizome	37,0	0,02	36,98	6,35					
7,94	7,93	7,95	5017	Torf	blättrig, Schilfrhizome	32,0	0,02	31,98	4,79					
7,96	7,95	7,97	5018	Torf	blättrig, Schilfrhizome	38,7	0,02	38,68	4,06					
7,98	7,97	7,99	5019	Torf	blättrig, weniger zersetzt, Schilfrhizome	45,8	0,02	45,78	4,44					
8,00	7,99	8,01	5020	Torf	blättrig, weniger zersetzt, Schilfrhizome	46,6	0,02	46,58	4,68					
8,02	8,01	8,03	5021	Torf	wurzeliger, kleine Halme, Schilfrhizome	50,2	0,02	50,18	4,80					
8,04	8,03	8,05	5022	Torf	blättrig, Schilfrhizome	50,9	0,02	50,88	5,42					
8,06	8,05	8,07	5023	Torf	sägespanartig, Schilfrhizome	47,8	0,02	47,78	5,54					
8,08	8,07	8,09	5024	Torf	blättrig, Schilfrhizome	49,6	0,02	49,58	6,10					
8,10	8,09	8,11	5025	Torf	blättrig, Schilf	49,3	0,02	49,28	7,22					
8,12	8,11	8,13	5026	Torf	wenig blättrig, Schilf	49,7	0,02	49,68	4,04					
8,14	8,13	8,15	5027	Torf	krümeliger, weniger Schilfrhizome	47,6	0,02	47,58	4,13					
8,16	8,15	8,17	5028	Torf	krümeliger, weniger Schilfrhizome	51,2	0,02	51,18	4,93					
8,18	8,17	8,19	5029	Torf	krümeliger, Schilf	51,6	0,02	51,58	5,37					
8,20	8,19	8,21	5030	Torf	krümeliger/blättrig, Schilf	47,7	0,02	47,68	11,10					
8,22	8,21	8,23	5031	Torf	Schilf	48,2	0,02	48,18	7,66					
8,24	8,23	8,25	5032	Torf	viel Schilf	47,1	0,02	47,08	7,83					
8,26	8,25	8,27	5033	Torf		41,4	0,02	41,38	10,80					
8,28	8,27	8,29	5034	Torf		33,8	0,02	33,78	12,40					
8,30	8,29	8,31	5035	Torf	ENDE KERN 9	38,0	0,03	37,97	14,70					
8,34	8,31	8,36	5036	Sand	humose Einschaltung, Durchwurzelung	1,45	0,14	1,31	0,50					
8,39	8,36	8,41	5037	Sand		0,59	0,009	0,58	0,49					
8,46	8,41	8,51	5038	Sand		0,30	0,004	0,30	0,23					
8,58	8,51	8,65	5039	Sand		0,32	0,005	0,31	0,18					
8,73	8,65	8,80	5040	Sand		0,09	0,004	0,09	0,05					

Tab.	8.1.2:	<i>n</i> -Alkangehalte	der	untersuchten	Pflanzen-	bzw.	Kernproben	bei	entspre-
		chender Extra	ktior	smethode					

Proben-	Extr.						n-4	Alkange	halte []	ug/g Ca	ral <sup>2)</sup>						
bezeichnung	<i>m</i> . <sup>1)</sup>	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	- 27
Birkenrinde	HY	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2	0.2	0.2	0.2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	3.6
Erlenrinde.	HY	0,2	0,2	0.3	0,2	0,4	0.3	0,6	0,2	0,6	0,1	0,4	0,1	0.3	0,1	0,1	4,4
Erlenblätter	HY	1,3	1,0	42,1	2,6	54,6	6,3	388	22,5	324	1,9	14,8	0,3	0,9	0,0	0,0	862
Erlenblätter	US	1,8	1,2	46,5	2,5	60,4	5,9	438	25,2	369	2,3	16,9	0,7	1,2	0,0	0,1	971
Torfmoos	HY	9,4	1,0	18,7	0,3	5,7	0,3	3,5	0,7	2,4	0,8	2,7	0,7	2,2	0,5	1,6	50,6
Torfmoos	US	2,3	0,6	10,8	0,8	13,9	1,1	26,5	1,0	10,0	0,5	3,4	0,5	0,9	0,1	0,3	72,5
Moorbeere	HY	1,0	0,8	4,4	1,3	3,5	0,6	3,2	0,4	1,0	0,2	0,6	0,2	0,4	0,1	0,1	17,8
Moorbeere	US	2,9	1,7	5,6	2,1	4,9	1,9	5,4	1,9	3,3	2,1	2,6	1,8	1,7	1,4	1,4	40,8
gr 0,38	ASE	3,2	3,1	7,4	4,1	13,1	4,7	29,0	7,7	88,1	8,8	122	7,4	57,2	1,8	7,0	364
gr 0,88	ASE	4,5	4,3	11,3	6,7	19,8	8,3	37,5	10,9	78,9	10,5	107	9,0	55,4	2,2	7,4	373
gr 1,08	ASE	6,2	5,6	16,4	9,1	25,6	9,6	42,1	10,3	56,1	9,2	77,2	10,5	49,5	2,3	4,3	334
gr/Hh 1,17	US	4,0	1,3	5,5	1,8	11,5	1,8	10,0	1,8	10,9	3,2	38,7	4,0	60,0	1,0	1,9	157
Hh 1,19	US	4,4	1,3	6,8	1,7	14,9	1,7	13,2	2,0	24,9	4,8	91,4	9,9	91,1	2,1	4,7	275
Hh 1,21	HY	5,5	1,6	10,5	2,0	21,4	2,5	16,4	3,0	22,5	8,8	96,9	10,3	95,1	2,4	4,1	303
Hh 1,23	US	10,1	2,7	13,4	3,4	16,3	3,2	21,3	5,2	58,9	10,1	255	15,8	168	1,7	4,0	589
Hh 1,25	US	8,6	2,3	12,2	2,9	14,7	2,0	12,1	3,2	35,5	6,4	168	12,6	135	2,4	3,5	422
Hh 1,27	US	7,9	2,1	11,6	2,7	12,9	2,3	14,0	4,0	45,1	8,4	192	13,3	146	1,9	4,2	469
Hh 1,29	HY	12,8	3,5	19,8	4,6	19,1	4,4	23,1	4,8	50,8	16,9	167	15,3	117	2,6	2,3	463
Hh 1,31	US	8,0	2,3	21,2	3,5	20,4	2,8	23,0	3,5	51,5	6,0	189	11,1	161	1,6	2,2	506
Hh 1,33	US	7,2	2,5	10,6	3,2	12,4	3,8	27,6	7,6	109	32,9	444	33,9	283	0,0	7,5	985
Hh 1,35	US	5,1	1,6	14,7	2,7	27,4	2,5	22,5	2,7	38,5	4,7	157	8,5	97,7	0,9	1,8	388
Hu 1,37	US	4,6	1,5	17,7	2,4	32,5	2,2	29,0	2,3	21,3	2,9	45,7	3,7	27,4	0,9	1,2	195
Hu 1,39	HY	4,3	1,4	26,4	2,3	28,9	2,7	47,8	2,6	22,6	4,6	38,7	3,3	21,5	0,0	1,0	208
Hu 1,39	US	4,8	1,6	27,1	3,0	31,3	2,5	52,2	2,6	22,5	2,2	37,4	2,4	72,7	0,0	0,0	262
Hu/Ukk 1,41	US	6,8	2,5	43,5	4,0	50,3	4,6	128	29,7	33,2	3,0	31,9	3,0	17,0	0,6	1,3	360
Ukk 1,43	HY	7,4	3,2	28,2	4,7	33,2	5,3	68,6	5,3	43,1	7,8	69,5	7,2	45,4	4,0	2,7	335
Ukk 1,47	ASE	8,7	5,3	25,4	8,8	34,1	7,8	47,8	8,4	63,0	9,0	108	10,7	72,2	1,6	4,5	415
Ukk 1,47	US	7,2	4,1	18,4	6,8	26,3	6,4	38,5	7,1	50,1	7,6	86,6	8,5	60,3	1,6	3,8	333
Ukk 1,51	US	6,7	4,4	13,6	5,2	19,1	4,5	38,5	5,7	49,8	5,4	66,0	6,7	43,3	1,4	2,9	273
Hn 1,52	HY	6,7	1,8	13,1	4,2	17,0	4,4	29,6	5,7	29,4	6,7	20,3	4,0	9,0	0,0	1,9	154
Hn 1,52	US	7,3	4,0	17,6	4,8	20,0	4,4	31,6	4,7	28,6	3,6	19,1	3,3	7,4	1,6	2,2	160
Hn 1,54	US	9,5	3,0	21,3	6,1	19,6	3,2	18,5	3,1	18,7	2,5	13,0	0,6	4,3	1,0	1,2	126
Hc 1,58	US	6,8	2,4	20,4	6,4	18,1	2,5	17,2	3,3	22,9	2,9	15,3	0,9	3,/	0,0	0,5	123
Hc 1,62		6,2	1,0	21,5	0,5	18,/	2,3	15,0	2,2	20,5	2,0	11,0	1,0	4,1	0,0	1,0	02.5
HC 1,00	пі	0,5 5.0	1,4	20.1	4,4	10,4	1,/	11,0	2,4	27.5	2,5	10,1	2,2	2,9	0,0	0,0	122
ПС 1,08 Ир 1 72		5,9	1,7	120,1	9,2	10,1	2,0	17,4	2.0	27,5	2,9	10,0	1,0	3,0	0,5	1,1	132
Hn 1 74	US	3.8	1,7	9.0	4.6	93	1.8	18.2	2,5	17.0	2,2	10,5	1,5	27	0.4	0,5	85.0
Hn 1.74	US	1.9	0.9	73	3.2	11.5	24	31.8	3.6	23.0	2,2	13.9	1,5	43	0.4	0,7	109
Hn 1 78	US	4.2	17	12.3	3.9	12.4	2,4	31.7	2.9	213	2,0	11.3	1,5	2.9	0.5	0.8	112
Hn 1.80	HY	3.0	11	5.9	1.2	7.5	1.9	24.5	2,0	20.0	1.0	47	13	13	0.0	0.0	75.4
Hn 1.80	US	5.7	2.1	16.0	3.3	23.5	4.5	67.5	4.4	41.7	1.9	14.3	1.1	3.8	0.0	0.5	191
Hn 1,85	US	3,9	1,6	23.0	2,7	37.2	3,3	141	7,5	103	1,4	14.9	0,9	5,7	0,0	0,7	347
Hn 1,89	US	2,4	1,1	9,4	1,5	21.5	3,7	61,4	4,2	61.6	1,0	10.5	0,0	3,0	0,0	0,0	181
Hn 1,95	HY	0,9	0,5	2,4	0,8	5,0	2,0	22,3	2,1	25,6	1,0	4,4	0,0	1,4	0,0	0,0	68,3
Hn 1,99	US	2,2	1,3	7,3	1,7	16,8	3,0	77,4	7,5	110	1,3	14,9	0,9	3,8	0,0	0,0	248
HI 2,03	US	3,8	2,2	15,2	3,6	41,8	7,9	145	9,9	111	3,4	23,7	1,2	5,1	0,0	0,5	375
Hl 2,07	US	3,3	1,5	5,9	2,8	9,9	2,8	55,3	4,6	65,5	1,4	9,7	2,1	1,9	0,4	0,4	168
Hl 2,09	HY	3,4	1,6	10,2	4,1	16,2	4,3	60,8	4,6	48,3	2,1	12,5	2,7	3,7	0,0	0,6	175
HI 2,11	US	3,9	2,2	7,6	4,0	19,9	8,1	109	11,3	145	3,6	21,6	2,8	10,6	1,1	4,8	355
HI 2,13	US	2,9	1,7	5,5	3,2	11,2	4,5	58,8	6,5	74,3	2,7	17,3	3,8	6,4	1,0	1,0	201
Ukk 2,16	US	6,3	3,4	13,4	5,1	20,3	4,9	36,9	5,7	55,9	5,6	77,0	6,9	51,5	1,6	2,9	297
Hu 2,18	HY	1,0	0,6	2,9	1,1	2,9	0,8	2,8	0,8	4,4	1,2	7,4	1,1	6,4	0,0	1,7	35,1
Hu 2,18	US	6,3	2,8	24,6	8,5	25,2	3,4	28,0	6,8	40,8	5,2	63,4	5,2	41,2	1,1	2,1	265
Hu 2,20	US	7,5	2,5	14,8	4,4	19,6	3,8	33,5	4,7	46,9	5,2	86,5	7,8	65,6	2,0	3,2	308
Hn/ufw 2,22	US	2,7	2,0	7,5	4,4	14,6	5,4	50,2	7,8	64,3	5,4	33,3	2,8	19,6	0,0	1,9	222
ufw 2,24	US	1,9	1,4	4,9	3,5	7,7	3,0	20,3	3,9	28,0	2,9	15,8	2,7	4,2	0,3	1,1	102
ufw 2,26	ASE	1,7	1,4	6,5	4,2	9,7	3,6	26,8	4,9	33,3	3,2	14,7	4,0	4,4	1,0	0,9	120
ufw 2,26	HY	2,5	2,1	10,1	5,4	13,2	4,4	24,6	3,9	27,5	2,5	13,1	0,0	4,6	0,0	0,8	115
ufw 2,26	US	2,4	1,9	7,0	4,2	12,0	4,5	37,6	5,9	46,0	4,1	19,9	0,0	5,9	0,0	1,1	152

#### Fortsetzung von Tab. 8.1.2

Proben-	Extr.						n-A	Alkange	ehalte []	ug/g C <sub>o</sub>	rg ] <sup>2)</sup>						<b>D</b> )
bezeichnung	<i>m</i> . <sup>1)</sup>	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	- 27
ufw 2,35	ASE	1,9	1,9	9,4	5,5	12,7	4,3	20,5	4,4	22,8	3,1	18,3	0,0	9,0	1,2	1,6	117
ufw 2,51	ASE	2,7	2,5	9,3	5,0	12,1	4,3	17,9	4,1	20,8	2,9	16,7	0,0	8,3	0,0	1,4	108
ufw 2,51	HY	1,2	1,3	2,1	2,0	3,0	1,7	2,8	1,4	2,9	1,4	2,0	0,0	1,0	0,0	0,0	22,9
ufw 2,51	US	3,0	2,8	7,9	5,0	10,6	4,5	16,0	4,6	18,6	3,6	14,7	0,0	7,9	1,3	1,4	102
ufw 2,61	ASE	3,1	2,7	9,6	5,7	13,3	4,6	21,5	4,7	25,9	3,3	21,6	2,1	10,2	1,1	1,6	131
ufw 2,71	ASE	4,7	3,7	12,6	6,3	17,1	6,0	26,9	5,7	32,6	4,5	28,6	2,0	13,6	1,3	2,3	168
ufw 2,81	ASE	4,1	3,4	11,0	6,1	17,3	5,9	28,9	6,6	43,3	4,6	46,1	2,4	19,8	1,2	2,9	204
ufw 2,81	US	2,6	2,4	7,4	4,1	11,3	3,9	19,9	4,7	29,3	3,4	33,8	1,8	10,6	0,5	2,1	138
wa 3,05	ASE	3,4	2,8	10,1	5,2	15,0	5,0	22,0	4,1	26,5	3,1	22,9	3,1	10,1	0,8	1,4	136
wa 3,35	ASE	6,9	4,3	17,0	9,0	25,4	9,1	39,7	9,3	44,1	6,7	37,4	6,2	21,1	1,5	3,2	241
wa 3,35	ASE	7,2	5,1	17,6	9,7	26,3	10,3	36,9	9,4	44,1	6,9	37,8	6,1	18,7	1,5	2,5	240
wa 3,35	ASE	6,6	4,9	17,7	9,4	25,1	10,2	38,5	9,1	43,6	7,2	36,9	6,3	18,8	0,0	3,2	237
wa 3,35	HY	8,5	4,8	15,7	8,2	18,6	7,4	23,1	6,4	23,9	5,4	19,4	0,0	9,2	1,4	1,9	154
wa 3,35	US	7,2	4,9	17,4	9,1	25,6	10,2	41,3	10,3	49,2	7,7	41,6	7,2	19,7	0,0	2,7	254
wa 3,65	ASE	6,8	4,8	17,4	8,5	24,7	8,0	36,4	7,3	41,6	5,1	36,1	5,7	17,3	1,3	2,6	224
wa 3,85	US	6,6	4,6	16,5	9,0	25,1	8,5	40,4	8,0	47,7	6,1	39,9	5,8	19,7	1,6	2,7	242
wa 3,95	ASE	6,0	4,7	18,0	9,7	24,0	7,5	34,9	6,7	39,7	4,7	32,3	4,9	15,1	1,2	2,1	211
wa 3,95	US	7,9	7,6	21,5	13,1	29,3	10,7	44,5	10,4	52,1	9,4	44,1	5,0	19,8	2,0	2,8	280
wa 4,07	ASE	8,3	6,2	22,1	12,6	30,7	10,0	45,7	8,7	52,3	6,8	43,5	7,0	21,9	2,1	3,0	281
wa 4,25	ASE	7,8	4,9	17,7	10,4	25,2	8,3	38,6	7,6	43,7	5,2	37,5	6,0	17,4	1,4	2,6	234
wa 4,46	ASE	8,8	6,6	24,3	12,6	34,7	11,4	57,1	10,4	66,3	8,2	54,0	8,8	25,9	2,2	3,5	335
wa 4,46	US	6,4	6,0	18,7	10,2	28,2	9,8	47,1	10,0	56,3	7,6	46,1	4,5	23,1	1,5	2,9	278
wa 4,75	ASE	8,5	6,2	21,9	12,4	31,4	10,4	46,2	10,4	52,8	7,8	45,7	7,8	21,6	2,2	3,1	288
wa 5,07	ASE	6,2	4,0	14,5	/,8	20,9	6,8	32,2	6,/	36,8	4,9	32,1	5,3	15,7	1,6	2,2	198
wa 5,37	ASE	12.7	4,9	18,8	10,3	27,3	8,/	40,6	8,1	46,3	0,0	40,3	0,5	19,3	1,8	2,1	521
wa 5,67	ASE	13,/	9,9	39,3	12.4	20,0	19,0	85,9	15,/	97,9	12,2	86,4	13,3	41,1	3,5	2,0	257
wa 5,67	US ASE	8,0	11.6	24,9	13,4	22.0	13,1	51.0	12,8	62.0	8,2	52.4	0,1	29,0	1,/	3,8	220
wa 0,00	ASE	15,0	2.6	24,0	7.5	20.2	6.4	20.6	10,8	20.0	/,0	26.5	0,2	20,5	2,2	27	205
wa 0,19	ASE	3,0 9 7	5,0	14,0	1,5	20,5	0,4	24.6	6.7	40.1	4,5	24.0	4,0	17.2	1,4	2,7	203
wa 0,41	ASE	0,7	8.8	27.3	0,7	24,0	14.5	53.8	12.0	50.5	8.8	53.0	8.8	24.0	1,4	2,5	340
wa 0,55	ASE	8.0	5.0	27,5	12.4	37,0	00	18.4	9.0	55.9	6.4	17.9	6.6	24,9	1,0	3.2	293
wa 0,72	ASE	6.4	4.6	21.9	11.4	29.5	8.5	47.5	8.0	51.2	6.6	51.7	6.8	26.3	1,0	3.1	285
wa 0,50	ASE	6.6	5.0	23.1	12.1	32.9	10.6	49.9	9.6	56.8	77	49.4	7.4	23,8	1,7	31	205
wa 7,17	US	7.4	49	16.4	96	22.9	83	36.6	7.8	42.4	63	37.7	6.0	18.2	1.4	2.6	228
wa 7.33	ASE	7.0	5.0	23.7	13.9	32.5	9.3	46.3	9.1	57.0	6.5	47.5	7.1	23.5	2.0	3.2	294
wa/Hu 7.39	HY	4.2	1.6	29.7	3.8	37.8	4.4	84.8	4.1	41.1	9.6	67.5	5.7	39.4	1.0	1.2	336
wa/Hu 7.39	US	4.6	1.9	26.2	3.6	37.8	4.0	95.0	5.3	50.1	4.6	86.8	5.4	45.2	0.6	1.3	372
Hu 7,41	US	3.7	1,5	25,4	2,7	20,6	2,7	48,3	2,4	39,8	4,1	81.0	4,8	45,4	0,9	1,2	284
Hn 7,45	HY	3,4	2,3	18,8	5,8	17,5	4,9	23,7	6,6	40,5	6,0	20,4	5,1	4,4	1,0	1,2	162
Нр 7,49	US	1,2	0,9	14,5	6,4	11,2	1,7	13,3	2,6	21,2	1,8	14,0	1,3	3,3	0,7	0,8	94,9
Нр 7,52	HY	0,9	0,8	15,8	9,2	10,8	1,8	6,1	2,2	15,0	1,8	14,2	2,8	8,4	0,0	1,0	90,6
Нр 7,54	US	2,3	2,1	36,8	20,9	23,2	3,3	23,8	4,1	34,3	3,2	19,8	1,6	4,8	0,6	0,8	182
la 7,60	US	2,1	1,5	15,4	7,3	10,9	2,2	15,1	5,1	22,3	2,5	15,4	1,6	4,6	0,9	1,1	108
la 7,66	HY	3,1	2,0	12,4	5,8	12,3	3,2	17,2	3,2	24,1	2,5	19,1	1,7	7,0	0,6	1,3	116
la 7,69	US	2,2	2,1	9,0	5,6	8,9	2,3	13,2	3,1	21,5	3,1	16,8	1,4	5,4	0,8	1,6	97,1
la 7,75	US	1,9	2,1	25,5	16,0	17,3	3,5	20,4	4,0	31,4	3,8	17,6	1,9	5,9	0,7	1,0	153
Нр 7,84	HY	1,8	1,4	10,0	6,2	10,7	2,9	17,5	4,1	27,5	3,7	20,3	2,1	5,7	0,0	1,0	115
Нр 7,90	US	2,4	2,0	25,0	16,7	23,5	3,8	25,4	5,4	41,1	5,0	37,9	3,0	17,1	1,8	1,9	212
Нр 7,94	US	1,5	1,3	15,1	8,8	14,4	2,7	23,0	5,2	35,0	5,4	29,3	3,0	10,2	1,0	1,7	158
Нр 7,98	HY	1,4	1,6	40,4	22,6	22,1	2,5	11,9	2,2	14,9	2,0	14,1	1,1	3,6	0,3	0,8	142
Нр 8,02	US	2,9	2,7	47,5	27,8	31,0	5,7	18,1	4,2	22,2	3,6	17,4	1,8	6,2	1,0	1,9	194
Hn 8,08	HY	1,2	1,1	4,9	3,2	7,2	2,0	13,7	2,7	17,5	2,2	10,3	1,5	3,0	0,0	0,7	71,1
Hn 8,16	HY	4,3	1,8	4,8	3,5	5,2	2,1	12,7	2,6	16,0	1,8	7,9	2,3	2,5	0,4	0,5	68,2
Hn 8,22	US	3,4	2,3	14,6	6,3	43,5	9,9	233	13,5	214	4,4	25,1	1,6	8,6	0,0	2,0	581
HI 8,28	US	3,2	2,5	9,1	5,0	31,0	7,6	177	12,0	197	4,2	29,5	1,1	3,5	0,0	0,0	483
HI 8,30	HY	6,9	1,7	4,9	2,2	10,3	3,2	50,3	3,9	55,5	1,7	12,0	2,2	3,5	0,0	0,0	158

<sup>1)</sup> Extr.m. = Extraktionsmethode; ASE = beschleunigte Lösemittelextraktion; HY = Extraktion nach der Hydrolyse; US = Ultraschallextraktion <sup>2)</sup> Die Zahl der Kohlenstoffatome des entsprechenden quantifizierten *n*-Alkans ist im Spaltenkopf angegeben <sup>3)</sup>  $\Sigma$  = Summe der *n*-Alkangehalte in µg/g C<sub>org</sub>

Proben-	Extr	$\frac{Triterpenoidketongehalt [\mu g/g TG]^2}{a \qquad b \qquad uI \qquad d \qquad e \qquad f \qquad g \qquad h \qquad u2}$										
bezeichnung	Methode <sup>1)</sup>	a	b	u1	d	e	f	g	h	u2	[µg/g TG]	
Birkenrinde	HY	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Erlenrinde	HY	220	90,4	0,0	0,0	2619	0,0	0,0	0,0	0,0	2930	
Erlenblätte	HY	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	38,2	0,0	0,0	38,2	
Torfmoos	HY	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Moorbeere	HY	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Proben-	Extr		-	Trite	rpenoid	etongeh	alt [µg/g	$C_{org}l^{2)}$	-	÷ .	$\Sigma$ Ketone <sup>3)</sup>	
bezeichnung	Methode <sup>1)</sup>	a	b	u1	d	e	f	g	h	u2	[µg/g Core]	
Hh 1.21	HY	163	6.3	95.8	0.0	0.0	0.0	3.2	256	191	716	
Hh 1.29	HY	198	18.8	62.6	18.8	0.0	0.0	2.6	318	104	724	
Hu 1.37	HY	11.0	4.5	4.2	0.0	0.0	0.0	0.0	35.5	8.7	64.0	
Hu 1.39	HY	6.5	4.7	4.8	2.5	0.0	0.0	0.0	7.8	6.0	32.1	
Ukk 1.43	HY	18.1	19.7	11.2	0,0	0,0	0,0	0,0	45.9	25.4	120	
Hn 1.52	HY	14,4	3,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0.0	18,0	
Hc 1.62	HY	0.0	3.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.5	
Hc 1.66	HY	0.0	0.0	0.0	2.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.3	
Hn 1.72	HY	4.2	4.8	0.0	4.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	14	
Hn 1.80	HY	310	22.4	0.0	0.0	286	53.4	1231	1.2	0.0	1904	
Hn 1.95	HY	434	10.6	0.0	0.0	670	0.0	5.3	0.0	0.0	1119	
HI 2.09	HY	204	5.8	0.0	0.0	934	0.0	185	0.0	0.0	1328	
HI 2.13	HY	163	3.0	0.0	0.0	215	0.0	0.0	0.2	0.0	381	
Hu 2.18	HY	13.8	1.9	9.1	2.7	0.0	0.0	0.0	11.4	7.3	46.2	
Hu 2,20	HY	95,4	9,7	78,6	16,2	0,0	0,0	0,0	108	55,0	363	
Hn/ufw 2.22	HY	147	14.0	1.8	0.0	35.0	0.0	0.0	25.0	0.0	223	
ufw 2.26	HY	191	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.9	0.0	193	
ufw 2.51	HY	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	
wa 3,35	ASE	8,6	1,3	0,0	3,4	0,0	0,0	2,0	60,8	4,2	80,3	
wa 3,35	HY	8,3	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	7,3	56,9	3,6	76,5	
wa 3,95	ASE	25,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	56,6	1.0	83,2	
wa 5,67	ASE	12,9	5,2	1.7	8,7	0,0	0,0	3,4	71,4	7,9	111	
wa 6,00	ASE	26,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	56,1	1,1	83,5	
wa 6,41	ASE	9,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	39,1	0,8	48,9	
wa 6,96	ASE	16,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	46,1	1,0	64,0	
Hu 7,41	HY	24,6	8,5	0,0	19,2	0,0	0,0	0,0	117	0,0	169	
Нр 7,52	HY	0,0	2,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,4	
Hp 7,84	HY	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,7	0,0	14,6	
Hp 7,98	HY	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,1	0,0	3,1	
Hn 8,16	HY	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
HI 8,28	HY	34,4	0,0	0,0	0,0	119	0,0	0,0	69,3	0,0	223	
HI 8.30	HY	28.4	2.7	0.0	0.0	74.1	0.0	4.3	16.1	0.0	126	

 Tab. 8.1.3: Triterpenoidketongehalte der untersuchten Pflanzen- bzw. Kernproben bei entsprechender Extraktionsmethode

<sup>1)</sup> Extr.Methode = Extraktionsmethode; ASE = beschleunigte Lösemittelextraktion; HY = Extraktion nach der Hydrolyse.
 <sup>2)</sup> Die Buchstaben des entsprechenden quantifizierten Ketons sind im Spaltenkopf angegeben. Symbolschlüssel, s. nachfolgende Tabelle.

<sup>3)</sup>  $\Sigma$  Ketone = Summe der Triterpenoidketone in  $\mu g/g C_{org}$ .

Tab. 8.1.4: Symbolschlüssel der Triterpenoidketone.

Symbol	Biomarker	Systematischer Name	Symbol	Biomarker	Systematischer Name
а	Taraxerenon	Taraxer-14-en-3-on	e	Lupenon	Lup-20(29)-en-3-on
b	Oleanenon	Olean-12-en-3-on	f	Lupanon	Lupan-3-on
u1	*		g	Glutinon	Glut-5-en-3-on
d	Ursenon	Urs-12-en-3-on	h	Friedelin	Friedelan-3-on
			u2	*	

\* unbekannte Verbindung; für massenspektrometrische Daten bzw. Abbildungen s. Tab. 4.3.1 bzw. Abschnitt 8.2.1.

Tab. 8.1.5:	: Triter	penoidalkoh	olgehalte	der	untersuchten	Pflanzen	bzw.	Kernproben	bei
	entsp	rechender 1	Extraktio	isme	ethode				

Proben-	Extr		$\frac{Triter penoidal koholgehalt [\mu g/g TG]^{2}}{A_{\alpha} A B G_{\alpha} D E F U3 U4 U5 U6 J J_{\alpha} [\mu g/g TG]} \sum Ke_{\mu g/g} Ke_{\mu $												$\sum K_{ot+A} lk^{4}$	
bezeichnung	Methode <sup>1)</sup>	Aα	А	В	Gα	D	Е	F	U3	U4	U5	U6	J	J <sub>ho</sub>	[µg/g TG]	$[\mu g/g TG]$
Birkenrinde	HY	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6381	0,0	0,0	0,0	30,3	48,8	8726	2536	17722	17722
Erlenrinde	HY	0,0	59,0	21,2	0,0	0,0	1176	0,0	0,0	0,0	19,7	39,3	653	792	2760	5690
Erlenblätte	HY	0,0	78,6	213	419	32,6	450	0,0	0,0	0,0	27,8	0,0	57,5	16,3	1294	1333
Torfmoos	HY	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,9	0,0	0,0	0,0	12,3	0,0	0,0	0,0	16,2	16,2
Moorbeere	HY	0,0	0,0	34,9	0,0	26,4	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	0,0	0,0	0,0	63,4	63,4
Proben-	Extr		-	-	1	riterpe	noidalk	oholge	halt [µį	g/g Corg	] <sup>2)</sup>	-	-	-	$\Sigma Alk.^{3)}$	$\sum K_{at+A} I k^{4}$
bezeichnung	Methode <sup>1)</sup>	Aα	А	В	Gα	D	Е	F	U3	U4	U5	U6	J	$J_{ho}$	$[\mu g/g C_{org}]$	$\mu g/g C_{org}$
Hh 1,21	HY	117	35,4	11,1	108	23,8	5,0	0,0	131	71,9	0,0	0,0	0,0	0,0	503	1218
Hh 1,29	HY	4,4	31,8	58,6	10,7	138	0,0	0,0	57,9	25,1	0,7	0,0	0,0	0,0	328	1051
Hu 1,37	HY	0,0	4,6	8,6	0,0	18,2	19,8	0,0	0,0	0,0	1,7	0,0	0,0	0,0	52,8	117
Hu 1,39	HY	0,0	0,0	0,0	0,0	5,1	4,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	25,5	0,0	34,7	66,8
Ukk 1,43	HY	9,8	13,9	32,7	0,0	0,0	737	3,3	0,0	5,9	0,0	0,0	11,1	131	944	1065
Hn 1,52	HY	0,0	0,0	0,0	0,0	5,5	12,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	200	0,0	218	236
Hc 1,62	HY	0,0	0,5	0,0	0,0	11,9	0,0	0,0	0,0	0,0	5,3	0,0	5,6	0,0	23,3	26,8
Hc 1,66	HY	0,0	0,0	0,0	0,0	4,4	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	0,0	0,8	0,0	7,2	9,6
Hn 1,72	HY	0,0	8,3	14,3	0,0	11,9	53,1	7,0	0,0	0,0	4,1	23,4	415	0,0	537	551
Hn 1,80	HY	0,0	123	37,1	109	7,3	238	20,7	0,0	6,7	3,5	0,0	289	28,6	863	2767
Hn 1,95	HY	0,0	94,9	0,0	0,0	0,0	405	9,8	0,0	0,0	0,0	3,8	116	63,8	693	1813
HI 2,09	HY	0,0	36,8	12,8	2,1	0,0	663	18,7	0,0	0,0	0,0	0,0	458	172	1364	2691
HI 2,13	HY	0,0	437	35,2	0,0	4,2	878	26,3	0,0	0,0	0,0	136	3379	4,4	4901	5282
Hu 2,18	HY	0,6	7,9	0,0	0,0	5,9	3,4	1,1	3,7	0,6	0,0	0,0	14,9	0,0	38,0	84,2
Hu 2,20	HY	4,3	48,9	41,2	0,0	48,4	31,6	0,0	26,0	6,4	0,0	0,0	68,5	0,0	275	638
Hn/ufw 2,22	HY	0,8	193	31,6	0,0	11,9	64,8	15,8	0,0	0,1	1,6	0,0	38,2	5,5	363	586
ufw 2,26	HY	0,0	217	0,0	0,0	0,0	48,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	59,7	0,0	325	518
ufw 2,51	HY	0,0	7,3	0,0	0,0	0,0	48,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	65,9	3,7	125	127
wa 3,35	ASE	0,0	5,6	0,0	0,0	1,1	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,2	87,5
wa 3,35	HY	0,0	20,0	14,9	0,0	10,9	21,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	67,1	144
wa 3,95	ASE	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	88,2
wa 5,67	ASE	0,0	8,9	0,0	0,0	2,6	3,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	14,9	126
wa 6,00	ASE	0,0	12,5	0,0	0,0	0,0	3,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,3	99,8
wa 6,41	ASE	0,0	7,1	0,0	0,0	0,0	3,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,2	59,2
wa 6,96	ASE	0,0	6,7	0,0	0,0	0,0	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,8	72,8
Hu 7,41	HY	0,0	22,0	60,7	0,0	222	69,7	3,8	0,0	6,5	19,0	633	466	0,0	1503	1672
Нр 7,52	HY	0,0	15,3	0,0	0,0	2,7	14,1	12,1	0,0	0,0	0,0	0,0	7,2	0,6	52,0	54,4
Нр 7,84	HY	0,0	1,7	0,0	0,0	3,5	6,4	0,0	0,0	0,0	1,9	0,0	0,0	0,0	13,4	28,0
Нр 7,98	HY	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,7	2,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,4	7,5
Hn 8,16	HY	0,0	0,2	0,0	0,0	0,9	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	2,1
HI 8,28	HY	0,0	22,3	78,1	0,0	225	135	11,1	0,0	0,0	7,2	0,0	59,1	0,0	538	761
HI 8,30	HY	0,0	33,9	0,0	0,0	13,5	75,5	13,1	0,0	0,0	0,3	0,0	35,2	0,7	172	298

<sup>1)</sup> Extr.Methode = Extraktionsmethode; ASE = beschleunigte Lösemittelextraktion; HY = Extraktion nach der Hydrolyse. <sup>2)</sup> Die Buchstaben des entsprechenden quantifizierten Alkohols sind im Spaltenkopf angegeben. Symbolschlüssel, s. nachfolgende Tabelle. <sup>3)</sup>  $\Sigma$  Alk. = Summe der Triterpenoidalkohole in µg/g TG bzw. µg/g C<sub>org</sub>. <sup>4)</sup>  $\Sigma$  Ket.+Alk. = Summe aller Triterpenoidketone und –alkohole in µg/g TG bzw. µg/g C<sub>org</sub>.

Tab.	8.1.6:	Symbo	olschlüssel	der T	'riterpen	oidalkohole.

Symbol	Biomarker	Systematischer Name	Symbol	Biomarker	Systematischer Name
Aα	epi-Taraxerol	Taraxer-14-en-3α-ol	U3	*	
Α	Taraxerol	Taraxer-14-en-3β-ol	U4	*	
В	β-Amyrin	Olean-12-en-3β-ol	U5	*	
Gα	epi-Glutinol	Glut-5-en-3α-ol	U6	*	
D	α-Amyrin	Urs-12-en-3β-ol	J	Betulin	Lup-20(29)-en-3β,28-diol
Е	Lupeol	Lup-20(29)-en-3β-ol	$\mathbf{J}_{\mathbf{ho}}$	Betulinaldehyd	3β-Hydroxylup-20(29)-en-28-al
F	Lupanol	Lupan-3β-ol			

\* unbekannte Verbindung; für massenspektrometrische Daten bzw. Abbildungen s. Tab. 4.3.1 bzw. Abschnitt 8.2.1.

#### Tab. 8.1.7: Korrigierte Gehalte der Triterpenoidketone in den Kernproben der Bohrlokationen Aurich (Rautenberg, 1997) und Wangerland (Köller, 1998).

ICBM	Proben-	Bohr-	Triterpenoidketongehalt $[\mu g/g C_{org}]$									ΣKetone
Nummer	bezeichnung	lokation	a	b	u1	d	е	f	g	H	u2	$[\mu g/g C_{org}]$
3307	Hh*	Aurich	240	n.b.	77	n.b.	67	0	0	190	50	624
3308	Hh1	Aurich	2170	n.b.	1086	n.b.	255	0	0	1500	770	5781
3309	Hh2	Aurich	1436	448	649	n.b.	0	0	0	1557	10	4100
3310	Hu1	Aurich	491	136	182	n.b.	565	91	0	850	0,1	2315
3311	HI1	Aurich	460	50	5	n.b.	243	100	0	300	0	1158
3458	HI2	W1	148	51,6	6,1	8,5	86,8	48,5	164	140	0	654
3448	HI3	W2	5,1	0,7	0	0,8	138	16	338	5,2	0	504
3449	Hp*	W3	3,6	1,5	n.b.	n.b.	0,8	0,8	n.b.	7,6	0	14,3
3450	Hh3	W5	77	4,7	92	5,6	1,8	n.b.	16	130	97	424
3447	Hu2	W5	141	36	273	22	5	n.b.	135	448	144	1204

#### Tab. 8.1.8: Korrigierte Gehalte der Triterpenoidalkohole in den Kernproben der Bohrlokationen Aurich (Rautenberg, 1997) und Wangerland (Köller, 1998)

Proben-	Bohr-	Triterpenoidalkoholgehalt [ $\mu$ g/g $C_{org}$ ]								ΣAlk.	$\Sigma_{Ket+Alk}$					
bezeichnung	lokation	Aα	А	В	Gα	D	Е	F	U3	U4	U5	U6	J	$J_{ho}$	$[\mu g/g C_{org}]$	$[\mu g/g C_{org}]$
Hh*	Aurich	38	10	79	0	60	355	n.b.	9	230	n.b.	0	0	0	781	1405
Hh1	Aurich	349	100	n.b.	0	207	201	n.b.	142	1853	n.b.	0	0	0	2852	8633
Hh2	Aurich	674	40	600	50	120	90	n.b.	200	1391	n.b.	0	0	0	3165	7265
Hu1	Aurich	100	10	268	20	275	948	n.b.	17	200	n.b.	8	1496	0	3342	5657
HI1	Aurich	0	203	77	110	10	661	20	0	25	n.b.	1057	3700	0	5863	7021
HI2	W1	0	191	212	43,7	49,3	1187	69,2	n.b.	n.b.	n.b.	1766	4724	0,1	8242	8896
HI3	W2	0	66	27	n.b.	n.b.	154	12	n.b.	n.b.	n.b.	28	351	0,1	638	1142
Hp*	W3	0	35	8,6	0	0	0	0	0	0	n.b.	0	0	0	43,6	57,9
Hh3	W5	42	4,9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	43	37	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	127	551
Hu2	W5	68	41	67	71	134	111	n.b.	83	68	n.b.	80	410	n.b.	1133	2337

#### 8.2 MASSENSPEKTRENSAMMLUNG



#### MASSENSPEKTREN AUSGEWÄHLTER UNBEKANNTER TRITERPENOIDE 8.2.1

#### 8.2.2 MASSENSPEKTREN IDENTIFIZIERTER TRITERPENOIDE





XII







XV

#### 8.3 ERGEBNISSE DER BOTANISCHEN GROßRESTANALYSEN

## Tab. 8.3.1: Detaillierte Ergebnisse der quantitativen Großrestanalyse (Bartels, pers. Mitt.,<br/>2001).

Teufen-	Torf-	Ansprache des Torfs
intervall	$\operatorname{Gr.}^{1}$	Ergebnis der mikroskopischen Untersuchung
[m]		<b>Mengenangabe</b> <sup>2</sup> /Pflanze <sup>3</sup>
1,28	Hh	Moorheidetorf:
-1,30		3/Pleuzerium schreberi; 3/Sphagnum sp. sect. Acutifolia (u.a. S. molle);+/S. sp.
		sect.Cuspidata; 3/Calluna vulgaris; 1/Eriophorum vaginatum; 1/Aulacomnium
		palustre; 1/Fruchtkörper von Pilzen, Wechselfeuchte anzeigend; +/Vaccinium
		oxycoccus; +/Dryopteris sp.
1,38	Hu	hochmoorartiger Übergangsmoortorf (Sphagnumtorf):
-1,40		5/Sphagnum palustre; +/S. sp. sect. Acutifolia; +/S. sp. sect. Cuspidata; 1/Betula sp.;
		1/Aulacomnium palustre; +/Polytrichum strictum; +/Phragmites australis
1,61	Hn	Seggentorf mit Schilfanteil:
-1,63		5/Carex nigra; 3-4/Phragmites australis; +/Thelypteris palustris; +/Typha latifolia;
		+/Potamogeton sp.; +/Cicuta virosa; +/Pohlia sp.; +/Drepanocladus fluitans;
		+/Sphagnum sp. sect. Cuspidata
1,79	Hn	Niedermoortorf (überwiegend Schilf, Holz, krautige Pflanzen):
-1,815		4/Phragmites australis; 4/Betula sp.; 3/krautige Pflanzenreste (+/Oenanthe aquatica;
		+/Typha latifolia; +/Peucedanum palustre; +/Lycopus europaeus; +/Thelypteris palus-
		tris); 2/Carex sp.;+/Inuaium recognitum; +/Poniia sp.; +/Drepanociaaus sp.; +/drei
2.17	II	kashmaanatiaan Ühanaan armaanta
2,17	Hu	nochmoorartiger Übergangsmoortori:
-2,19		5/Sphagnum sp. sect. Actuijoud, 1/S. sp. sect. Cuspitata, +/S. patustre und S. impr-
		nhorum vaginatum: s/Betula pubescens: +/Phragmites australis: +/Calliergon gigan-
		teum: +/Homalethicum nitens: +/Dicranum polysetum: h/Iuncus effesus: s/Iuncus bi-
		fonius: s/Triglochin maritima (Dreizack, eingeschwemmt?): s/Ranunculus sceleratus:
		s/ <i>Typha</i> sp. (eingeweht ?)
erste	Hu	hochmoorartiger Übergangsmoortorf:
Hälfte*		4/Sphagnum fuscum; +/S. sp. sect. Cuspidata; +/S. palustre; 2/Aulacomnium palustre;
7,40		3/Betula sp.; 2/Thelypteris palustris; 1/?; +/Eriophorum vaginatum; +/Vaccinium oxy-
-7,42		coccus; +/Phragmites australis
zweite	Hu	niedermoorartiger Übergangsmoortorf:
Hälfte*		5/Sphagnum palustre; +/S. fuscum; 4/Thelypteris palustris; 3/Betula sp.; 3/Phragmites
7,40		australis; +/Aulacomnium palustre; 1/?; +/Homalothecium nitens; s/Typha latifolia
-7,42		
8,25	Hn	Niedermoortorf (überwiegend aus Erle bestehend):
-8,31		5/Alnus glutinosa; 3/Phragmites australis; 2/Carex sp.; h/C. echinata; s/C. pseudo-
		cyperus; 2/Betula sp.; H/Typha latifolia; h/Lycopus europaeus; +/Thelypteris palus-
		tris; s/Solanum dulcamara; s/Eupatorium cannabium; s/Galium palustre; s/Ranun-
		<i>culus</i> sp.; +/Sphagnum palustre; +/S. teres; +/S. fuscum; +/S. sp. sect. Acutifolia;
		+/S. sp. sect. Cuspitatia; +/Inutatum recognitum; +/Ponita sp.; +/Inomenthypnum sp.;
		+ Drepanociaaus sp., +/ Lauomoose, arei Arten, undestimmt

<sup>1)</sup> Torfarten-Gruppe: Hh - Hochmoortorf, Hu - Übergangsmoortorf, Hn - Niedermoortorf (s.a. Tab. 8.4.5) <sup>2)</sup> Mengenangaben nach Grosse-Brauckmann (1962, Tab. 8.4.6)

<sup>3)</sup> zur Erläuterung der wissenschaftlichen Pflanzennamen und Einordnung der Pflanzenarten s.Tab. 8.4.2 und Tab. 8.4.3

\* nicht rekonstruierbar, ob obere oder untere Hälfte der Probe

Kennzeichnung	oligotroph-sauer (Sauer-Armmoore)	mesotroph-sauer (Sauer- Zwischenmoore)	mesotroph-subneutral (Basen- Zwischenmoore)	mesotroph-kalkhaltug (Kalk-Zwischenmoore)	eutroph (Reichmoore)
Moornährung (Wasserzufuhr)	ausschließlich bis vorherrschend Regenwasser	saures Mineralbodenwasser	basenreiches Mineralbodenwasser	kalkhaltiges Mineralbodenwasser	nährstoffreiches Mineralboden- wasser
Moorsubstrat N in % von C (Nc) C/N Verhältnis pH (in KCl) V-Wert	$<3 > 33 \le 4,8 \le 46$	3 - 4,9 20 - 33 $\leq 4,8$ $\leq 46$	3 - 4,9 20 - 33 4,8 - 6,4 46 - 70	3 - 4,9 20 - 33 6,4 - 8,5 >70	>4,9 <20 3,2 - 7,5 <30 ->80
Torfbildende Offenvegetation	Zwergstrauch- Wollgras-Torfmoos- Rasen	Torfmoos- Seggenriede	Braunmoos-Seggenriede	Braunmoos- Kopfriedriede	Röhrichte, Großseggenriede, Erlenbrüche
Vorherrschende Torfarten	Bleichmoos-, Woll- gras-, Beisen-, Reiser-, Kiefern- bruchtorf	Seggen-Bleichmoos-, Seggen-Wollgras-, Birkenbruchwaldtorf	Braunmoos-, Seggen- Braunmoos-, Seggen-, Schilf-Seggentorf	Schneiden-, Schilf- Seggen-, Braunmoos-, Seggen-Braunmoostorf	Schilf-, Erlenbruch-, Seggen-Schilf-, Seggentorf grob
Hydrogenetischer Moortyp	Regen-, Kessel-, Versumpfungsmoor	Verlandungs-, Versumpfungs-, Quell-, Durchströmungs-, Kesselmoor	Durchströmungs-, Verlandungs-, Kessel-, Quellmoor	Quell-, Verlandungs-, Durchströmungsmoor	Versumpfungs-, Überflutungs-, Verlandungs-, Quellmoor
Landschaftsbindung	Niederschlagsreiche Gebiete: Küsten- und Mittel- gebirgsraum, nördl. Alpenvorland	Altmoräne, Sander u. Endmoränen der Jungmoräne, Kristallin der Mittelgebirge	Jungmoränengebiet, Mittelgebirgsraum	Jungmoränengebiet, Gebiete mit Kalkgestein- untergrund	Keine Landschafts- bindung

Tab.	<b>8.4.2</b> :	Farn- und Blütenpflanzen, von denen bestimmbare vegetative Reste oder
		Früchte und Samen in mitteleuropäischen Torfen gefunden werden, als
		Hinweise auf die Einordnung als Hochmoor-, Übergangsmoor- oder Nieder-
		moortorf (Grosse-Brauckmann, 1996.)

1)	$\mathbf{r}^{2}$	Wissenschaftliche Namen der	De tele DØ	bdko	ll. Torf-(	Gr. <sup>3)</sup>
Í	ſ	Pflanzenarten	Deutsche Pflanzennamen	Hh	Hu	Hn
Kı	autig	ge Pflanzenarten und Zwergst	räucher:			
Pf	lanze	narten, deren Reste in Hochm	oortorfen vorkommen:			
Х	х	Calluna vulgaris	Besenheide, Heidekraut	!	+	
	9	Andromeda polifolia	Rosmarinheide, Granke	V	+	
	8	Erica tetralix	Glockenheide	V	+	
Х	9	Trichophorum cespitosum	Rasensimse	V	+	
Х	х	Vaccinium uliginosum	Rauschbeere, Moorbeere	V	V	
Х	9	Vaccinium oxycoccus	Moosbeere	V	V	
Х	9~	Eriophorum vaginatum	Scheiden-Wollgras	!	!	
	9=	Scheuchzeria palustris	Blasenbinse, Beise	!	!	
Х	9	Rhynchospora alba	Weiße Schnabelsimse	V	V	
	9~	Carex limosa	Schlammsegge	V	V	
	9=	Eriophorum angustifolium	Schmalblatt-Wollgras	V	V	
Pf	lanze	narten, deren Reste mit Schwe	erpunkt in Übergangsmoortorfen			
(u	nd ni	e in Hochmoortorfen) vertrete	en sind:			
	9	Viola palustris	Sumpfveilchen		V	+
X	8	Carex nigra	Braunsegge		+	ļ
	8~	Carex echinata	Igelsegge		+	ļ
	9~	Ranunculus flannula	Brennender Hahnenfuß		V	+
	9	Hydrocotyle vulgaris	Wassernabel		+	
	9=	Potentilla palustris	Sumpf-Blutauge		V	
	10	Carex rostrata	Schnabelsegge		V	ļ
	9	Carex canescens	Grausegge		+	
	9	Carex lasiocarpa	Fadensegge		V	
	Х	Potentilla erecta	Blutwurz		+	+
X	7	Molinia caerula	Pfeifengras, Bentgras		+	+
	9=	Menyanthes trifoliata	Fieberklee, Bitterklee	-4)	!	V
Pf	lanze	narten, deren Reste vorrangig	in Niedermoortorfen vertreten s	ind <sup>+</sup> ):		
	10	Equisetum fluviatile	Schlamm-Schachtelhalm		!	!
X	9	Cicuta virosa	Wasserschierling			V
X	8	Thelypteris palustris	Sumpffarn		V	V
X	9=	Carex pseudocyperus	Zypergras-Segge			V
	9	Carex paniculata	Rispensegge			V
X	9=	Lycopus europaeus	Ufer-Wolfstrapp			V
X	9=	Ranunculus sceleratus	Gift-Hahnenfuß			V
X	10	Phragmites australis	Schiltrohr		+	!
X	10	Cladium mariscus	Schneide, Schneideried			V
	9=	Carex appropinquata	Wundersegge			V
	9=	Peucedanum palustre	Sumpf-Haarstrang			V
Bä	iume	und Sträucher:				
		Pinus sp.	Kiefern-Arten	V	V	
Χ		Betula sp.	Birken-Arten		V	
	9	Myrica gale	Gagel-, Poststrauch		V	+
		Salix sp.	Weiden-Arten		+	V
Χ	9=	Alnus (glutinosa)	(Schwarz- oder Rot-) Erle			V

 X
 9= | Alnus (glutinosa)
 [(Schwarz-ouer Rot-) Ene

 <sup>1)</sup> Pflanzen, deren Großreste in Proben dieser Arbeit vorkommen, sind mit X gekennzeichnet

 <sup>2)</sup> F-Zeigerwerte (Feuchtezahl, s. Tab. 8.4.4)

 <sup>3)</sup> Bodenkundliche Torfarten-Gruppe (Signatur s. Tab. 8.4.5)

 <sup>4)</sup> Die genannten Pflanzenarten stellen nur eine kleine Auswahl dar. Weitere Niedermoortorfe kennzeichnende Röhrichtpflanzen sind u.a.: Gattungen Typha, Sparganium, Schoenoplectus, Carex. XVIII

Tab. 8.4.3: Moosarten, von denen bestimmbare Reste in mitteleuropäischen Torfen reichlicher oder seltener - gefunden werden, als Hinweise auf die Einordnung als Hochmoor-, Übergangsmoor- oder Niedermoortorf (Grosse-Brauckmann, 1996).

1)	$\mathbf{r}^{2}$	Wiggengeheftlicher Nome der Messert	bdk	dl. Torf-(	Gr. <sup>3)</sup>
	ľ	Wissenschaftlicher Name der Moosart	Hh	Hu	Hn
	6	Sphagnum magellanicum	!	+	
	6	Sphagnum rubellum	!	+	
Х	7	Sphagnum fuscum	!	+	
	6	Sphagnum papillosum	!	V	
Х	7	Sphagnum imbricatum	!	V	
	8	Sphagnum cuspidatum	!	V	
	8	Sphagnum majus	V	+	
Х	6-8	Sphagnum sect. Acutifolia	!	+	
	6-7	Sphagnum sect. Cymbifolia	!	V	+
Х	7-8	Sphagnum sect. Cuspidata	!	V	+
	7	Sphagnum "recurvum"	V	V	+
Х	7	Aulacomnium palustre	V	V	+
Х	6	Polytrichum strictum	V	+	
	6	Dicranum bergeri	V	+	
Х	8	Drepanocladus fluitans	+	V	
	6	Dicranella cerviculata	+	+	
	2	Hypnum jutlandicum	+	+	
Х	4	Pleurozium schreberi	+		
Х	4	Pohlia nutans	+		
	8	Calliargon straningum		V	
	7	Polytrichum commune		• +	
	8	Drepanocladus exannulatus		+	+
	7	Pseudobryum cinclidioides		+	+
	7	Philonotis fontana		+	+
x	6	Sphagnum palustre		V	+
	7-8	Sphagnum sect Subsecunda		V	+
	7	Sphagnum teres		V	V
	7	Plagiomnium ellipticum		+	+
	7	Thuidium philibertii		+	+
	8	Calliergon cordifolium		+	+
	6				
	0	Cuimacium denaroides			+
	7	Califergonella cuspiaata			+
	/ 7	Bryum pseudotriguetrum			+
	7				+
	/	Dicranum bonjeanii			+
	8	Drepanociadus aduncus			+
	7	Cincilatum stygium		+	+
	7	Patuaetta squarrosa		+	+
v	/ 0	Calliergon cigantoum			+
A V	0	Homalethicium nitens			+
Λ	0	Scornidium scornioidas			
	0 0	Moosia triauatra			+
	0	Calliergon trifarium			
	0	Drengnocladus beconodicidas			
<u> </u>	0	Drepanocladus sendtreri			+
	0 Q	Helodium blandowii			+
L	0	neioaium bianaowii			1

<sup>1)</sup> Pflanzen, deren Großreste in Proben dieser Arbeit vorkommen, sind mit **X** gekennzeichnet <sup>2)</sup> F-Zeigerwerte (Feuchtezahl, s.Tab. 8.4.4)

<sup>3)</sup> Bodenkundliche Torfarten-Gruppe (Signatur s.Tab. 8.4.5)

	Zeigerwert	Erläuterung
	<b>F</b> 5	Frischezeiger
	<b>F</b> 7	Feuchtezeiger
	<b>F</b> 9	Nässezeiger
	<b>F</b> 9~	Wechselnässezeiger
	<b>F</b> 9=	Überschwemmungsnässezeiger
	<b>F</b> 10	Wechselwasserzeiger (Standorte auch länger ohne überstauendes
		Wasser
Γ	X	Indifferentes Verhalten (weite Amplitude oder regional
		verschiedenes Verhalten)

#### Tab. 8.4.4: F-Zeigerwert (Feuchtezahl) nach Ellenberg (1992).

#### Tab. 8.4.5: Erläuterungen zu den Signaturen der Tab. 8.4.2 und Tab. 8.4.3.

Torf-Gr. <sup>1)</sup>	Erläuterung
Hh	Hochmoortorf
Hu	Übergangsmoortorf
Hn	Niedermoortorf
Verbreitung	Erläuterung
!	verbreitet und vielfach auch als Hauptkomponente der betreffenden Torfe vertreten
V	gelegentlich angetroffen; wenn es sich um Gewebereste handelt, diese mitunter auch als Hauptkomponente der Torfe
+	nur selten und in wechselnden Mengen in den betreffenden Torfen
(ohne)	in den betreffenden Torfen in der Regel nicht vertreten. Ausnahmen sind jedoch nicht ausgeschlossen

<sup>1)</sup> Abkürzungen der bodenkundlichen Torfartengruppen (der Bodenkundlichen Kartieranleitung entsprechend)

#### Tab. 8.4.6: Mengenangaben der Großrestanalyse nach Grosse-Brauckmann (1962).

a. Früchte und Samen, sofern keine weiteren Reste derselben Art vorkommen							
S	1 – 3 Stück						
m	4 – 5 Stück						
h	6 – 14 Stück						
Η	15 Stück und mehr						
b. Gewebereste (Holz, Rinde, Rhizome, Wurzeln, Stengel, Blätter, usw.)							
+	Gewebereste in geringer Anzahl, zugleich weit weniger als 1 Vol% des Schlämmrückstandes ausmachend; Früchte und Samen fehlend oder zugleich 5 Stück in der ganzen Probe						
1	Wie zuvor, aber Früchte und Samen zu mindestens 6 Stück oder Gewebereste in größerer Anzahl, wenn auch weniger als 4 Vol%						
2	Gewebereste 4 – 9 Vol%						
3	Gewebereste 10 – 24 Vol%						
4	Gewebereste 25 – 49 Vol%						
5	Gewebereste 50 Vol% und mehr						

<sup>14</sup> C-Alter v.H.	Klimaabschnitte <sup>1)</sup>			Pollen- zonen <sup>2)</sup>	Vegetation nach Pollenspektren	Lithostratigraphische Gliederung <sup>3)</sup>				
		X	jüngerer	XII	Kulturspektren			D IIIb		D
	Subantlantikum (Nachwärmezeit)		Teil	XI	Mischwälder, reich an Buchen u. Hainbuchen	Dünkirche Unter- formation 3500 Calais Unter- formation	Dünkirchen	D IIIa	– 950 Pewsu – 1350 Schiel – 2000 – Midlu – 3225 Schiel	Schichten
2600		IX	Teil	Х	Eichenmischwald mit Buchen, hasel- u. kiefernarm		formation	DI		Midlum-
2000	Subboreal (Späte Wärmezeit)	VIII		IX	Eichenmischwald, haselreich			D 0		Schichten
							Calais Unter- formation	C IV C III	— 4500 — 5000 - — 6250	Dornum- Schichten
5000	Atlantikum (mittlere Wärmezeit)	VII	jüngerer Teil	VIIIb	Eichen-Birken-Wälder, haselreich, kiefernarm			C II		Baltrum-
		VI	älterer Teil	VIIIa	Eichen-Birken-Wälder, kiefernreich; Erlenbrüche, haselreich	7800 ?		CI		Schichten
8000	Boreal (Frühe Wärmezeit)	V		VII	Birken-Kiefern-Wälder, eichenreich, haselarm	-				
9000	Präboreal (Vorwärmezeit)	IV		VI V	Haselreiche kiefernwälder Birken-Kiefern-Wälder	-				

# Tab. 8.5.1: Vegetationsgeschichtliche Gliederung des Holozäns mit <sup>14</sup>C-Altern vor heute, Klimaabschnitten, Pollenzonen und Angaben der Vegetation (aus Streif, 1990).

<sup>1)</sup> nach (Firbas, 1949); <sup>2)</sup> nach (Overbeck, 1975); <sup>3)</sup> nach (Brand et al., 1965)

#### 8.6 GLOSSAR

- Ästuar: Trichterförmige Flußmündung im Gegensatz zu geteilten Delta-Mündungen. Auf der Nordhalbkugel strömt unter Einwirkung der Corioliskraft bei Flut das Wasser auf der linken Seite in den Fluß und bei Ebbe auf der rechten Seite wieder ab. Dadurch erweitert sich die Flußmündung trichterförmig. <u>Hydrographisch</u> sind die Ä.e Grenzräume zwischen Süßwasser und Meer, bestimmt durch den Gezeiteneinfluß in den Flußunterläufen, den Salzgehalt (Brackwasser) in Flüssen und im flußmündungsnahen Meer und die Stoffverfrachtung aus dem Fließgewässer in das Meer. <u>Biologisch</u> wird der Lebensraum auch über den Wechsel von Faunen- und Florenanteilen aus dem Süßwasser bzw. marinen Lebensräumen gekennzeichnet. (Lozán & Kausch, 1996).
- Akrotelm (auf das Moor bezogen): Im A. entstehen durch Wachstum und Absterben von Pflanzenteilen die frischen organischen Substanzen. Sie sind einer im Vergleich zu den tieferliegenden Schichten intensiven aeroben und anaeroben mikrobiellen Aktivität ausgesetzt, wodurch relativ hohe Stoff- und Energieumsätze erfolgen. Langfristig befindet sich die Stoff- und Energiebilanz des Akrotelms im Gleichgewicht, weil neu gebildeter Torf später ins Katotelm übergeht. (Succow & Joosten, 2001).
- Anmoor: Durch ganzjähriges Grund- und Stauwasser beeinflußte nasse Böden mit hierdurch vermindertem Sauerstoffangebot und gehemmter Zersetzung. Gegenüber nährstoffarmen Böden, auf denen sich eine Humus-/Torfschicht bildet, entsteht ein A. auf nährstoffreichen Mineralböden und hat keine Humusauflage. Es dominieren Huminstoffe (Gelbstoffe), die von Wassertieren und Mikroorganismen gebildet werden. Diese Böden haben bei mittleren Wassergehalten ein "erdiges" Gefüge, das bei anhaltender Wassersättigung "schlammig" wird. Die humosen Horizonte sind zusammen 20-40 cm mächtig und neutral bis schwach sauer. (Schachtschabel et al., 1992).
- Aufspaltungssequenz: Sedimentabfolge zwischen der Unterfläche des tiefsten und der Oberfläche des höchsten 'schwimmenden' Torfs bzw. Schilfdurchwurzelungshorizonts mit Schilfdurchwurzelungsgrad hpr 5. Die A. umfasst somit Torfe (im Spezialfall nur einen Torf) und klastische Sedimente, die zwischen diesen Torfen liegen. (Barckhausen et al., 1977).
- C<sub>3</sub>-Pflanzen/C<sub>4</sub>-Pflanzen: Es gibt eine Anzahl von Pflanzenarten, die sich bei hoher Lichtintensität durch eine erhöhte und weit effizientere Nettophotosyntheseleistung auszeichnen als die übrigen. Paradebeispiele hierfür sind etliche Gramineenarten wärmerer Gegenden, wie z.B. Mais und Zuckerrohr. Anfang der sechziger Jahre stellte H. KORTSCHAK (Hawaiian Sugar Planter's Association) fest, daß das erste Produkt der Photosynthese beim Zuckerrohr nicht die C<sub>3</sub>-Verbindung 3-Phosphoglycerat, sondern eine Verbindung aus vier C-Atomen ist. Die Pflanzenphysiologen, der Australier M.D. HATCH und der Engländer C.R. SLACK, bestätigten den Befund und identifizierten die Verbindung als Oxalacetat, das durch Anlagerung eines Kohlendioxid-Moleküls an Phosphoenolpyruvat (PEP) entsteht (HATCH-SLACK-Zyklus = C<sub>4</sub>-Zyklus). Pflanzenarten, bei denen dieser Weg beschritten wird, nennt man C<sub>4</sub>-Pflanzen (respektive CAM-Pflanzen), im Gegensatz zu den C<sub>3</sub>-Pflanzen, bei denen das aufgenommene Kohlendioxid direkt in den CALVIN-Zyklus eingebracht wird. Das Oxalacetat wird in der Mehrzahl der Fälle in Malat überführt, aus dem Kohlendioxid enzymatisch wieder abgespalten wird. Dieses Kohlendioxid

wird nunmehr dem Ribulose-1,5-Diphosphat zugeführt und via CALVIN-Zyklus fixiert. Anstelle von Malat tritt bei einigen Arten Aspartat als Zwischenprodukt auf: Oxalacetat + L-Glutamat > Aspartat + alpha-Ketoglutarat. Die reversible Bindung des Kohlendioxids dient ganz offensichtlich seiner Akkumulation und Speicherung. Da der Prozeß energieverbrauchend ist, kann man von einer Kohlendioxid-Pumpe sprechen. (von Sengbusch, 2002).

- CAM: Abk. für "Crassulacean Acid Metabolism". Die Benennung weist darauf hin, daß dieser Stoffwechselweg vornehmlich bei den *Crassulaceae* (und anderen Sukkulenten) auftritt. Die chemische Reaktion der Kohlendioxid-Anreicherung gleicht der in C<sub>4</sub>-Pflanzen, doch sind hier die beiden Teilabläufe nicht räumlich, sondern zeitlich voneinander getrennt. CAM-Pflanzen kommen vornehmlich in Trockengebieten vor. Ein Öffnen der Stomata zur Kohlendioxid-Gewinnung ist dort stets mit einem besonders hohen Wasserverlust verbunden. Um ihn bei starker Sonneneinstrahlung einzudämmen bzw. fast ganz zu unterbinden (die kutikuläre Transpiration bleibt erhalten), hat sich ein Regelmechanismus entwickelt, der eine nächtliche Kohlendioxid-Aufnahme ermöglicht. Das vorfixierte Kohlendioxid wird als Malat (und Isocitrat) in Vakuolen gespeichert und tagsüber für die Photosynthese genutzt. (von Denffer et al., 1978).
- Calais-Transgression (s.a. Zeittafel Tab. 8.5.1): Phase des nacheiszeitlichen Meeresspiegelanstiegs von ca. 6.000 bis 1800 v. Chr. Unterteilung in C I bis C IV mit dazwischenliegenden Rückgängen des Meeresspiegels bzw. Stillständen. Für den Verlauf der C.-T. wird eine Nordseespiegelanstiegsrate von ca. 50 cm pro Jahrhundert angenommen. (Woldstedt & Duphorn, 1974).
- Cuticula (biol.): Dünnes Häutchen (lat. cuticula) über der äußeren Zellschicht bei Pflanzen und Tieren. (Dose et al., 1990).
- Dargen: Während einer Sturmflut von oberflächlich anstehenden Torfen abbrechende Brocken, die weit verdriften können. Dargen können bis über 20 m lang sein. (Behre, 1982).
- Dünkirchen-Transgression (s.a. Zeittafel Tab. 8.5.1): Phase des nacheiszeitlichen Meeresanstiegs von 1500 v. Chr. bis 800 n. Chr. und später, Unterteilung in D 0 bis D III mit dazwischenliegenden Rückgängen des Meeresspiegels bzw. Stillständen. Für den Verlauf der D. wird eine Nordseespiegelanstiegsrate von ca. 15 cm pro Jahrhundert angenommen. (Woldstedt & Duphorn, 1974).
- Eulitoral (Ablagerungsraum): Zum E. zählen die regelmäßig im Gezeitenrhythmus überfluteten und trockenfallenden Bereiche. Dazu gehört der relativ schmale Streifen des sog. Nassen Strandes an der Seeseite der Inseln. Ihm stehen in der Auftauchzone der Watten ausgedehnte Flächen gegenüber. (Streif, 1990).
- Geest: Bezeichnung in Norddeutschland für die im Vergleich zur Marsch höher gelegene, trockene, unfruchtbare, eiszeitliche Aufschüttungslandschaft (Altmoränen) mit vorwiegend sandigen Böden. Ableitung vom friesischen Wort "güst", welches eine Landschaft als unfruchtbar und karg bezeichnet. (Schmidtke, 1992).
- Groden: Am Außenrand von Marschen oberhalb des MTHW-Niveaus auftretende Bodenbildung (Vorlandbildung). Aus einer typischen Wechsellagerung von siltigsandigem und tonig-sandig-siltigem Material mit wellig-knödeligen Schichtgrenzen bestehendes Sediment. Der Absatz erfolgt periodisch wiederkehrend auf bewachsenem Marschland. Da solche Wasserstände i.d.R. bei Sturmfluten erreicht werden, ist für diese Bildung auch der Ausdruck "Sturmflutsediment" gebräuchlich. Ablagerung des Supralitorals. (Behre & Streif, 1980; Streif, 1990; Barckhausen, 1995).

- Hangende: das H., Gesteinsschicht über einer Lagerstätte. (Drosdowski & Wissenschaftlicher Rat der Dudenredaktion, 1996).
- Höhere Landpflanzen: Als Abgrenzung zu niederen Pflanzen, wie z.B. Algen (Phycophyta), Pilze (Mycophyta) oder Moosen (Bryophyta), allgemein benutzter Begriff für gefäßbildende terrestrische Pflanzen, die wahrscheinlich im Silur (vor ca. 410 Mio. Jahren) die Kontinente besiedelten, als der atmosphärische Sauerstoffgehalt bei ca. 2% lag und eine Ozonschicht vor der schädigenden Wirkung der UV-Strahlung schützen konnte. Ausgangspunkt für die gesamten h. Pfl. bilden die Farnpflanzen (Pteridophyta) durch Entwicklung der Samenbildung. (von Denffer et al., 1978; Killops & Killops, 1994).
- Isopren-Regel nach Ruzicka (Ruzicka et al.; 1953): Gemäß dieser Regel können bestimmte acyclische Terpene bzw. ihnen nahestehende hypothetische Verbindungen nach ionischem oder radikalischem Mechanismus oligomerisieren, so dass alle bekannten Mono-, Sesqui- und Diterpene sowie im Fall von Squalen als acyclischem Vorläufer die Triterpene und Steroide in pflanzlichem und tierischem Gewebe abgeleitet werden können. (Amelingmeier, 1999).
- Katotelm: Unterhalb des Akrotelms liegende ständig wassergesättigte Zone im Boden (Torf) mit stark verminderter biologischer Aktivität (Torferhaltungshorizont). (Succow & Joosten, 2001).
- Liegende: das L., Gesteinsschicht unter einer Lagerstätte. (Drosdowski & Wissenschaftlicher Rat der Dudenredaktion, 1996).
- Lignin: Ein hochmolekularer, aromatischer Stoff, der in verholzenden Pflanzen die Räume zwischen den Zellmembranen ausfüllt und zu Holz werden läßt (Lignifizierung bzw. Verholzung). L. ist als höhermolekularer Abkömmling des Phenylpropans aufzufassen. Je nach Holzart ist der Phenylring mit ein bis zwei Methoxygruppen und die Propan-Einheit mit Hydroxygruppen substituiert. Bei Nadelhölzern findet sich ausschließlich der Guajacyl-Typ, bei Laubholz außerdem der Syringylund Cumaryl-Typ. Der Gehalt des getrockneten Pflanzenmaterials an L. beträgt etwa 27-33% im Coniferenholz und 22% im Laubholz. Erstmals in der Stammesgeschichte tritt das Lignin nachweislich bei den Moosen auf. Im Boden erfolgt der Abbau durch Bakterien und Pilzen zu Huminsäuren. (von Denffer et al., 1978; Amelingmeier, 1999).
- Marsch: Flachlandschaft, die etwa in Höhe des Meeresspiegels an einer Wattenküste oder im Tidebereich (Tide) der Flüsse liegt. Die Bildung erfolgte durch die tidebedingte Sedimentation von Schlick und Sand. (Schachtschabel et al., 1998).
- Nehrung: Von der Küstenströmung aufgeschütteter Sand- oder Kieswall von langer, schmaler Form, der von einem vorspringenden Küstenpunkt seinen Anfang nimmt. Zwischen N. und Küste liegt oft eine bis auf eine schmale Rinne abgeschnittene lagunäre Wasserfläche, welche im Ostseebereich Haff genannt wird. (Lüders & Luck, 1976).
- Regression: Als R. wird der Rückzug des Meeres auf Grund des Absinkens des Meeresspiegels bzw. Veränderungen der Wassermassen der Erde z.B. bei Eiszeiten bezeichnet. (Streif, 1990).
- Rhizom: Erdsproß. Bezeichnung für die unterirdisch vorwiegend waagerecht wachsende Sproßachse zahlreicher krautiger Pflanzen. Funktion: Nährstoffspeicherung und Überdauerung schlechter Witterungsperioden in wechselfeuchten Klimaten. R. tragen sproßbürtige Wurzeln. (von Denffer et al., 1978).

- Salzmarsch: Semiterrestrischer Boden, der durch Herauswachsen der Wattsedimente aus dem Bereich täglicher Überflutungen entsteht. Sie werden auch als Vorländer oder Salzwiesen bezeichnet, wobei letzteres gleichzeitig Hinweis auf die dort wachsenden salzvertragenden Pflanzen gibt. (Schachtschabel et al., 1998).
- Schwimmender Torf: Zwischen brackisch-marinen Sedimenten eingeschalteter Torf. (Streif, 1990).
- Sublitoral (Ablagerungsraum): Das S. umfasst die ständig von Salzwasser bedeckten Zonen am Vorstrand der Inseln sowie die zwischen den Inseln verlaufenden Seegaten und die tiefen, wattseitig anschließenden Gezeitenrinnen. (Streif, 1990).
- Supralitoral (Ablagerungsraum): Als S. werden die nur gelegentlich von Salzwasser bedeckten Partien des sog. Trockenen Strandes auf der Seeseite der Inseln bezeichnet, denen auf der Wattseite der Inseln und an der Festlandsküste die Salzwiesen (Heller, Groden) entsprechen. (Streif, 1990).
- Taxonomie: Die Einordnung der Lebewesen in ein biologisches System (Dose et al., 1990).
- Topogenes Moor: Innerhalb eines t. M.es findet die (sehr langsame) Wasserbewegung überwiegend senkrecht innerhalb des Torfs statt. (Kaule & Göttlich, 1990). Topogen: von einem bestimmten Ort ausgehend. (Dose et al., 1990).
- Transgression (Überflutung): Das Vordringen des Meeres über größere Gebiete des Festlandes. (Dose et al., 1990).
- Trophie: Die Verfügbarkeit von Pflanzennährstoffen an einem Standort. (Succow & Joosten, 2001).
  - ombrotroph: regenwassergenährt
  - minerotroph: mineralwassergenährt
- Uferwall (Küste): Tonig-schluffige, oft auch feinsandige, kalkfreie bis schwach kalkhaltige Sedimente mit Hölzern, überwiegend in Form von Wurzeln und Stubben, seltener Stämmen und Äste. Folgende Holzarten wurden nachgewiesen: Erle (50,7%), Esche (31%), Ulme (9%) und Eiche (8,8%). (Streif, 1986).
- Verholzung (biol.): Die V. beruht auf der Einlagerung von Holzstoffen (Ligninen) in das Cellulosegerüst der Zellwände, wobei die Wandschichten nicht selten erheblich aufquellen. So entstehen Mischkörper aus zugfester Zellulose und druckfestem Lignin. (von Denffer et al., 1978).
- Verkorkung (biol.): Die V. beschränkt sich in der Regel auf die sekundären Verdickungsschichten einer Zellwand. Dabei werden zahlreiche dünne wasserundurchlässige Lamellen aus Korkstoff (Suberin) den unverkorkten Wandschichten aufgelagert (Akkrustierung). Solange die verkorkenden Zellen noch am Leben sind, bleiben einzelne Poren in den Korklamellen ausgespart, durch die sich der für Ernährung und Stoffwechsel erforderliche Stoffaustausch vollzieht. Ist der Verkorkungsprozess abgeschlossen, werden auch diese Poren durch Suberineinlagerung verschlossen. (von Denffer et al., 1978).
- Weichseleiszeit: Die letzte umfangreiche Vereisung Norddeutschlands. Die W. begann vor etwa 125.000 Jahren und hielt über rund 100.000 Jahre an. Ihren Höhepunkt hatte diese letzte Eiszeit vor 20.000 bis 25.000 Jahren, seit etwa 16.000 Jahren ging das Eis deutlich, aber durch Stagnationsphasen unterbrochen, zurück. Unsere heutige Nacheiszeit, das Holozän, begann. Es gleicht einer Zwischeneiszeit. Die Zwischeneiszeit (Eem-Warmzeit) vor der letzten Eiszeit dauerte etwa 11.000 Jahre, die davor
liegende (Holstein-Warmzeit) etwa 16.000 Jahre. Der Einfluß der W. bewirkt bis heute aktuelle Prozesse in der Natur, so findet immer noch eine Rückausbreitung einiger durch die Kälte verdrängten Arten seit dem Ende der letzten Eiszeit Richtung Norden statt. Inzwischen seltene Pflanzen in Schleswig-Holstein sind Reste von typischen Pflanzen der frühen Nacheiszeit. (Woldstedt & Duphorn, 1974; Streif, 1993).

Wurt: auch Warft oder Warf. Bezeichnung für einen aufgeschütteten Erdhügel als Schutz vor Überflutungen. Bot Platz für einzelne Häuser, Häusergruppen oder ganze Dörfer. (Stadelmann, 1981).

### 8.7 DEUTSCH – ENGLISCHE ÜBERSETZUNGEN

aufgewachsenes Hochmoor	- raised bog
Basaltorf	- basal peat
Basistorf	- base peat
Bruchwald	- fen woodland
Bruchwaldtorf	- wood peat*
Bult	- hummock
Hochmoor	- bog
Hochmoortorf	- bog peat
Klappklei	- intercalated clastic layer
Moor	- mire, moor, fen, bog, swamp
Moorsee, Kolk, Blänke (sekundär, muddiger Grund)	- pool*
Moorsee, Kolk, Tarn (primär, sandiger Grund)	- tarn*
Niedermoor, Fen	- fen
Niedermoortorf	- fen peat
Schlenke	- hollow
Schwimmender Torf	- swimming peat
Torf	- peat
Treibender Torf	- floating peat
Übergangsmoor	- transition bog
Übergangsmoortorf	- transition bog peat
(Übergangs-)Waldmoor, Carr	- carr (schwedisch: kärr)
Uferwall	- natural levee
Wurt, Warft	- N.N. (Irland: crannog)
wurzelechtes Hochmoor	- blanket bog
* nach Tüxen (1984)	

#### LEBENSLAUF

Name:	Claus Köller
Geburtsdatum:	05.04.1971
Geburtsort:	Bochum
Familienstand:	ledig

### Schulbildung:

1977 – 1979	Grundschule Friederikastraße, Bochum
1979 - 1981	Grundschule Hage
1981 - 1983	Orientierungsstufe der Haupt- und Realschule Hage
1983 - 1990	Ulrichsgymnasium Norden (Abitur)

#### Zivildienst:

1990 – 1991	Jugendherberge Esens
-------------	----------------------

# Ausbildung:

Wintersemester 1991	Beginn des Chemiestudiums an der Carl von Ossietzky Uni-
	versität Oldenburg
Sep. 1994	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Jun. 1998	Diplom-Chemiker-Prüfung
	Thema der Diplomarbeit: Extrahierbare polare Lipide in Basal-
	torfen des Holozäns aus dem Wangerland
Ab Jul. 1998	Promotionsstudium

# Berufserfahrung:

Okt. 1995 – Dez. 1995	Studentische Hilfskraft am Institut für Chemie und Biologie des
Aug. 1997 – Jan. 1998	Meeres
Ab Jul. 1998	Mitarbeit am Institut für Chemie und Biologie des Meeres

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Oldenburg, den 31.05.2002