

**Lineare Tetrapyrrole in marinen Sedimenten
– Untersuchungen zu Struktur und Vorkommen**

Vom Fachbereich Chemie
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
angenommene Dissertation

von

Petra Wallerstein-Zielasko, geborene Wallerstein
geboren am 3.12.1969 in Varel

Wilhelmshaven im November 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1996 bis Oktober 2000 am Forschungszentrum Terramare in Wilhelmshaven unter der Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. Gerd Liebezeit durchgeführt.

Referent: Priv. Doz. Dr. Gerd Liebezeit

Korreferent: Prof. Dr. Peter Köll

Tag der Disputation: 12. März 2001

1 Einleitung	1
1.1 Tetrapyrrole	1
1.2 Photosynthese	2
1.3 Historische Aspekte	5
1.4 Chemie des Chlorophyllabbaus	7
1.4.1 Allgemeines	7
1.4.2 Reaktionen des Typs I	8
- Verlust des Magnesiums (Phaeophytinisierung)	8
- Reaktionen der Phytylester-Gruppe	9
- Abspaltung der Methoxycarbonyl-Gruppe an C-13 ²	9
- Hydroxylierung (Allomerisation)	10
- Reaktionen der Vinyl-Gruppe	10
- Epimerisierung an C-13 ²	10
1.4.3 Reaktionen des Typs II	11
- Photochemischer Abbau	11
- Enzymatischer Abbau	11
- Ringspaltung durch Organismen	11
1.5 Biologischer Abbau am Beispiel von höheren Pflanzen	12
1.5.1 Allgemeines	12
1.5.2 Mechanismus der Ringspaltung	12
1.5.3 Abbauweg in seneszenten Pflanzen	13
1.5.4 Gründe für den Abbau in Pflanzen	17
1.6 Marine Systeme	18
1.7 Ziel der Arbeit	20
2 Material und Methoden	21
2.1 Allgemeines	21
2.2 Herkunft der Proben	25
2.2.1 Probennahme	26
2.2.2 Probenvorbereitung	26
2.3 Bestimmung von physikalischen und chemischen Basisparametern	26
2.3.1 Bestimmung des Wassergehalts	26
2.3.2 Bestimmung des Stickstoffgehalts (TN)	27
2.3.3 Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehalts (TOC)	28

2.4 Kultivierung von Cyanobakterien	29
Vorkultur	31
Schüttelkolbenkultur.....	31
2.5 Pigment- und Tetrapyrrolbestimmung	31
2.5.1 HPLC - Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (High-performance liquid chromatography).....	31
2.5.2 Chlorophyll- und Carotinoidbestimmung.....	32
Extraktion	32
Eluenten.....	32
Lösungsmittelgradient und Pumpenprogramm	33
Identifizierung	34
Quantifizierung.....	35
2.5.3 Phycobiline.....	35
Extraktion und Isolierung	35
Eluent und Pumpenprogramm.....	36
Identifizierung	36
Quantifizierung.....	36
2.5.4 Tetrapyrrole	36
Extraktion	37
Eluent und Pumpenprogramm.....	37
Identifizierung	37
Quantifizierung.....	37
2.6 Spektroskopische Untersuchungen	38
UV /VIS-Spektroskopie.....	38
Massenspektrometrie.....	38
2.7 Chemikalien	38
2.8 Statistische Analyse	38
3 Ergebnisse	39
3.1 Isolierung und Charakterisierung linearer Tetrapyrrole	39
3.1.1 Phycobiline.....	39
Extraktion und Isolierung	39
HPLC.....	40
3.1.2 Tetrapyrrole	42
Extraktion und Isolierung.....	42

HPLC	43
UV / VIS-Spektroskopie.....	45
Massenspektrometrie	46
3.2 Sedimentproben	47
3.2.1 Allgemeines	47
3.2.2 Wattenmeerproben	48
3.2.2.1 Dornumer Nacken (Dor).....	48
3.2.2.2 Cäciliengroden (CG)	50
3.2.2.3 Wangerooge (FSW).....	53
3.2.2.4 Janssand (99-126).....	56
3.2.3 Skagerrakproben.....	59
3.2.3.1 Skagerrak (S3-NC8)	59
3.2.3.2 Skagerrak (S3-NC51)	61
3.2.4 Schwarzes Meer (BC21).....	63
3.2.5 Marmarameer (MSK)	66
3.2.6 Südchinesisches Meer (SO 50/29).....	69
4 Diskussion	73
4.1 Isolierung und Charakterisierung linearer Tetrapyrrole	73
UV/VIS-Spektroskopie.....	73
Massenspektrometrie	74
Massenspektrum	75
4.2 Sedimentproben	78
4.2.1 Wattenmeerproben	78
4.2.1.1 Das Wattenmeer	78
4.2.1.2 Dornumer Nacken (Dor).....	78
4.2.1.3 Cäciliengroden (CG)	81
4.2.1.4 Wangerooge (FSW).....	84
4.2.1.5 Janssand (99-126).....	87
4.2.2 Skagerrakproben.....	90
4.2.2.1 Der Skagerrak.....	90
4.2.2.2 Skagerrak (S3-NC8)	91
4.2.2.3 Skagerrak (S3-NC51)	93
4.2.3 Schwarzes Meer (BC21).....	94
4.2.4 Marmarameer (MSK)	100

4.2.5 Südchinesisches Meer (SO 50/29).....	102
4.3 Kombination analytischer Parameter	105
4.3.1 Vorbemerkungen	105
4.3.2 TOC- und TN-Gehalte.....	105
4.3.3 Chlorophyll und TOC.....	106
4.3.4 Tetrapyrrole und TOC	107
4.3.5 Chlorophyll und Phaeopigmente	109
4.3.6 Chlorophyll und lineare Tetrapyrrole.....	111
4.3.7 Phaeopigmente und Tetrapyrrole	112
4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Sedimentproben.....	114
5 Zusammenfassung.....	116
6 Literatur.....	118
7 Strukturanhang.....	131
8 Tabellenanhang.....	144

Abb.1.1:	Strukturen von Phycocyanobilin und Chlorophyll a als Beispiele für lineare und cyclische Tetrapyrrole	1
Abb.1.2:	Absorptionsspektren der Chlorophylle, Carotinoide und Phycobiline	4
Abb.1.3:	Schema für mögliche Reaktionen am intakten Chlorophyllmakrocyclus.	8
Abb.1.4:	Sequentielle Reaktionen von Enzymen beim Abbau von Chlorophyll a zu linearen Tetrapyrrolen.....	14
Abb.1.5:	Strukturen der RCC, pFCC und NCC	16
Abb.2.1:	Schematische Darstellung der Probenaufarbeitung	21
Abb.2.2:	Regionen der Probennahme.....	22
Abb.2.3A:	Probennahmestellen im Wattenmeer	23
Abb.2.3B:	Probennahmeorte im Skagerrak.....	23
Abb.2.3C:	Probennahmestellen im Schwarzen Meer und Marmarameer	24
Abb.2.3D:	Probennahmestelle im Südchinesischem Meer	24
Abb.2.4:	Chromatogramm der Sedimentprobe aus dem anoxischen Bereich des Dornumer Nackens	34
Abb.3.1:	Chromatogramm und Absorptionsspektrum von Phycobilin	41
Abb.3.2:	Chromatogramm von Tetrapyrrolen aus einer Sedimentprobe aus dem anoxischen Bereich des Dornumer Nackens	44
Abb.3.3:	Spektrum eines linearen Tetrapyrrols.....	45
Abb.3.4:	HPLC-Chromatogramm und Massenspektrum eines linearen Tetrapyrrols	46
Abb.3.5:	Chlorophyll-, Phaeophytin- und Phaeophorbidkonzentrationen der Proben vom Dornumer Nacken	49
Abb.3.6:	Tetrapyrrolkonzentrationen in den Proben vom Dornumer Nacken	49
Abb.3.7:	Beschreibung des Sedimentkerns aus Cäciliengroden	50
Abb.3.8:	TOC-Gehalte, TN-Gehalte und TOC/TN-Verhältnisse in den Proben aus Cäciliengroden	51
Abb.3.9:	Chlorophyll-, Phyeophytin- und Phaeophorbidkonzentrationen in den Proben aus Cäciliengroden	52
Abb.3.10:	Tetrapyrrolkonzentrationen der Proben aus Cäciliengroden	52
Abb.3.11:	Kernbeschreibung des Kerns FSW	53
Abb.3.12:	TOC-Gehalte, TN-Gehalte und TOC/TN-Verhältnisse in den Wangerooger Proben	54

Abb.3.13: Chlorophyll-, Phaeophytin- und Phaeophorbidkonzentrationen in den Wangerooger Proben	55
Abb.3.14: Tetrapyrrolkonzentrationen in den Wangerooger Proben	55
Abb.3.15: Kernbeschreibung des Kerns vom Janssand.....	56
Abb.3.16: TOC-Gehalte, TN-Gehalte und TOC/TN-Verhältnisse der Proben vom Janssand.....	57
Abb.3.17: Chlorophyll-, Phaeophytin- und Phaeophorbidkonzentrationen in den Proben vom Janssand	58
Abb.3.18: Tetrapyrrolkonzentrationen in den Proben vom Janssand.....	59
Abb.3.19: TOC-Gehalte, TN-Gehalte und TOC/TN-Verhältnisse der Proben aus dem Skagerrak-Kern NC8	60
Abb.3.20: Tetrapyrrolkonzentrationen in den Proben aus dem Skagerrak-Kern NC8..	61
Abb.3.21: TOC-Gehalte, TN-Gehalte und TOC/TN-Verhältnisse in den Proben aus dem Skagerrak-Kern NC51	62
Abb.3.22: Tetrapyrrolkonzentrationen in den Proben aus dem Skagerrak-Kern NC51.....	63
Abb.3.23: Schematische Darstellung und Fotografie des Kerns	64
Abb.3.24: TOC-Gehalte, TN-Gehalte und TOC/TN-Verhältnisse in den Proben aus dem Schwarzen Meer	65
Abb.3.25: Tetrapyrrolkonzentrationen in den Proben aus dem Schwarzen Meer.....	66
Abb.3.26: TOC-Gehalte, TN-Gehalte und TOC/TN-Verhältnisse der Proben aus dem Marmarameer.....	67
Abb.3.27: Tetrapyrrolkonzentrationen in den Proben aus dem Marmarameer	69
Abb.3.28: Kernbeschreibung des Kerns aus dem Südchinesischem Meer.....	70
Abb.3.29: TOC-Gehalte, TN-Gehalte und TOC/TN-Verhältnisse der Proben aus dem Südchinesischem Meer	71
Abb.3.30: Tetrapyrrolkonzentrationen der Proben aus dem Südchinesischem Meer.....	72
Abb.4.1: Struktur eines 19-Formyl-oxobilans	74
Abb.4.2: Strukturvorschlag für die nachgewiesenen Tetrapyrrole.....	77
Abb.4.3: Pigmentkonzentrationen bezogen auf den TOC-Gehalt.....	83
Abb.4.4: Tetrapyrrolkonzentrationen bezogen auf den TOC-Gehalt	84
Abb.4.5: Pigmentkonzentrationen bezogen auf den TOC-Gehalt.....	86
Abb.4.6: Tetrapyrrolkonzentration bezogen auf den TOC-Gehalt.....	87
Abb.4.7: Pigmentkonzentrationen bezogen auf den TOC-Gehalt.....	89

Abb.4.8:	Tetrapyrrolkonzentrationen bezogen auf den TOC-Gehalt	90
Abb.4.9:	Tetrapyrrolkonzentrationen normiert auf den TOC-Gehalt.....	92
Abb.4.10:	Tetrapyrrolkonzentrationen bezogen auf den TOC-Gehalt	94
Abb.4.11:	Gehalte an Calciumcarbonat, Pyrit und Gesamtphosphat	97
Abb.4.12:	Tetrapyrrolkonzentrationen bezogen auf den TOC-Gehalt	99
Abb.4.13:	Tetrapyrrolkonzentrationen auf den TOC-Gehalt normiert.....	101
Abb.4.14:	Tetrapyrrolkonzentrationen bezogen auf den TOC-Gehalt	103
Abb.4.15:	Korrelation der TOC- und TN-Gehalte	106
Abb.4.16:	Korrelation der TOC- und Chlorophyllkonzentrationen	107
Abb.4.17:	Korrelation der TOC- und Tetrapyrrolkonzentrationen	108
Abb.4.18:	Korrelation der Chlorophyll- und Phaeopigmentgehalte.....	109
Abb.4.19:	Korrelation der Chlorophyll- und Phaeophorbidkonzentrationen	110
Abb.4.20:	Korrelation der Chlorophyll- und Phaeophytinhalte	111
Abb.4.21:	Korrelation der Chlorophyll- und Tetrapyrrolkonzentration.....	112
Abb.4.22:	Korrelation der Phaeopigment- und Tetrapyrrolgehalte.....	113
Abb.7.1:	Struktur des Chlorophylls und der cyclischen Abbauprodukte	131
Abb.7.2:	Struktur des RCC (red chlorophyll catabolite)	132
Abb.7.3:	Struktur des pFCC (primary fluorescent chlorophyll catabolite)	132
Abb.7.4:	Strukturen verschiedener NCC (nonfluorescent chlorophyll catabolite) ...	133
Abb.7.5:	Aplysiavinolin aus marinen Nacktschnecken (<i>Aplysiidae</i> spp.).....	134
Abb.7.6:	Bilirubin und Biliverdin IX α	134
Abb.7.7:	Struktur von Phycocyanobilin	135
Abb.7.8:	Struktur von Phycoerythrobilin	135
Abb.7.9:	Struktur des Phytochroms.....	136
Abb.7.10:	Strukturen der linearen Tetrapyrrole aus Krill und einer Dinoflagellate....	137
Abb.7.11:	Strukturformel des Hämoglobins.....	138
Abb.7.12:	Struktur des Vitamin B ₁₂	139
Abb.7.13:	Struktur des Deoxophylloerythroetion (DPEP) porphyrin	140
Abb.7.14:	Struktur metallierter DPEP-Porphyrine	140
Abb.7.15:	Struktur der Sterol- und Carotinolchlorinester	141
Abb.7.16:	Struktur von Chlorophyllon a.....	141
Abb.7.17:	Struktur von Purpurin-18.....	142
Abb.7.18:	Struktur von Carotin	142
Abb.7.19:	Strukturen der Fragmente des Massenspektrums	143

Tab.2.1:	Daten der Probennahme.....	25
Tab.2.2:	Zusammensetzung des Nährmediums für <i>Microcoleus chthonoplastes</i>	30
Tab.2.3:	Zusammensetzung der Spurenelementlösung	30
Tab.2.4:	Lösungsmittelgradient für die Chlorophyllbestimmung.....	33
Tab.3.1:	Vergleich der Tetrapyrrolkonzentrationen in frischen und getrockneten Proben.....	47
Tab.4.1:	Massen aus dem Massenspektrum und vermutlich abgespaltete Fragmente.....	77
Tab.8.1:	Proben Dornumer Nacken	144
Tab.8.2:	Proben Cäciliengroden	144
Tab.8.3:	Proben Wangerooge	145
Tab.8.4:	Proben Janssand.....	146
Tab.8.5:	Proben Skagerrak S3-NC 8.....	147
Tab.8.6:	Proben Skagerrak S3-NC 51.....	148
Tab.8.7:	Proben Schwarzes Meer	149
Tab.8.8:	Proben Marmarameer	150
Tab.8.9:	Proben Südchinesisches Meer (Teil 1)	151
Tab.8.10:	Proben Südchinesisches Meer (Teil 2)	152
Tab.8.11:	Chlorophyll-, Phaeophytin- und Phaeophorbidkonzentrationen der Proben vom Dornumer Nacken	153
Tab.8.12:	Chlorophyll-, Phaeophytin- und Phaeophorbidkonzentrationen der Proben aus Cäciliengroden	153
Tab.8.13:	Chlorophyll-, Phaeophytin- und Phaeophorbidkonzentrationen der Wangerooger Proben	153
Tab.8.14:	Chlorophyll-, Phaeophytin- und Phaeophorbidkonzentrationen der Proben vom Janssand	154

Liste der verwendeten Abkürzungen

Chlorophyllabbauprodukte

DPEP-Porphyrine	Deoxyphylloerythroetioporphyrin
FC	fluoreszierende Kataboliten
FCC	fluorescent chlorophyll catabolites (fluoreszierende Chlorophyllkataboliten)
NCC	nonfluorescent chlorophyll catabolites (nicht fluoreszierende Chlorophyllkataboliten)
pFCC	primary fluorescent chlorophyll catabolites (primäre fluoreszierende Chlorophyllkataboliten)
RCC	red chlorophyll catabolites (rote Chlorophyllkataboliten)

Probenbezeichnungen

AnOx	anoxische Probe
BC 21	Schwarzes Meer
CG	Cäciliengroden
Dor	Dornumer Nacken
FSW	Wangerooge
MSK-D	Marmarameer
Ox	oxische Probe
S3-NC 8	Skagerrak
S3-NC 51	Skagerrak
SO 50/29	Südchinesisches Meer
99-126	Janssand

Analytik und Ergebnisse

ASN	artificial seawater medium with nitrogen (stickstoffhaltiges künstliches Seewasser-Medium)
C18-Säule	Octadecyl-Umkehrphase
EDTA	Ethylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure
FE	Flächeneinheiten
FE/g	Flächeneinheiten pro Gramm
HPLC	High-performance liquid chromatography (Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie)

Abkürzungsverzeichnis

i.D.	Innendurchmesser
n.n.	nicht nachweisbar
ODS-Säule	Octadecylsilyl-Umkehrphase
RP-HPLC	Reversed-Phase-HPLC (Umkehrphasen-HPLC)
TG	Trockengewicht
THF	Tetrahydrofuran
TN	total nitrogen (Stickstoffgehalt)
TOC	total organic carbon (organischer Kohlenstoffgehalt)
TOC/TN	Verhältnis des organischen Kohlenstoffgehalts zum Stickstoffgehalt
SD	Standardabweichung

1 Einleitung

1.1 Tetrapyrrole

Tetrapyrrole sind ein wesentlicher Bestandteil des Energiestoffwechsels auf der Erde. Sie werden von allen lebenden Organismen, mit Ausnahme einiger anaerober Bakterien, gebildet und sind für die Existenz dieser Organismen essentiell (AVISSAR & MOBERG, 1995; BATTERSBY, 1985).

Das Grundgerüst der Tetrapyrrole besteht aus vier Pyrrolringen, die entweder linear oder zu einem Makrocyclus verknüpft sind (Abb.1.1).

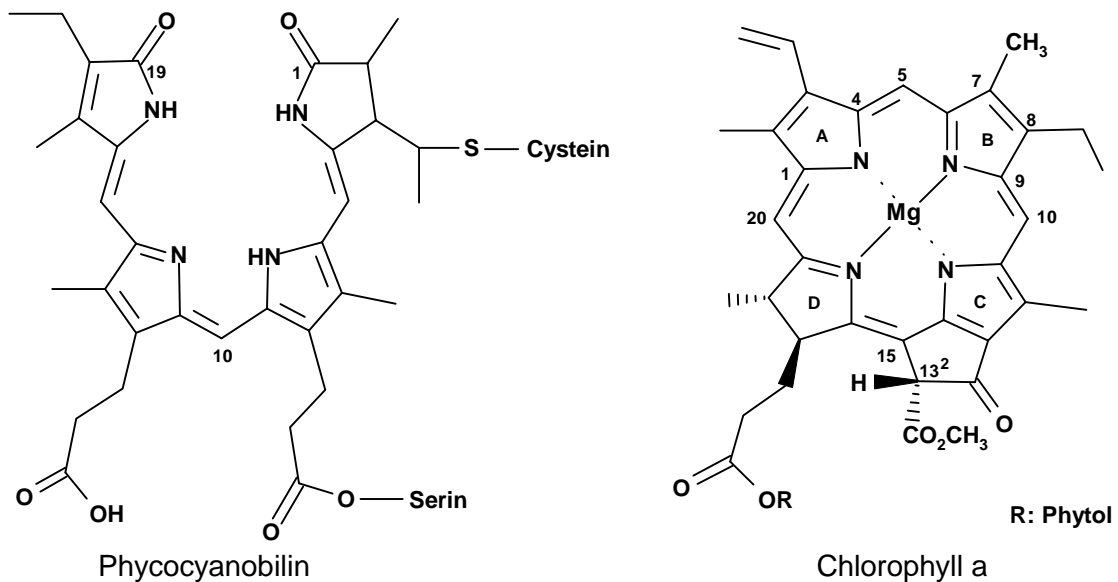


Abb.1.1: Strukturen von Phycocyanobilin und Chlorophyll a als Beispiele für lineare und cyclische Tetrapyrrole

Lineare metallfreie Tetrapyrrole haben in Organismen verschiedene Funktionen. Sie stellen sowohl Abbauprodukte des Stoffwechsels wie auch Funktionsträger mit vielfältigen Aufgaben dar.

In Säugetieren sind sie Abbauprodukte des Hämoglobins und werden mit der Galle als Gallenfarbstoffe, wie beispielsweise Bilirubin und Biliverdin (s. Strukturanhang Abb.7.6), ausgeschieden. Im Tierreich spielen sie außerdem eine Rolle bei der Färbung von Insekten, wie das Biliverdin IX α bei Schmetterlingen, oder sie dienen zum Schutz,

wie bei marinen Nacktschnecken der Ordnung Anaspidea (*Aplysiidae* spp.), die den Farbstoff Aplysiaviolin (Abb.7.5) bei Gefahr ausstoßen (RÜDIGER, 1970 a, b).

In Pflanzen sind die linearen Tetrapyrrole in den Phycobiliproteinen kovalent an Proteine gebunden und fungieren als Photosynthesepigmente (Phycoerythrin, Phycocyanin) (Abb.7.7 u. 7.8) und Photorezeptoren (Phytochrom) (Abb.7.9).

Cyclische Tetrapyrrole sind auch bei höheren Tieren und dem Menschen weitverbreitet. Die Struktur der cyclischen Tetrapyrrole leitet sich vom Porphyrin ab. Die Porphyrine besitzen ein konjugiertes π -Elektronensystem mit aromatischem Charakter (BONNETT et al., 1969) und sind in der Lage, sichtbares Licht aus dem Sonnenspektrum selektiv zu absorbieren. Die verschiedenen natürlichen cyclischen Tetrapyrrole unterscheiden sich durch die komplexierten Metallatome beziehungsweise durch das Substitutionsmuster in den Seitenketten. Aus diesen Unterschieden resultieren die diversen Funktionen der cyclischen Tetrapyrrole, zum Beispiel in Molekülen wie Cytochrom, Hämoglobin, Vitamin B₁₂ und Chlorophyll (Abb.7.1, 7.11 u. 7.12), der am weitesten verbreiteten cyclischen Verbindung.

1.2 Photosynthese

Die Photosynthese ist einer der fundamentalen Lebensprozesse auf der Erde. Die Strahlungsenergie des sichtbaren Lichtes wird dabei photochemisch genutzt, um aus den einfachen anorganischen Verbindungen Kohlendioxid und Wasser energetisch hochwertige, organische Verbindungen, die Kohlenhydrate, zu synthetisieren. Die Gesamtreaktion der Photosynthese läßt sich vereinfacht durch folgende Gleichung beschreiben:



Photosynthetisch hergestellte Kohlenhydrate sind sowohl Energiequelle für phototrophe Lebewesen als auch für solche Organismen, die nicht selbst Photosynthese betreiben, sich aber direkt oder indirekt von photosynthetischen Lebewesen ernähren. Auch die moderne Industrie beruht letztendlich auf photosynthetisch gewonnener Energie, da Kohle, Öl und Gas Überreste einer früheren Flora und Fauna sind. Schätzungen zufolge

werden jährlich 10^{11} Tonnen Kohlenstoff photosynthetisch fixiert. Dies entspricht einer gespeicherten Energie von etwa $1,3 \times 10^{18}$ kJ (LAWLOR, 1990). Darüber hinaus wird durch die Photosynthese seit 3500 Millionen Jahren Sauerstoff freigesetzt (KILLOPS & KILLOPS, 1993), der heutzutage konstanter Bestandteil der Atmosphäre ist. Erst durch die Entstehung der Atmosphäre in ihrer heutigen Zusammensetzung konnte es zur Entwicklung komplexer Organismen bis hin zum Menschen kommen, die ihren Stoffwechsel durch aerobe Atmung aufrechterhalten. Der Sauerstoff und damit auch die Photosynthese bilden somit die Grundlage des tierischen und menschlichen Lebens.

Die Bedeutung der Chlorophylle liegt in ihrer Funktion als Reaktionszentren in der Photosynthese. Der wichtigste Photorezeptor der Photosynthese ist dabei das Chlorophyll a. Außerdem fungieren Chlorophylle als Lichtsammelpigmente in höheren Pflanzen und Algen und als Core-Antennen-Pigmente in Organismen mit oxygener Photosynthese.

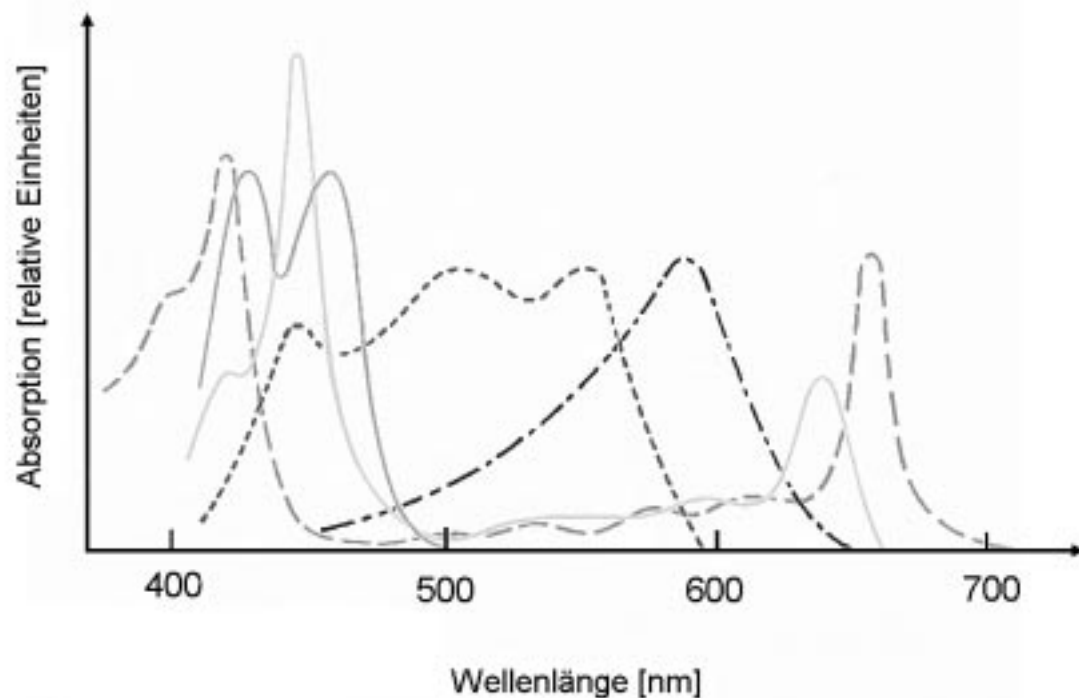
Die meisten photosynthetischen Organismen besitzen neben den Chlorophyllen noch weitere lichtabsorbierende Moleküle. Diese dienen als akzessorische Pigmente dem Energietransfer und erweitern auf Grund ihrer Absorptionseigenschaften die photosynthetische Lichtausnutzung. Bei den zusätzlichen Pigmenten handelt es sich zum einen um Carotinoide, zum anderen um Phycobiliproteine. Die Carotinoide sind gelb bis rot gefärbte Tetraterpenverbindungen. Sie besitzen mehrere Absorptionsmaxima im Wellenlängenbereich von 380 bis 550 nm, absorbieren also vor allem die blauen und violetten Anteile des sichtbaren Lichts (SCHLEE & KLEBER, 1991). Neben der akzessorischen Funktion schützen Carotinoide die Chlorophylle vor photooxidativer Zerstörung.

Einige aquatische Organismen haben ihre Pigmentzusammensetzung im Laufe der Evolution an die Lichtverhältnisse im Wasser adaptiert. Da Licht außerhalb des Wellenlängenbereichs von 450 bis 550 nm durch eine Wasserschicht von mehr als 10 m nahezu vollständig absorbiert wird (VOET & VOET, 1994), besitzen diese Organismen zusätzlich noch eine weitere Art von akzessorischen Pigmenten.

Rotalgen und Cyanobakterien weisen eine starke Absorptionsbande im Bereich von 540 bis 620 nm auf. Diese Absorption beruht auf dem Vorhandensein spezieller Pigmente, der Phycobiliproteine, deren prosthetische Gruppen die Phycobiline sind. Bei den Phycobilinen handelt es sich um metallfreie, lineare Tetrapyrrole (BEALE, 1994), die kovalent durch eine Thioetherbindung an ein Apoprotein gebunden sind. Es kommen

zwei verschiedene Phycobiline vor, das rote Phycoerythrobilin und das blaue Phycocyanobilin. Deren unterschiedliche Farberscheinung ist auf eine differierende Anzahl von konjugierten Doppelbindungen zurückzuführen. Phycoerythrine absorbieren zwischen 498 und 567 nm, die Phycocyanine zwischen 555 und 618 nm.

Die Absorptionsmaxima aller photosynthetisch aktiven Pigmente ergänzen sich, so daß sie zusammen den größten Teil des sichtbaren Lichts im solaren Spektrum absorbieren können (Abb.1.2).



Chlorophyll a (- - -), Chlorophyll b (—), α -Carotin (· · ·), Phycocyanin (- · - · -), Phycoerythrin (- - -)

Abb.1.2: Absorptionsspektren der Chlorophylle, Carotinoide und Phycobiline

Die Photosynthese stellt also einen komplexen Vorgang dar, bei dem mehrere strukturell unterschiedliche Pigmente beteiligt sind, wobei dem Chlorophyll die größte Bedeutung zukommt.

1.3 Historische Aspekte

Chlorophyll wurde auf Grund seiner Bedeutung schon früh untersucht. Der Name Chlorophyll, für die grünen Pigmente der Blätter, wurde schon 1818 von Pierre Joseph Pelletier und Joseph Bienaimé Caventou geprägt. Er stammt aus dem Griechischen und setzt sich aus $\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\varsigma$ □ chloros, grün und $\phi\acute{\upsilon}\lambda\lambda\omicron\nu$ □ phyllon, Blatt zusammen

Willstätter¹ isolierte zum ersten Mal reines Chlorophyll und gab im Jahre 1911 die Summenformel mit $C_{55}H_{72}MgN_4O_6$ an. Ein Jahr später zeigte er, daß das isolierte Chlorophyll eine Mischung zweier Substanzen war: dem blaugrünen Chlorophyll a und dem, in geringen Mengen als Begleiter auftretenden, gelbgrünen Chlorophyll b und korrigierte daraufhin die Summenformeln zu $C_{55}H_{72}MgN_4O_5$ und $C_{55}H_{70}MgN_4O_6$ (WILLSTÄTTER & STOLL, 1913). Als Ergebnis weiterer Untersuchungen konnte FISCHER² (1931) die Struktur des Chlorophylls als ein Tetrapyrrol mit Porphyrin-Ringstruktur und Magnesium als Zentralatom aufklären. Die Richtigkeit der Struktur des Chlorophyll a wurde durch die Totalsynthese von WOODWARD³ im Jahr 1960 bestätigt. Die korrekte absolute Konfiguration an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen C-17 und C-18 (Abb.1.1) wurde von FLEMMING (1967) und BROCKMANN (1968) gesichert. Auch der Biosyntheseweg des Chlorophylls ist fast vollständig aufgeklärt (s. BATTERSBY & FROBEL, 1982; RÜDIGER, 1993).

Im Gegensatz zur Chlorophyllbiosynthese war der molekulare Mechanismus des Chlorophyllabbaus im Pflanzenreich lange Zeit unbekannt und nur auf Vermutungen gegründet. Das Chlorophyll verschwindet scheinbar spurlos aus der Natur. Schätzungen zufolge werden weltweit pro Jahr etwa 10^9 t Chlorophyll katabolisiert, davon $\frac{3}{4}$ im aquatischen Milieu (HENDRY et al., 1987).

Seit längerem sind verschiedene Derivate des Chlorophyll a, die sowohl in seneszenten Pflanzen als auch in Sedimenten nachgewiesen wurden, bekannt. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Moleküle wie Chlorophyllid, Phaeophytin, Phaeophorbid und Pyropheophorbid (Abb.7.1), die alle einen intakten Porphyrinring besitzen (s. Abschnitt 1.4). Diese Katabolite und die dabei ablaufenden Abbauschritte wurden in zahlreichen Arbeiten beschrieben (BARLOW et al., 1988; NAYLOR & KEELY, 1998; PENRY & FROST, 1991; RÜDIGER & SCHOCH, 1989; ZIEGLER et al., 1988). Es wurde jedoch nur der Abbau des Chlorophyll gemessen bzw. die primären

¹ Nobelpreis 1915: „in Anerkennung seiner Forschung auf dem Gebiet der Pflanzenpigmente, insbesondere für seine Arbeiten über Chlorophyll“

² Nobelpreis 1930: Konstitution des Hämins und des Chlorophylls (besonders die Synthese des Hämins)

³ Nobelpreis 1965: „für die Strukturaufklärung und die Synthese von Naturstoffen“

Abbauprodukte detektiert, ohne daß nach weiterführenden Abbauwegen und weiteren Abbauprodukten gesucht wurde. Lange Zeit waren die Produkte, die beim Abbau des Porphyrinteils entstehen, unbekannt.

Erst Ende der 80er Jahre konnten in seneszenten Pflanzen farblose Metaboliten des Chlorophyllabbaus nachgewiesen werden. Die erste eindeutige Identifizierung eines Chlorophyll a-Kataboliten gelang 1991 (ENGEL et al., 1991; KRÄUTLER et al., 1991). Weitere Kataboliten folgten kurze Zeit später. Durch verschiedene Methoden der Strukturaufklärung wurden diese als lineare Tetrapyrrole identifiziert.

Das geringe Wissen über den Chlorophyllabbau ist um so erstaunlicher, da es sich um eines der eindrucksvollsten Naturphänomene handelt, das jedes Jahr im Herbst beobachtet werden kann. Sichtbare Merkmale sind die Blattfärbung oder die Gelb- und Rotfärbung bei Früchten. Diese Farben werden zwar nicht durch das Chlorophyll oder seine Derivate hervorgerufen, vielmehr treten Carotinoide und ihre typischen Farben nach dem Abbau des Chlorophylls in den Vordergrund.

Chlorophyll wird aber nicht nur während des Herbstes abgebaut, wenngleich dies der auffälligste Prozeß ist. Die Gründe für den Chlorophyllabbau sind wesentlich komplexer:

- In gesunden Pflanzen wird Chlorophyll ständig synthetisiert und wieder abgebaut. Neben saisonalen Schwankungen in immergrünen, mehrjährigen Arten, wird dieser Prozeß durch externe Faktoren wie Lichtquantität und -qualität beeinflusst.
- Physikalische Einflüsse natürlichen und anthropogenen Ursprungs führen ebenso zum Abbau von Chlorophyll. Zu den natürlichen Einflüssen gehören extreme Temperaturen oder Lichtintensitäten. Zu den anthropogenen Einflüssen gehören Belastungen, die von der Umweltverschmutzung durch den Menschen herrühren, wie Schwefeldioxid, Ozon und Stickoxide.
- Nährstoffmangel, insbesondere ein Mangel an Spurenelementen, kann ebenfalls zum Chlorophyllabbau in Pflanzen führen (Chlorose).
- Der Abbau von Chlorophyll aufgrund der Verwertung durch andere Organismen. Dabei kommt es zur Bildung von Phaeopigmenten. Dieser Faktor spielt vor allem im marinen Milieu eine Rolle und wird als Indikator für Zooplankton-Aktivitäten genutzt.

- Enzymatischer Abbau von Chlorophyll in der Pflanze während der Seneszenz und vollständige Degradation nach dem Herabfallen der Blätter.

Der Chlorophyllabbau erfolgt somit aus den unterschiedlichsten Gründen und vermutlich existiert kein einheitlicher Abbauweg, aber es sollten ähnliche Endprodukte gebildet werden. Der Abbau ist im allgemeinen ein so langsamer Prozeß, daß modifizierte cyclische Tetrapyrrole noch längere Zeit gefunden werden können. Wenn man darüber hinaus die Mengen und die Auffälligkeit des Chlorophyllabbaus berücksichtigt, so ist es verwunderlich, daß erst seit Ende der 80er Jahre intensiver nach den Abbauwegen und Abbauprodukten geforscht wird, zumal der Chlorophyllabbau in verschiedenen Bereichen von Interesse ist, so in der Landwirtschaft und im Gartenbau, in der Lebensmittel- und Kosmetikindustrie, in der Medizin und auch im Tourismus („Indian Summer“).

1.4 Chemie des Chlorophyllabbaus

1.4.1 Allgemeines

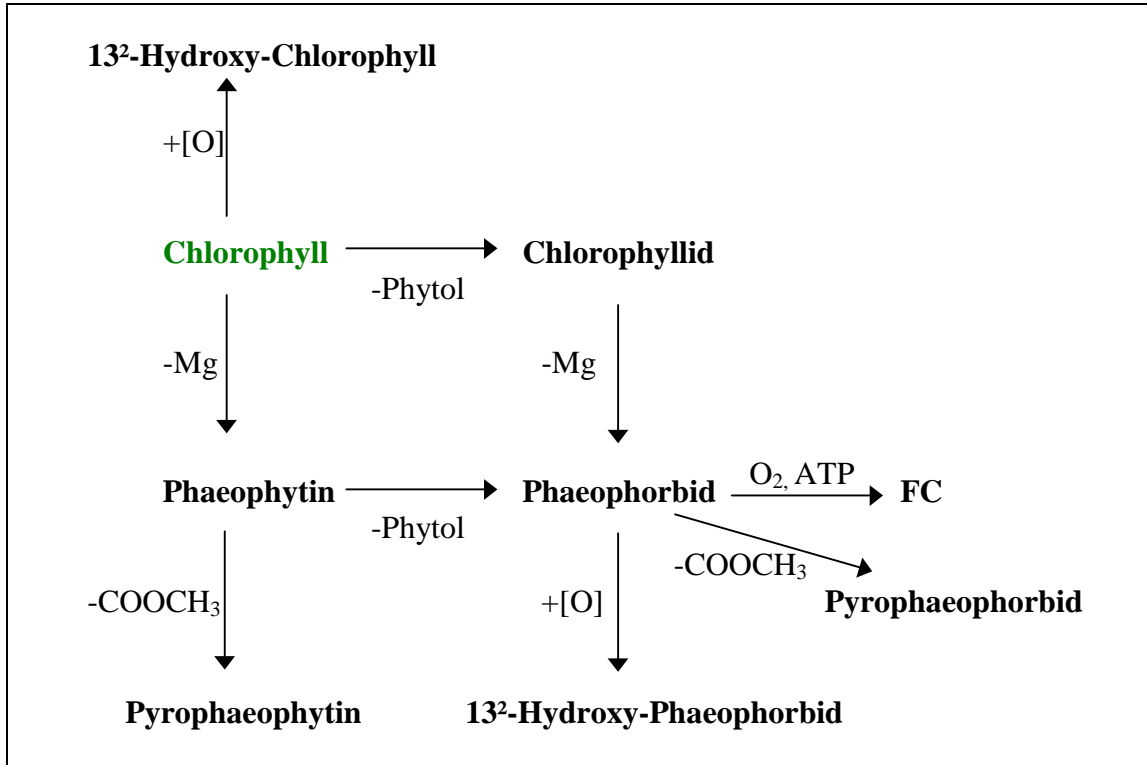
Die Abbaureaktionen des Chlorophylls werden in zwei Typen unterteilt (BROWN et al., 1991). Reaktionen des Typ I schließen den Verlust des Magnesiumzentralatoms, des Phytols sowie Modifizierungen an den Seitenketten des Chlorophyllgrundgerüsts ein. Diese Mechanismen sind seit langem bekannt und gut untersucht.

Reaktionen am Grundgerüst des Chlorophylls, wie die Spaltung des Makrorings und der Abbau zu kleineren Kohlen- und/oder Stickstoffhaltigen Fragmenten werden hingegen zu den Typ II-Reaktionen gezählt.

Von den verschiedenen möglichen Reaktionen am Makrocyclus treten während des biologischen Chlorophyllabbaus in Pflanzen nur wenige auf. Hierbei katalysieren hauptsächlich Enzyme die verschiedenen Abbauprozesse des Chlorophylls wie die Phaeophytinisierung, die Phytylester-Hydrolyse, die Decarboxymethylierung und die Allomerisation. Im Folgenden sollen die möglichen enzymatischen oder chemischen Umsetzungen des Chlorophylls kurz beschrieben werden.

1.4.2 Reaktionen des Typs I

Abbildung 1.3 gibt einen Überblick über die Reaktionen am intakten Chlorophyllmakrocyclus (Abb.1.1).



FC: fluorescent catabolite

Abb.1.3: Schema für mögliche Reaktionen am intakten Chlorophyllmakrocyclus (nach RÜDIGER & SCHOCH, 1989) (Strukturen siehe Strukturanhang Abb.7.1).

- Verlust des Magnesiums (Phaeophytinisierung)

Die Entfernung des Magnesiumzentralatoms ist die einfachste chemische Reaktion, die beim Chlorophyll möglich ist. Durch verdünnte Mineralsäuren, hohe Lichtintensitäten oder das Enzym Magnesium-Dechelatase (OWENS & FALKOWSKI, 1982; ZIEGLER et al., 1988) lässt sich das Magnesiumatom leicht aus dem Makrocyclus entfernen. Dabei kommt es zu einer Farbänderung von grün zu grün/braun. Die resultierenden Pigmente werden als Phaeophytine bezeichnet. Ihre Absorptionsspektren weisen andere Maxima als die entsprechenden Chlorophylle auf. Durch den Verlust des Magnesiums kommt es zu einer Verschiebung der Absorptionsmaxima in den kurzwelligen Bereich des Spektrums (hypsochrome Verschiebung).

Der Verlust des Magnesiums findet bei allen Chlorophyllen sowie ihren Magnesium enthaltenden Derivaten statt. Phaeophytine sind aber nicht nur ein Abbauprodukt des Chlorophylls, sondern spielen im Z-Schema der Photosynthese eine Rolle (VOET & VOET, 1994).

Ist das Substrat für die Reaktion nicht Chlorophyll, sondern Chlorophyllid, entsteht als Produkt Phaeophorbid.

- Reaktionen der Phytylester-Gruppe

Chlorophyllide sind sowohl Zwischenprodukte der Chlorophyllbiosynthese als auch des Abbaus. Die Hydrolyse der Phytylester-Gruppe durch das Enzym Chlorophyllase führt in spezifischer Reaktion ohne Modifikationen anderer Seitenketten zum Chlorophyllid. Chlorophyllase wurde zuerst von WILLSTÄTTER & STOLL (1913) entdeckt. Sie wurde in höheren Pflanzen (MAYER, 1930) und im Phytoplankton (BARRETT & JEFFREY, 1964; JEFFREY & HALLEGRAEFF, 1987) nachgewiesen.

Die Phytolgruppe kann aber nicht nur durch ein Wasserstoffatom ersetzt werden, sondern auch durch andere Moleküle. Bekannt ist, daß durch Zooplanktonaktivitäten die Phytolgruppe durch ein Carotinoid oder Sterol ersetzt werden kann. Dieses führt zur Bildung von Carotenolchlorinestern bzw. Sterylestern (GÖRICKE et al., 1999; PEARCE et al., 1998).

Chemisch kann eine Umesterung durch Aufbewahrung in Methanol oder Ethanol initiiert werden.

- Abspaltung der Methoxycarbonyl-Gruppe an C-13²

Die Abspaltung der 13²-Methoxycarbonylgruppe am isocyclischen Ring E des Phaeophorbids oder Phaeophytins führt zum Pyropheophorbid bzw. Pyropheophytin. Diese Abbauprodukte sind in photosynthetischen Organismen, z.B. *Chlorella protothecoides* (SCHOCH et al., 1984; ZIEGLER et al., 1988), in marinen Sedimenten (KEELY & MAXWELL, 1991; SUN et al., 1993 a, b) und beim „grazing“ durch Organismen (HAWKINS et al., 1986) gefunden worden.

Voraussetzung für diese Reaktionen scheint die vorherige Entfernung des Magnesiums zu sein.

- Hydroxylierung (Allomerisation)

Die Hydroxylierung von Chlorophyll mittels Chlorophyll-Oxidase führt zum 132 -Hydroxy-Chlorophyll (SCHOCH et al., 1984).

Sie findet auch nicht-enzymatisch statt, wenn Chlorophyll in Alkohol bei alkalischem pH-Wert aufbewahrt wird. Hier wird als Mechanismus eine radikalische Oxidation durch Triplett-Sauerstoff angenommen. HYNNINEN & ASSANDRI (1973) beschrieben zwei Typen der Allomerisierung. Bei der Aufbewahrung von Chlorophyll in alkalischem Methanol in Gegenwart von Sauerstoff wurden entweder 132 -Hydroxy-Chlorophyll oder Chlorophyll-Hydroxyaceton gebildet.

- Reaktionen der Vinyl-Gruppe

Die Reduzierung der Vinyl-Gruppe zu einer Ethyl-Gruppe ist in biologischen Degradationsprozessen nicht beobachtet worden. Wahrscheinlicher ist die reversible Hydratisierung der Vinyl-Gruppe zu einem Hydroxyethyl-Derivat, dieses geschieht in der Biosynthese der Bakteriochlorophylle. Auch bei der analytischen Aufarbeitung der Chlorophylle kann es dazu kommen.

- Epimerisierung an C- 132

Die Epimerisierungsrate des Chlorophylls steigt mit der Basizität des Lösungsmittels an. Intermediat bei der Konversion von Chlorophyll in sein C- 132 -Epimer ist das Enolat-Ion.

1.4.3 Reaktionen des Typs II

Ringspaltungsreaktionen können auf verschiedenen Wegen initiiert werden, z.B. photochemisch oder enzymatisch. Die hierbei entstehenden Produkte sind zum Teil nicht bekannt, man kennt hauptsächlich die Ursachen, die zur Ringspaltung führen.

- Photochemischer Abbau

Photooxidationsreaktionen finden schnell statt und geschehen normalerweise ohne Akkumulation von Intermediaten. In intakten Pflanzen verhindern Carotinoide diese Reaktion.

Der genaue Mechanismus der Photooxidation ist nicht bekannt. Es wird vermutet, daß das Chlorophyll mit einem Hydroxyl-Radikal reagiert, das durch Chlorophyll selbst in Lösung produziert wird. Voraussetzung ist das Vorhandensein von Sauerstoff oder Luft. Der Nachweis der Hydroxyl-Radikale wurde durch ESR-Messungen erbracht (BROWN et al., 1991).

- Enzymatischer Abbau

Die Ringspaltung wird durch das Enzym Phaeophorbid-a-oxygenase durchgeführt. Auch während des weiteren Abbaus sind Enzyme aktiv.

- Ringspaltung durch Organismen

Mikrozooplankton ist in der Lage, den Chlorophyllmakrocyclus zu spalten. Über den Verlauf der Reaktion sind keine Details bekannt.

Die in Abschnitt 1.4.2 aufgeführten Typ I-Reaktionen und Produkte sind in Landpflanzen, Algen sowie Sedimenten nachgewiesen worden. Da der weitere Abbau des Chlorophylls zu linearen Tetrapyrrolen im marinen Bereich noch nicht geklärt ist, soll nachfolgend der detaillierte Abbau des Chlorophylls zu linearen Tetrapyrrolen am Beispiel von höheren Pflanzen beschrieben werden.

1.5 Biologischer Abbau am Beispiel von höheren Pflanzen

1.5.1 Allgemeines

In den letzten Jahren wurden signifikante Fortschritte bei der Aufklärung des Chlorophyllabbaus in höheren Pflanzen gemacht. Ausschlaggebend war die Entdeckung der Intermediatstrukturen und die Auffindung wahrscheinlicher Endprodukte des Chlorophyllabbaus während der Seneszenz. Die ersten Berichte über die Identifizierung linearer Chlorophyllkatabolite höherer Pflanzen stammen von KRÄUTLER et al. (1991) und MÜHLECKER et al. (1993).

Die linearen Chlorophyllkataboliten sind wahrscheinlich deshalb lange Zeit unentdeckt geblieben, weil sie im Gegensatz zu anderen Zwischenprodukten (Phaeophorbid, Phaeophytin) sowie zu den strukturell verwandten Gallenfarbstoffen, den Abbauprodukten des Häm, farblos sind.

1.5.2 Mechanismus der Ringspaltung

Lange Zeit war es nicht möglich, den Porphyrinanteil des Chlorophylls mit Isotopen spezifisch zu markieren. Es fehlte somit eine wesentliche Voraussetzung für das Auffinden von Zwischen- und Endprodukten und damit auch für die Beschreibung des Abbauwegs. Die Identifizierung der Kataboliten erfolgte schließlich mit Hilfe der ^{14}C -Radiomarkierung des Chlorophylls von Gerstenkeimlingen. Die ^{14}C -Markierung des Chlorophylls über die [4- ^{14}C]-5-Aminolävulinsäure erfolgte so, daß die ^{14}C -Atome im Laufe der Chlorophyllbiosynthese des Chlorophylls ausschließlich in die Pyrrolringe gelangten (PEISKER et al., 1989). Die Chlorophylle konnten so als Vorläufer der Kataboliten identifiziert werden.

Die Struktur der ersten Chlorophyllkataboliten wurde 1991 mit Hilfe von NMR und Massenspektrometrie aufgeklärt (KRÄUTLER et al., 1991). Dadurch wurden erste Anhaltspunkte über die strukturellen Veränderungen des Chlorophylls während der Seneszenz erhalten. Aus diesen Hinweisen schloß man, daß die Spaltung nicht wie vermutet an C-20, sondern zwischen den Positionen C-4 und C-5 (Abb.1.1) stattfindet. Dieses Ergebnis widerspricht allen aus chemischen Modellreaktionen erhaltenen Informationen (BROCKMANN & BELTER, 1979; BROWN et al., 1980; ITURRASPE & GOSSAUER, 1991 a, b; KENNER et al., 1976; STRUCK et al., 1990). Eine Spaltung an der C-20-Position, der Seite der höchsten Reaktivität von Chlorophyll gegenüber

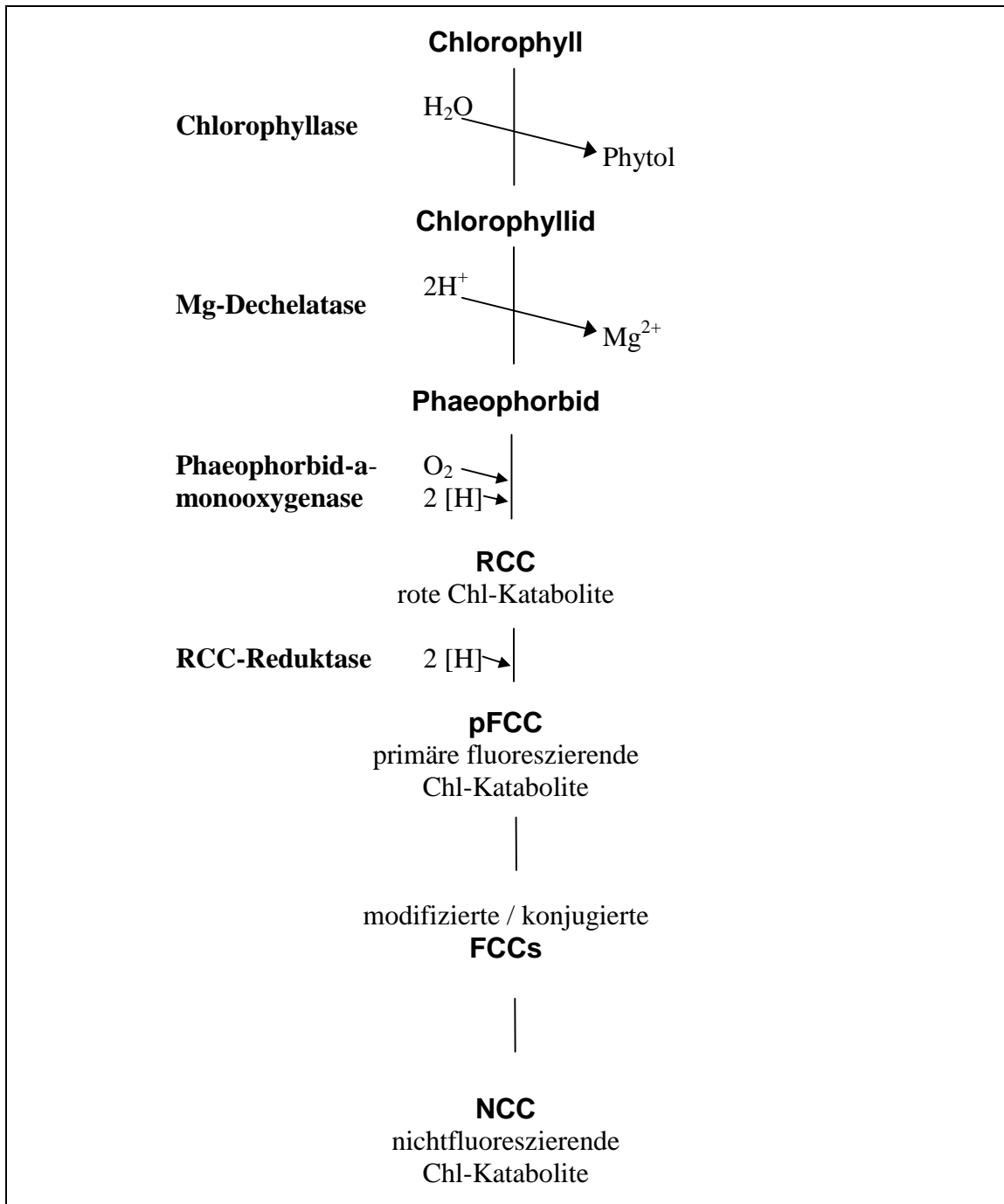
elektrophilen Reagenzien (FUHRHOP & SUBRAMANIAN, 1976; SENGE & SENGER, 1988; WOODWARD & SKARIC, 1961) wurde auch durch die strukturellen Analysen von Luciferin aus dem Dinoflagellaten *Pyrocystis lunula* und aus Krill *Euphausia pacifica* (Abb.7.10) nahegelegt. Bei diesen Substanzen handelt es sich um lineare Tetrapyrrole, die durch Ringöffnung an C-20 des Chlorophyll a abgeleitet werden können (NAKAMURA et al., 1988, 1989).

Der Abbau an der nördlichen Position C-5 erinnert an den Häm-Abbau, bei dem die Ringöffnung jedoch unter Verlust eines Kohlenstoffatoms verläuft (SCHMID & MCDONAGH, 1979). Die Spaltung des Makrocyclus beim Chlorophyll erfolgt hingegen unter Einbau von zwei Sauerstoffatomen, wobei das C-5 Kohlenstoffatom als Aldehyd-Funktion erhalten bleibt.

Inzwischen wurden aus vergilbenden Blättern verschiedener Pflanzenarten Chlorophyllkataboliten isoliert, die alle den postulierten Strukturtyp eines 1-Formyl-19-oxobilans (4,5-Seco-4,5-dioxophytoporphyrint) aufweisen (MÜHLECKER et al., 1997). Sie unterscheiden sich nur in ihren peripheren funktionellen Gruppen bzw. Doppelbindungen. Die gemeinsame Grundstruktur ist ein Hinweis auf einen mechanistisch einheitlichen Abbauweg in Pflanzen, deren Schlüsselschritt die Ringöffnung des Phaeophorbid a ist, dem letzten Produkt mit intaktem Makrocyclus während der Seneszenz.

1.5.3 Abbauweg in seneszenten Pflanzen

In seneszenten Pflanzen wird das Chlorophyll bis auf die Stufe der NCC (nonfluorescent chlorophyll catabolite) abgebaut. Abbildung 1.4 faßt die einzelnen Reaktionsschritte, die in Pflanzen beim Abbau des Chlorophylls erfolgen, zusammen.



RCC: red chlorophyll catabolite; NCC: nonfluorescent chlorophyll catabolite; pFCC: primary fluorescent chlorophyll catabolite; FCC: fluorescent chlorophyll catabolite

Abb.1.4: Sequentielle Reaktionen von Enzymen beim Abbau von Chlorophyll a zu linearen Tetrapyrrolen (KRÄUTLER & MATILE, 1999; MATILE & KRÄUTLER, 1995) (Strukturen: Abb.1.5).

Die Ringspaltung stellt die dritte Reaktion im Abbau des Chlorophyll a dar. Ihr gehen zum einen die Abspaltung der lipophilen Phytolgruppe durch das Enzym Chlorophyllase (MATILE et al., 1997), zum anderen die Entfernung des zentralen Magnesiumatoms durch das Enzym Magnesium-Dechelataase (LANGMEIER et al., 1993;

SHIOI et al., 1995) voraus. Diese Reaktionen führen zum Phaeophorbid, dem Ausgangssubstrat des weiteren Abbaus.

Der entscheidende Schritt bei der Bildung der linearen Tetrapyrrole ist die nun folgende selektive Öffnung des Phaeophorbid-Makrocyclus, die auch ist für den Verlust der Farbe des Chlorophylls verantwortlich ist.

Die Ringöffnungsreaktion scheint spezifisch für Chlorophyll a zu sein. Es wird vermutet, daß Chlorophyll b nicht direkt abgebaut werden kann, sondern zu Chlorophyll a reduziert werden muß, da nur Phaeophorbid a in Abwesenheit von molekularem Sauerstoff akkumuliert wird, während Phaeophorbid b nicht nachgewiesen werden konnte (MATILE et al., 1997; SCHEUMANN et al., 1996; VINCENTINI et al., 1995). Dementsprechend scheint der gesamte Chlorophyllabbau über Phaeophorbid a als Zwischenprodukt zu erfolgen.

Die Ringspaltung ist eine oxidative, enzymatische Spaltung, die unter Einbau molekularen Sauerstoffs erfolgt. Beim Phaeophorbid a wird sie durch das Enzym Phaeophorbid-a-monooxygenase initiiert. Die Reaktion ist sauerstoffabhängig und wird durch das gebildete Produkt gehemmt. Die Sauerstoffabhängigkeit der Reaktion wurde aus der Struktur der gefundenen Kataboliten abgeleitet. Die Strukturaufklärung zeigte, daß die linearen Tetrapyrrolmoleküle zwei Sauerstoffatome mehr enthalten als das ursprüngliche Chlorophyll-Molekül. Durch Isotopenmarkierungsexperimente mit $^{18}\text{O}_2$ konnte nachgewiesen werden, daß nur das Sauerstoffatom in der Formylgruppe aus dem molekularen Sauerstoff stammt (CURTY & ENGEL, 1996).

Die Phaeophorbid-a-monooxygenase katalysiert den entscheidenden und irreversiblen Schritt der Ringspaltung und stellt so das Schlüsselenzym im Chlorophyllabbau dar. Die Spaltung des Porphyrin-Rings durch die Phaeophorbid-a-oxygenase ist spezifisch für Phaeophorbid a. Phaeophorbid b hemmt das Enzym kompetitiv (HÖRTENSTEINER et al., 1995). Außerdem wird es durch sein Oxidationsprodukt RCC (red chlorophyll catabolite) (Abb.1.5) inhibiert und ist somit abhängig von der RCC-Reduktase, die das RCC zum pFCC (primary fluorescent chlorophyll catabolite) (Abb.1.5) reduziert (RODONI et al., 1997 a, b).

Die RCC-Reduktase ist lokalisiert im Stroma der Plastiden und benötigt reduziertes Ferredoxin als Elektronen-Donor. Somit verläuft die Makrocyclusspaltung in höheren Pflanzen in zwei enzymatischen Schritten. Die chemisch labilen pFCC werden während des Abbaus weiter modifiziert. Sie werden dann als FCC (fluorescent chlorophyll

catabolite) bezeichnet. Die FCC werden nicht akkumuliert. Sie unterliegen einer Serie von Transformationen, die nicht Teil der Spaltungsreaktion sind und zu den NCC führen. Es kommt zur Tautomerisierung des chromophoren Systems der NCC und einigen peripheren Refunktionalisierungsreaktionen. Alle diese nachfolgenden Umwandlungen führen polare Gruppen ein. In allen NCC (Abb.1.5) wird die Hydroxylierung der terminalen Position der Ethylgruppe im B-Ring gefunden (CURTY & ENGEL, 1996; ITURRASPE et al., 1995; KRÄUTLER et al., 1991; MÜHLECKER et al., 1993).

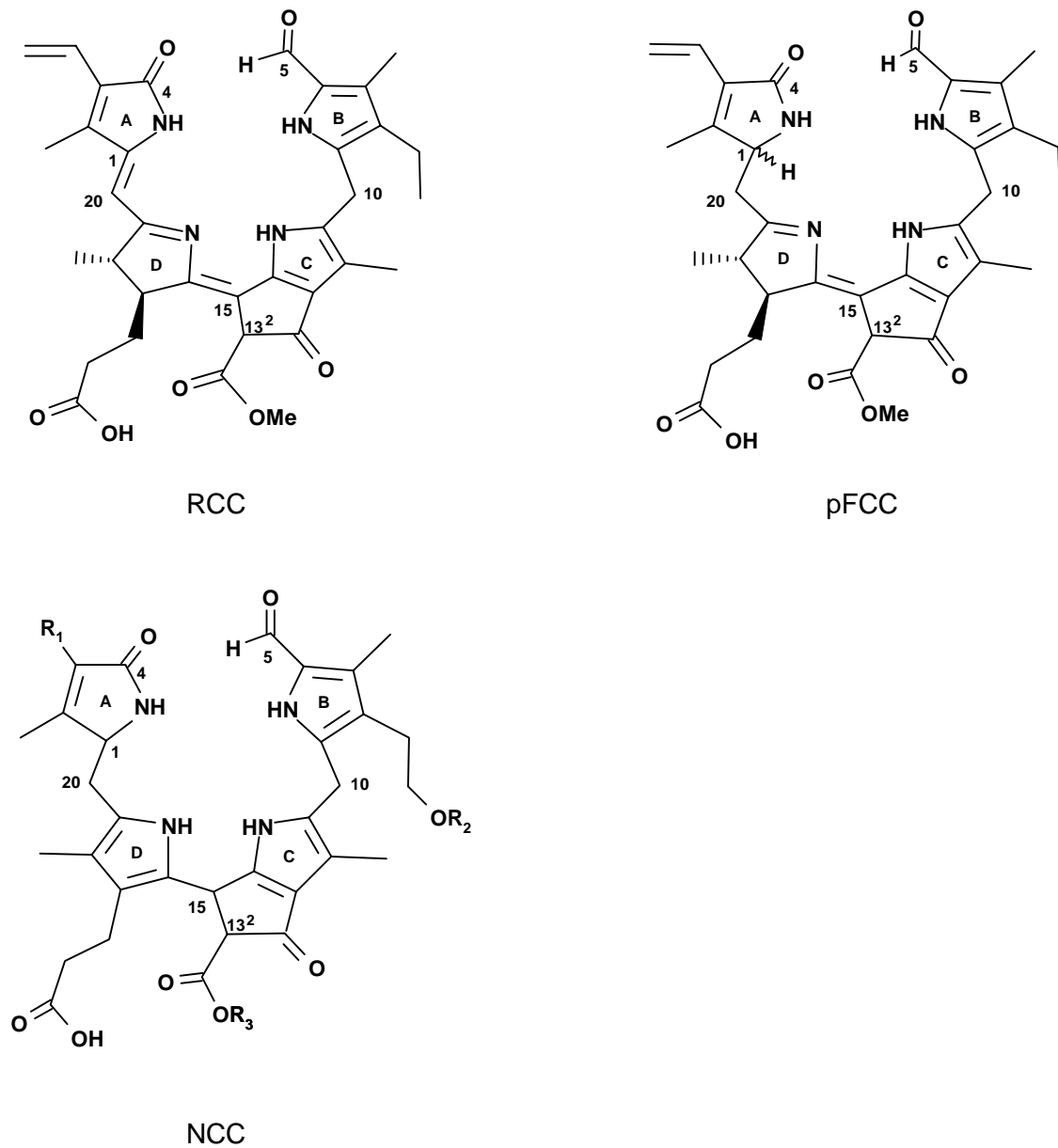


Abb.1.5: Strukturen der RCC, pFCC und NCC

Ein weiterer gemeinsamer Punkt aller *Bn*-NCC (*Brassica napus* – Raps) ist die Gegenwart einer freien β -Ketocarboxylsäuregruppe in der charakteristischen Cyclopentanon-Einheit. Im Gegensatz dazu ist in *Hv*-NCC-1 (*Hordeum vulgare* – Gerste) die Methylesterfunktion des Chlorophylls noch vorhanden. Um zur Carboxylsäuregruppe der *Bn*-NCC zu kommen, muß die korrespondierende Esterfunktion hydrolysiert werden. Dies scheint erst im Stadium der FCC oder später zu passieren.

Die komplette Dekonjugation der vier Pyrroleinheiten, die charakteristisch für die NCC ist, geschieht schließlich bei der Tautomerisierungsreaktion, die das chromophore System der FCC in das der NCC umwandelt. Dieser Schlußschritt in der Umwandlung des chromophoren Systems der Chlorophylle in das System der farblosen NCC wurde ebenfalls in chemischen Modellexperimenten nachvollzogen. Im Verlauf des natürlichen Chlorophyllabbaus finden die Reaktionen unter milderer Konditionen und möglicherweise nicht enzymatisch statt (KRÄUTLER & MATILE, 1999).

Die Bedeutung dieser und weiterer Refunktionalisierungsreaktionen ist ungeklärt. Diese Reaktionen führen zur Bildung von hydrophileren Produkten, aber nicht zur Spaltung in kleinere Fragmente. Die NCC scheinen die Endprodukte des Chlorophyllabbaus zu repräsentieren. Der Abbau in den Pflanzen scheint auf der Stufe der Tetrapyrrole zu stagnieren. Theoretisch wäre, über die Stufen Tripyrrol und Dipyrrol, ein Abbau bis zum Monopyrrol möglich.

1.5.4 Gründe für den Abbau in Pflanzen

Es stellt sich die Frage, warum Chlorophyll in Pflanzen überhaupt abgebaut wird. Grund für den Abbau in den Pflanzen ist nicht, wie vielfach vermutet, die Rückgewinnung des Magnesiums, des Phytols oder des Porphyringerüsts, sondern der Abbau des an den Ring gebundenen Apoproteins. Die Apoproteine können scheinbar nur dann abgebaut werden, wenn der Porphyrinring geöffnet worden ist. Diese Rückgewinnung der Apoproteine ist für den Stickstoffhaushalt der Pflanze von besonderer Bedeutung, da sie etwa $\frac{1}{3}$ des Gesamtanteils der Proteine in den Chloroplasten der Pflanzen ausmachen. Der Stickstoff des Porphyrins repräsentiert dagegen nur einige wenige Prozent des Gesamtstickstoffs der Pflanze.

Der Phytolrest des Moleküls scheint im Gegensatz zu den Apoproteinen nicht wiederverwertbar zu sein. Der Gesamtphytolgehalt der Blätter nimmt im Verlauf der Vergilbung nur unwesentlich ab.

Aus alternden Blättern wird ein erheblicher Teil des in Proteinen und Nucleinsäuren investierten Stickstoffs, aber auch andere Elemente wie Phosphor, Schwefel, Kalium und Magnesium zurückgewonnen. Nachdem die Blätter in der grünen Phase Quellen des photosynthetisch produzierten organischen Kohlenstoffs waren, verwandeln sie sich bei einsetzender Seneszenz in Quellen organischen Stickstoffs und versorgen die sich entwickelnden Fruchstände mit Nährstoffen (MATILE, 1987).

1.6 Marine Systeme

Die bis jetzt nachgewiesenen linearen Chlorophyllkataboliten wurden ausschließlich in höheren Pflanzen sowie in der Mikroalge *C. protothecoides* gefunden. Es stellt sich also die Frage, wie es sich mit dem Chlorophyllabbau im marinen Bereich verhält. Bei einer geschätzten Jahresproduktion von weltweit 10^9 Tonnen Chlorophyll im Jahr werden $\frac{3}{4}$ in wässrigem Milieu (Meer, Seen und Flüsse) gebildet (HENDRY et al., 1987). Es müßten sich somit auch in den Sedimenten größere Mengen an Chlorophyll und seinen Abbauprodukten finden lassen. Die Stoffe werden aber nur in geringen Mengen, vorwiegend in Oberflächensedimenten, gefunden. Noch unbeantwortet ist die Frage, was mit dem Chlorophyll und seinen cyclischen Abbauprodukten im marinen System geschieht. Da sich die Chlorophylle in tieferen Sedimentschichten nicht mehr nachweisen lassen, ist zu vermuten, daß es auch im Sediment zu einem weiterführenden Abbau der Chlorophylle kommt. Dabei ist noch zu klären, wie und zu welchen Produkten die Chlorophylle abgebaut werden.

Die Reaktionen des Typs I und die daraus resultierenden Produkte Chlorophyllid, Phaeophytin und Phaeophorbid sind im marinen Bereich inzwischen gut charakterisiert worden (z.B. JEFFREY et al., 1997; MANTOURA & LLEWELLYN, 1983; SCHEER, 1991), da das Chlorophyll und seine Derivate die Basis für Studien über marine Produktivität bilden. Bekannt sind außerdem Pyropheophorbide und Pyropheophytin und deren Ester, sowie die späten Diageneseprodukte des Chlorophylls, die DPEP-Porphyrine (Deoxyphyloerythroetioporphyrin) und die Etioporphyrine (Abb.7.13 u. 7.14), über die schon TREIBS 1936 berichtete.

In neuerer Zeit wurden weitere cyclische Abbauprodukte gefunden. So wurde über Chlorine, die mit einem Carotinoid bzw. Sterol verestert sind (GÖRICKE et al., 1999; KING & REPETA, 1994; PEARCE et al., 1998) (Abb.7.15), ebenso berichtet wie über Chlorophyllone (Abb.7.16) und ihre Ester, die zu den späteren Abbauprodukten gezählt werden (GÖRICKE et al., 2000; HARRIS et al., 1995) sowie über Purpurine (Abb.7.17) und ihre Ester (NAYLOR & KEELY, 1998). Alle diese Verbindungen besitzen jedoch noch einen intakten Makrocyclus, so daß sie den Typ I-Reaktionen zugeordnet werden können.

Reaktionen, die dem Typ II, also der Spaltung des Makrocyclus, zugeordnet werden können, wurden bisher nicht eindeutig nachgewiesen. Es gibt nur Hinweise darauf, daß auch beim Abbau von Chlorophyll durch marine Organismen der Makrocyclus gespalten werden kann. In mehreren Arbeiten wurde der Abbau des Chlorophylls durch Zooplankton untersucht, hier wurde aber immer nur das Verschwinden des Chlorophylls beobachtet. Die bekannten Abbauprodukte wie Chlorophyllid, Phaeophytin und Phaeophorbid traten aber nicht oder nicht in den zu erwartenden Mengen auf. BARLOW et al. (1988) berichteten darüber, daß beim Abbau von Chlorophyll durch Protozoa und Copepoden kaum Phaeophytin und Phaeophorbide auftraten. Sie schlossen daher auf farblose Abbauprodukte. PENRY & FORST (1991) berichten ebenfalls darüber, daß Copepoden Chlorophyll zu farblosen Molekülen abbauen. CONOVER et al. (1986) beschrieben Gleiches für den Abbau durch Zooplankton. Es wurden allerdings in keiner Arbeit versucht, die Struktur der farblosen Abbauprodukte aufzuklären. Die Aussage „farblose Abbauprodukte“ wurde allein aufgrund der Tatsache, daß keine farbigen Produkte beobachtet werden konnten, getroffen. Eine Ausnahme stellt die Arbeit von GÖRICKE et al. (2000) da. Hier wurden verschiedene farblose Abbauprodukte angeführt, die aber noch einen intakten Makrocylus hatten. Die Entstehung dieser Abbauprodukte wurde auf die Aktivität von Zooplankton zurückgeführt.

Inwieweit Zooplankton auch in der Lage ist den Makrocyclus zu spalten, ist bisher nicht geklärt.

In marinen Sedimenten geschieht der weitere Abbau von Chlorophyllderivaten zu farblosen Kataboliten wahrscheinlich hauptsächlich durch Photooxidation und Mikroorganismen wie Bakterien.

1.7 Ziel der Arbeit

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es zu untersuchen, ob sich lineare Tetrapyrrole, wie sie als Abbauprodukte in Pflanzen beschrieben sind, auch in marinen Sedimenten finden lassen.

Dazu wurde zuerst eine Methode zur Isolierung und Trennung der linearen Tetrapyrrole anhand eines Standards entwickelt. Die gefundenen Substanzen sollten dann durch spektroskopische Methoden als lineare Tetrapyrrole identifiziert werden.

Weiterhin sollte untersucht werden, inwieweit sich die linearen Tetrapyrrole in marinen Sedimenten nachweisen lassen. Dazu wurden Sedimente verschiedener geographischer Regionen sowie unterschiedlicher Ablagerungsbedingungen untersucht. Zusätzlich wurden Sedimentkerne beprobt, um festzustellen, ob Tetrapyrrole sich auch noch in tieferen Sedimentschichten nachweisen lassen.

2 Material und Methoden

2.1 Allgemeines

Alle Sedimentproben wurden, wie im folgenden Schema (Abb.2.1) beschrieben, bearbeitet.

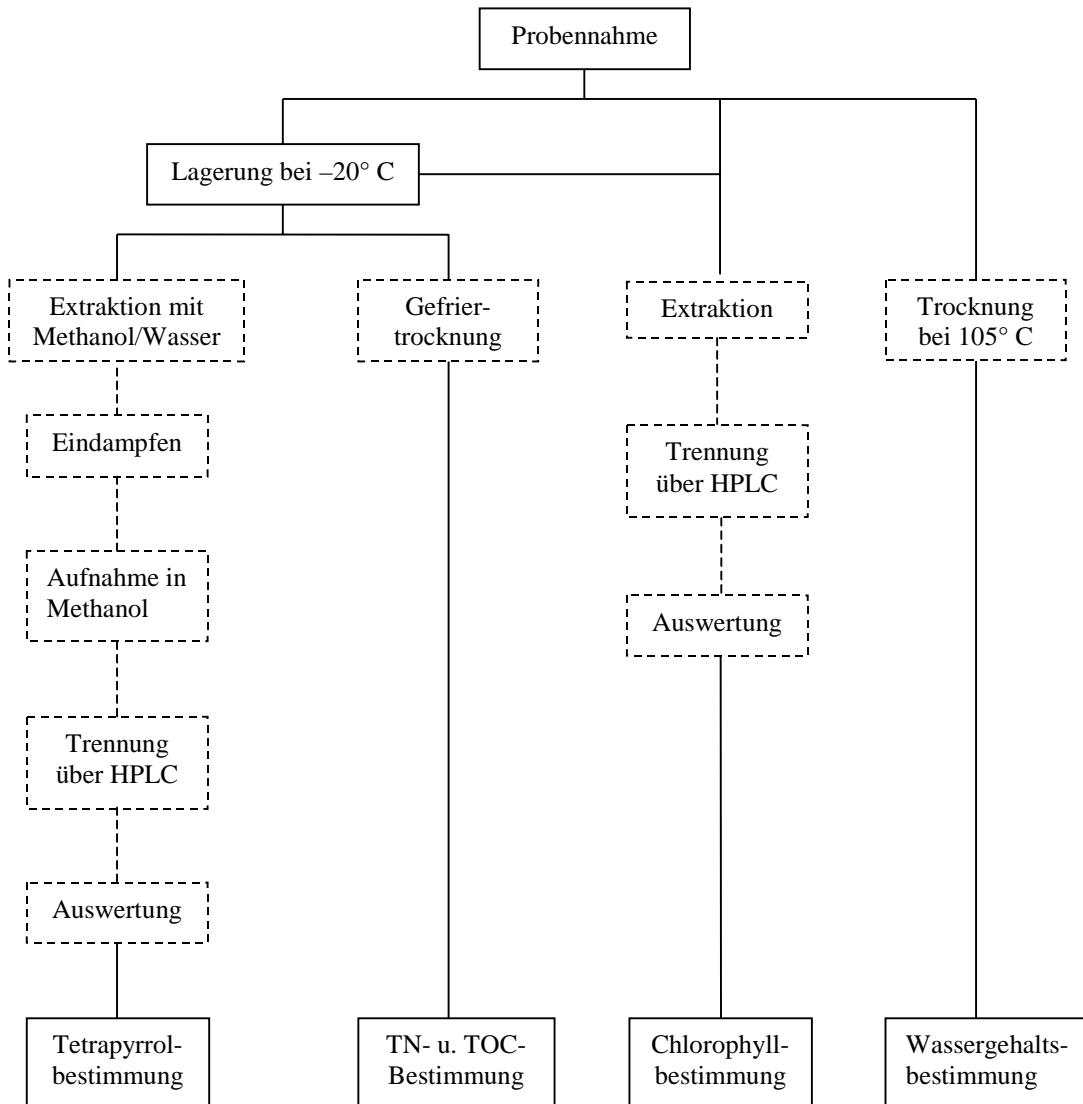


Abb.2.1: Schematische Darstellung der Probenaufarbeitung



Abb.2.2: Regionen der Probennahme
1. Wattenmeer, 2. Skagerrak, 3. Schwarzes Meer und Marmarameer,
4. Südchinesisches Meer

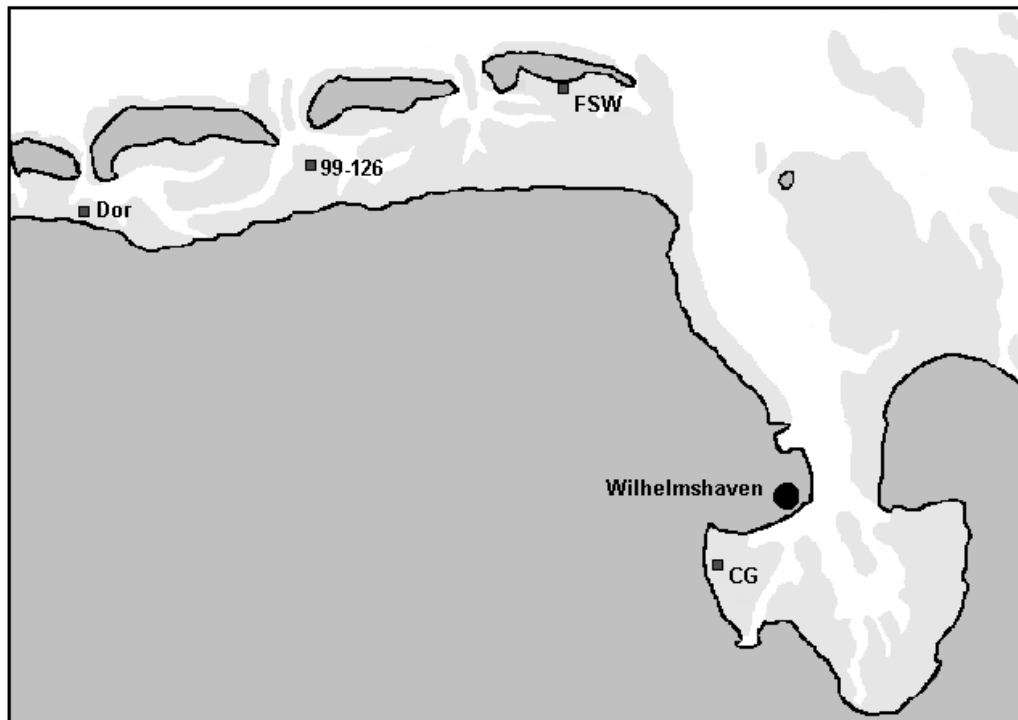


Abb.2.3A: Probennahmestellen im Wattenmeer

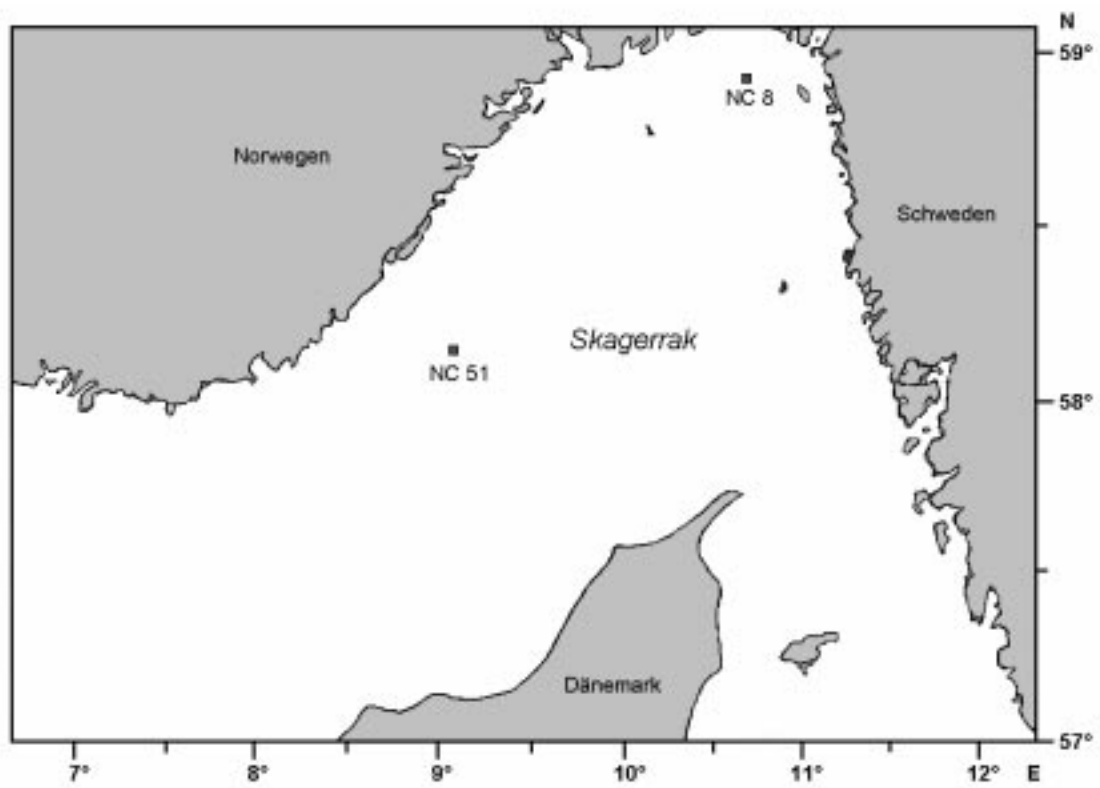


Abb.2.3B: Probennahmeorte im Skagerrak



Abb.2.3C: Probenahmestellen im Schwarzen Meer und Marmarameer



Abb.2.3D: Probenahmestelle im Südchinesischem Meer

2.2 Herkunft der Proben

Abbildung 2.2 gibt eine Übersicht über die globale Anordnung der Probennahmeorte. Die Proben stammen von verschiedenen Stellen der niedersächsischen Wattenmeerküste (Abb.2.3A) sowie aus dem Skagerrak (Abb.2.3B), dem Schwarzen Meer (Abb.2.3C), dem Marmarameer (Abb.2.3C) und dem Südchinesischen Meer (Abb.2.3D).

Bei den Proben handelt es sich, mit Ausnahme der Proben aus dem Marmarameer und den Proben vom Dornumer Nacken, um Sedimentkerne. Die Proben vom Dornumer Nacken sind Oberflächenproben, das Probenmaterial aus dem Marmarameer entstammt einer Sinkstofffalle. In Tabelle 2.1 sind die geographischen Positionen, die Probenbezeichnungen sowie das Datum der Probennahme aufgeführt.

Ort	Position	Probenkürzel	Datum	Beschreibung
Dornumer Nacken	53°40'16"N 7°26'58"E	Dor	20.August 1998	Oberflächen-sediment
Cäciliengroden	53°27'36"N 8°5'9"E	CG	16.September 1998	Oberfläche, Kern
Wangerooge	53°44'16"N 7°53'33"E	FSW	2.August 1999	Oberfläche, Kern
Janssand	53°42'16"N 7°39'14"E	99-126	6.August 1999	Oberfläche, Kern
Skagerrak	58°55'59"N 10°40'48"E	S3-NC 8	18.Juli 1992	Kern aus 460 m Wassertiefe
Skagerrak	58°08'95"N 10°40'48"E	S3-NC 51	3.Juli 1993	Kern aus 640 m Wassertiefe
Schwarzes Meer	43°06'N 32°02'E	KNR 134-8 BC 21	Mai 1988	Kern aus 2092 m Wassertiefe
Marmarameer	40°48'40"N 29°01'40"E	MSK-D	Mai-Oktober 1988	Sedimentfalle in 961 m Wassertiefe
Südchinesisches Meer	18°25'9"N 115°59'8"E	SO 50/29	11.August 1987	Kern aus 3766 m Wassertiefe

Tab.2.1: Daten der Probennahme

2.2.1 Probennahme

Die Oberflächenproben vom Dornumer Nacken wurde so genommen, daß nur die obersten Zentimeter des Sediments beprobt wurden. Dazu wurde mit einer kleinen Schaufel eine Probe des trockengefallenen Watts entnommen, in einen PE-Beutel gegeben und dieser verschlossen.

Die übrigen Wattenmeerproben wurden als kurze Sedimentkerne gewonnen. Für die Sedimentkerne wurden Rohre mit einem Durchmesser von 14 cm und einer Länge von ca. 30-40 cm in das Watt gedrückt, entnommen und verschlossen.

Im Marmarameer wurden die Proben aus einer Sinkstofffalle entnommen, die für ein halbes Jahr ausgebracht war. Die Beprobung wurde in Intervallen von 14 Tagen durchgeführt. Die Proben von den anderen Probennahmeorten wurden durch Kernbohrungen erhalten.

2.2.2 Probenvorbereitung

- Wattenmeerproben

Die Sedimentkerne wurden nach der Probennahme aufgrund optischer Kriterien in Abschnitte von zwei bis drei Zentimetern aufgeteilt. Aus allen Proben wurden größere Teile wie Muschelschalen manuell entfernt. Danach wurden die Kernproben und die Oberflächenproben manuell mit einem Achatmörser homogenisiert. Anschließend wurde die Probe für die verschiedenen Untersuchungen aufgeteilt und bis zur Analyse bei -20 °C aufbewahrt.

- Skagerrak, Schwarzes Meer, Marmarameer, Südchinesisches Meer

Die Proben lagen zu Beginn der Arbeit gefriergetrocknet und gemahlen vor.

2.3 Bestimmung von physikalischen und chemischen Basisparametern

2.3.1 Bestimmung des Wassergehalts

Material

- Trockenschrank der Firma Heraeus Instruments
- Waage „BP 210 S“ der Firma Satorius
- Exsikkator, Porzellantiegel

Methode

Zur Bestimmung des Wassergehalts wurde jeweils ungefähr ein Gramm Sediment in einem zur Gewichtskonstanz getrockneten Porzellantiegel eingewogen und drei Stunden bei 105 °C getrocknet. Die Tiegel wurden anschließend zum Auskühlen in einem Exsikkator aufbewahrt und nach 30 min gewogen. Zur Prüfung der Gewichtskonstanz wurden die Tiegel nochmals zwei Stunden bei 105 °C getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikkator erneut gewogen. Der Wassergehalt wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Wassergehalt [\%]} = [1 - (\text{Einwaage}_{\text{trocken}} [\text{g}] / \text{Einwaage}_{\text{feucht}} [\text{g}])] * 100$$

2.3.2 Bestimmung des Stickstoffgehalts (TN)

Material

- Elementaranalysator „vario EL“ der Firma Elementar Analysensysteme GmbH
- Zinnschiffchen
- Standard: Acetanilid

Methode

Zur Bestimmung des Stickstoffgehalts wurden die Sedimente gefriergetrocknet und anschließend fein gemahlen. Es wurden 15-20 mg Sediment in Zinnschiffchen eingewogen. Die Schiffchen wurden anschließend zusammengefaltet, so daß sich keine Luft mehr in der Probe befand. Die Messung erfolgte mittels des Elementaranalysators.

Das Gerät arbeitet nach folgendem Meßprinzip:

Die Probe wird im Sauerstoffstrom bei 960 °C verbrannt, wobei Helium als Trägergas fungiert. Im Verbrennungsrohr befindet sich zusätzlich Kupferoxid, um die Oxidation der freigesetzten Gase zu optimieren. Möglicherweise freigesetzte Schwefeloxide werden ebenfalls dort durch Bleichromat aus dem Gasstrom entfernt. In den zwei nachfolgenden Reduktionsrohren werden die entstandenen Stickoxide bei 500 °C am Kupferkontakt quantitativ zu elementarem Stickstoff reduziert. Außerdem wird überschüssiger Sauerstoff am Kupferkontakt gebunden. Noch im Gasstrom enthaltene Halogenidverbindungen werden durch Silberwolle im Reduktionsrohr entfernt. Zur Entfernung von Wasser und Kohlendioxid sind den Reduktionsrohren noch Sicapent- und Natriumhydroxidfallen nachgeschaltet, so daß nur noch gereinigter und trockener

Stickstoff sowie Trägergas die Detektorzelle erreichen. In der Detektorzelle wird mittels einer Wärmeleitfähigkeitsdifferenzmessung zwischen dem Probegasstrom und einem Heliumreferenzstrom die aus der Probe freigesetzte Stickstoffmenge ermittelt.

Als Standard diente Acetanilid mit einem Stickstoffgehalt von 10,36 %. Die relative Standardabweichung bei der Bestimmung von 20 Standards betrug 0,47 %.

2.3.3 Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehalts (TOC)

Material

- Elementaranalysator „vario EL“ der Firma Elementar Analysensysteme GmbH
- Silberschiffchen
- Standard: Acetanilid
- Trockenschrank der Firma Heraeus Instruments
- Exsikkator
- konzentrierte und 10 %ige Salzsäure

Methode

Die Sedimente wurden gefriergetrocknet und anschließend gemahlen. Es wurden 15-20 mg Sediment in ein Silberschiffchen eingewogen. Zur Entfernung des als Carbonat gebundenen Kohlenstoffs wurde die Probe für 24 Stunden in einen Exsikkator mit konzentrierter Salzsäure gestellt. Zur vollständigen Entfernung des Carbonats wurde anschließend 1 Tropfen 10 %iger Salzsäure zur Probe hinzugegeben und diese danach bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet. Das trockene Schiffchen wurde gefaltet und der Messung zugeführt.

Die Messung erfolgte mit dem Elementaranalysator vario EL. Das Meßprinzip entspricht dem der Stickstoffmessung. Nach der Messung des Stickstoffanteils wird das quantitativ an die Adsorptionssäule gebunden Kohlendioxid durch Heizen auf 130 °C wieder freigesetzt. Das Kohlendioxid wird rasch desorbiert und vom Heliumstrom in den Wärmeleitfähigkeitsdetektor gespült.

Als Kontrollstandard diente ebenfalls Acetanilid mit einem Kohlenstoffgehalt von 71,10 %. Die Bestimmung von 20 Standards ergab eine relative Standardabweichung von 1,15 %.

2.4 Kultivierung von Cyanobakterien

Material

- ASN III-Medium (siehe Tabelle 2.2)
- Autoklav „FVS 3“ der Firma Fedegari, Italien
- Sterilbank „SterilGard“ der Firma Baker, USA
- Sterilfilter (Porengröße 0,22 µm) der Firma Millipore, USA
- pH-Meter „CG 825“ der Firma Schott Geräte GmbH
- Schüttler der Firma Gerhardt
- Warmton-Leuchtstofflampe (TLD 58W/29)
- Zentrifugenröhrchen aus PE
- Zentrifuge „Megafuge 1.0R“ der Firma Heraeus Sepatech

Methode

Zur Isolierung von Phycobilinen mußten Cyanobakterien gezüchtet werden. Für die Kultur wurde *Mircocoleus chthonoplastes* aus der Stammsammlung der Meeresstation des ICBM ausgewählt. Um für die Anzucht ausreichend Kultur zur Verfügung zu haben, wurde *M. chthonoplastes* in einem entsprechenden Medium angereichert. Als Medium wurde künstliches Seewasser-Medium ASN III verwendet (RIPPKA et al., 1979). Die Zusammensetzung des Mediums ist in Tabelle 2.2 aufgeführt. Das Medium wurde bei 121 °C und 1,2 bar 20 min autoklaviert. Es wurde nach dem Erkalten mit den getrennt autoklavierten bzw. sterilfiltrierten Lösungen vervollständigt und der pH-Wert mit steriler Natronlauge bzw. Salzsäure eingestellt.

Chemikalien	ASN III-Medium [L ⁻¹]	
NaCl	25	g
MgCl ₂ * 6 H ₂ O	2	g
KCl	0,5	g
MgSO ₄ * 7 H ₂ O	3,5	g
CaCl ₂ * H ₂ O	0,5	g
Citronensäure	3	mg
Na ₂ CO ₃ * 10 H ₂ O	0,055	g
NaNO ₃	0,75	g
K ₂ HPO ₄ * 3 H ₂ O ^{a)}	0,02	g
Eisen(III)citrat ^{a)}	3	mg
EDTA ^{a)}	0,75	mg
Vitamin B ₁₂ ^{b)}	0,01	mg
Spurenelementlösung ^{a)c)}	1	mL
pH-Wert	8,0	

^{a)} getrennt autoklavierte Lösung

^{b)} sterilfiltrierte Lösung

^{c)} s. Tab.2.3

Tab.2.2: Zusammensetzung des Nährmediums für *Microcoleus chthonoplastes*

Chemikalien	[mg*L ⁻¹]
H ₃ BO ₃	2860
MnCl ₂ * 4 H ₂ O	1810
Na ₂ MoO ₄ * 2 H ₂ O	390
ZnSO ₄ * 7 H ₂ O	222
CuSO ₄ * 5 H ₂ O	79
Co(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O	49,4

Tab.2.3: Zusammensetzung der Spurenelementlösung

Vorkultur

In einem autoklavierten und mit einem Wattestopfen versehenen 100-mL Erlenmeyerkolben wurden 40 mL ASN III-Medium gegeben und mit 2 mL der *Microcoleus*-Stammkultur angeimpft. Die Kultur wurde auf einer Schüttelplatte (80 U min^{-1}) bei Raumtemperatur (ca. $18 \text{ }^\circ\text{C}$) unter einer Warmton-Leuchtstofflampe mit einem Tag-Nacht-Rhythmus von 18 : 6 h inkubiert.

Schüttelkolbenkultur

Zur weiteren Züchtung wurde die Vorkultur in vier 500 mL-Erlenmeyerkolben überführt. Dazu wurde in die autoklavierten Kolben jeweils 200 mL ASN III – Medium gegeben und mit je 5 mL der Vorkultur angeimpft. Die Kulturen wurden unter den gleichen Bedingungen wie die Vorkultur gehältert. Die Kulturen wurden alle 14 Tage in frisches Medium überführt, damit die Nährstoffkonzentration und der pH-Wert konstant blieben. Eine erste Gewinnung der Biomasse konnte nach acht Wochen erfolgen.

Zur Extraktion der Phycobiline wurden die Zellen abzentrifugiert und wie in Abschnitt 2.5.3 beschrieben extrahiert.

2.5 Pigment- und Tetrapyrrolbestimmung

2.5.1 HPLC - Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (High-performance liquid chromatography)

Die verwendete HPLC-Anlage bestand aus folgenden Einzelgeräten:

- Membran-Degaser (LDC-Analytical membrane degasser)
- quarternäre Lösungsmittelpumpe (constra metric 4100; LDC-Analytical)
- Autosampler (AS-100; TSP) mit 0,1 mL Probenschleife
- Diodenarray-Detektor (L-7450; Merck)
- Fluoreszenz-Detektor (LDC-Analytical), für Phycobiline und Tetrapyrrole
- Chromatographie-Programm D-7000 HPLC System Manager Software (Merck)

- Säule:
 - für Chlorophylle und Carotinoide: ODS-Säule (Spherisorb[®] ODS II, 5 µm, 250*4,6 mm; Bischoff Chromatography)
 - für Phycobiline: Phenyl-Säule (Prontosil[®] 120-5 Phenyl, 5 µm, 250*4,6 mm; Bischoff Chromatography)
 - für Tetrapyrrole: Silicagel-Säule (Si 5 µm, 4,6*250 mm; Bischoff Chromatography)

2.5.2 Chlorophyll- und Carotinoidbestimmung

Material

- Waage „BP 210 S“ der Firma Satorius
- PE-Zentrifugenröhrchen
- Zentrifuge „EBA 3 S“ der Firma Hettich
- Ultraschallbad „Sonorex Super RK 106“ der Firma Bandelin electronic
- HPLC-Anlage (Abschnitt 2.5.1); Eluenten und Bedingungen siehe nachfolgenden Abschnitt
- Aceton
- Chlorophyll a-Standard der Firma Sigma-Aldrich

Extraktion

Zur Extraktion der Pigmente wurden ungefähr zwei Gramm Sediment in ein Zentrifugenröhrchen eingewogen und mit 3 mL kaltem 90 %igem Aceton suspendiert. Der Extrakt wurde drei Minuten im Ultraschallbad behandelt und zur Entfernung von Schwebeteilchen 30 min bei 4000 U min^{-1} zentrifugiert. Der Extrakt konnte anschließend direkt für die HPLC eingesetzt werden.

Eluenten

Die Eluenten waren wie folgt zusammengesetzt:

- Eluent A 25 % Natriumacetat (pH 7; 0,05 M), 75 % Methanol
- Eluent B: 20 % Aceton, 80 % Methanol
- Eluent C: 40 % Aceton, 60 % Methanol

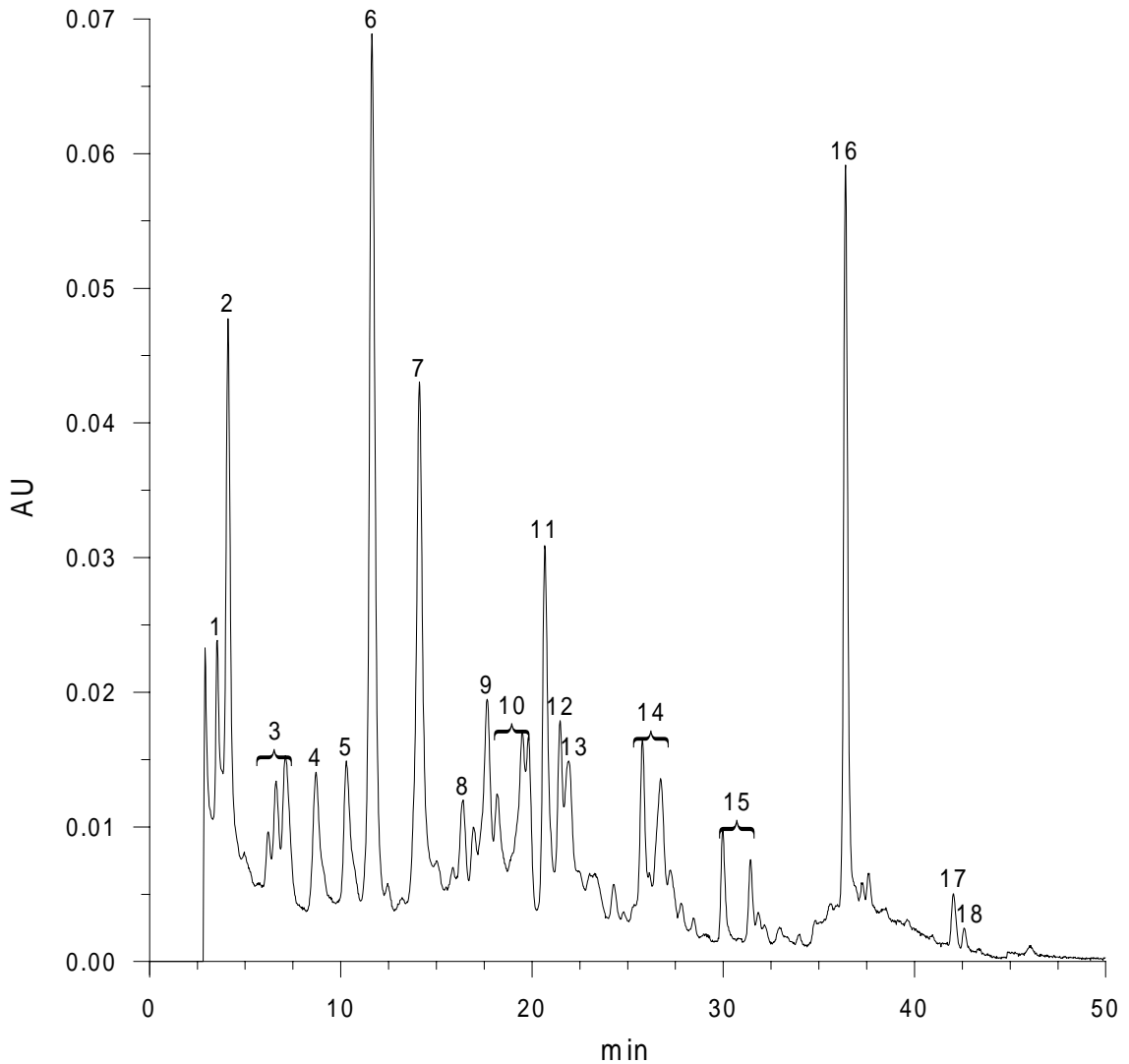
Lösungsmittelgradient und Pumpenprogramm

Zeit [min]	Eluent A [%]	Eluent B [%]	Eluent C [%]
0	55	45	0
30	0	100	0
31	0	0	100
50	0	0	100
55	55	45	0
59	55	45	0

Tab.2.4: Lösungsmittelgradient für die Chlorophyllbestimmung

Die Flußrate betrug $0,6 \text{ mL min}^{-1}$.

Es wurden unter den oben angeführten Bedingungen Chromatogramme wie das in Abbildung 2.4 exemplarisch dargestellte erhalten.



(1) Chlorophyllid a; (2) Chlorophyll c; (3) + (4) + (5) Phaeophorbide; (6) Fucoxanthin; (7) Carotinoid; (8) + (9) Phaeophorbide; (10) + (11) Carotinoide; (12) Zeaxanthin; (13) Lutein; (14) + (15) Carotinoide; (16) Chlorophyll a; (17) β -Carotin; (18) Phaeophytin a

Abb.2.4: Chromatogramm der Sedimentprobe aus dem anoxischen Bereich des Dornumer Nackens

Identifizierung

Die Identifizierung der Pigmente erfolgte zum einen über die spektroskopischen Charakteristika der Absorptionsspektren der Verbindungen, zum anderen durch den Vergleich der Retentionszeiten mit denen von Standards (FOPPEN, 1971; MANTOURA & LLEWELLYN, 1983; WALLERSTEIN, 1996; WRIGHT & SHEARER, 1984).

Quantifizierung

Die Quantifizierung des Chlorophyll a erfolgte über die Integration der Peakfläche und Vergleich mit einem Chlorophyll a-Standard der Firma Sigma-Aldrich.

Auf die Quantifizierung der Carotinoide wurde in dieser Arbeit verzichtet, da in dieser Arbeit nur das Chlorophyll und seine Abbauprodukte behandelt werden.

2.5.3 Phycobiline

Material

- PE-Zentrifugenröhrchen
- pH-Meter „CG 825“ der Firma Schott Geräte GmbH
- Ultraturrax „T 25“ der Firma Janke & Kunkel Labortechnik
- Ultraschallbad „Sonorex Super RK 106“ der Firma Bandelin electronic
- Zentrifuge „Megafuge 1.0R“ der Firma Heraeus
- Zentrifuge „EBA 3 S“ der Firma Hettich
- Heizpilz, Rückflußkühler und Magnetrührer
- HPLC-Anlage (Abschnitt 2.5.1); Eluent und Bedingungen siehe nachfolgenden Abschnitt
- Kaliumphosphat
- Methanol
- Ameisensäure (99 %)

Extraktion und Isolierung

Zur Isolierung der Phycobiline aus Cyanobakterien wurde eine Suspension von *M. chthonoplastes* zentrifugiert. Die Zellen wurden in Kaliumphosphatpuffer (0,1 M, pH 7) suspendiert. Um die Zellwände zu zerstören, wurden die Zellen zweimal jeweils für eine Minute mit dem Ultraturrax behandelt. Zur Vervollständigung des Zellaufschlusses wurde die Suspension anschließend zweimal für drei Minuten mit Ultraschall behandelt. Die Zellreste wurden abzentrifugiert und zweimal mit Kaliumphosphatpuffer gewaschen. Aus den vereinigten Extrakten wurde das Protein mit einem Methanol/Ameisensäuregemisch (95:5) ausgefällt und über Nacht bei 4 °C gelagert, um die Fällung zu komplettieren. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und zweimal mit 70 %igem Methanol und einmal mit Methanol gewaschen, um

mitextrahierte Chlorophylle und Carotinoide zu entfernen. Der Rückstand wurde in Methanol suspendiert und anschließend für 16 h in siedendem Methanol erhitzt, um die Bindung zwischen dem Phycobilin und dem Protein zu spalten. Der blaue Überstand enthielt die Phycobiline und konnte nach der Abtrennung des Proteinrückstands durch Zentrifugieren direkt für die HPLC eingesetzt werden (BENNETT & SIEGELMAN, 1979; O'CARRA & O'HEOCHA, 1976; RÜDIGER 1970 a, 1975).

Eluent und Pumpenprogramm

Der Eluent bestand aus einer Mischung mit folgender Zusammensetzung:

63 % Natriumacetatpuffer (0,05 m; pH 7), 31 % Methanol und 6 % Tetrahydrofuran.

Die Trennung erfolgte isokratisch mit einem Fluß von $0,6 \text{ mL min}^{-1}$

Identifizierung

Die Identifizierung der Phycobiline erfolgte über den Vergleich der erhaltenen Absorptionsspektren mit Literaturdaten.

Quantifizierung

Eine Quantifizierung der Phycobiline war aufgrund fehlender Standards nicht möglich.

2.5.4 Tetrapyrrole

Material

- Waage „BP 210 S“ der Firma Satorius
- PE-Zentrifugenröhrchen
- Zentrifuge „EBA 3 S“ der Firma Hettich
- Ultraschallbad „Sonorex Super RK 106“ der Firma Bandelin electronic
- Rotationsverdampfer der Firma Resona mit Membranpumpe der Firma Vacubrand
- HPLC-Anlage (Abschnitt 2.5.1); Eluent und Bedingungen siehe nachfolgenden Abschnitt
- Methanol
- Chloroform
- 2-Propanol

Extraktion

Es wurden 20 g Sediment eingewogen und mit 20 mL 50 %igem Methanol versetzt. Die Suspension wurde fünf Minuten im Ultraschallbad behandelt. Der Überstand wurde abdekantiert und die Extraktion zweimal wiederholt. Die vereinigten Extrakte wurden zentrifugiert, um Sedimentpartikel zu entfernen. Der Überstand wurde mit 6 mL Chloroform ausgeschüttelt, um mitextrahierte Chlorophylle und Carotinoide zu entfernen. Die methanolische Phase wurde abgetrennt und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Der leicht gelbliche Rückstand wurde mit Methanol aufgenommen. Natriumchlorid blieb als weißer Rückstand zurück. Der Extrakt wurde mit 2-Propanol versetzt, wobei ein flockiger, weißer Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und der Überstand am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt und mit 2 mL Methanol aufgenommen. Der Extrakt wurde für die Normal-Phasen-HPLC eingesetzt (abgewandelt nach BORTLIK et al., 1990).

Eluent und Pumpenprogramm

Der verwendete Eluent bestand aus einer Mischung von folgenden Lösungsmitteln: 40 % 2-Propanol, 39 % Hexan, 10 % Methanol, 10 % THF, 1 % Eisessig.

Die Trennung erfolgte isokratisch mit einer Flußrate von $0,6 \text{ mL min}^{-1}$

Identifizierung

Eine Identifizierung der Verbindungen erfolgte aufgrund der spektroskopischen Charakteristika der Absorptionsspektren der Verbindung.

Quantifizierung

Eine Quantifizierung der Verbindungen war aufgrund fehlender Standards nicht möglich. Die Flächen der Peaks wurde zusammengefaßt und gemeinsam ausgewertet. Damit ein Vergleich der Proben untereinander möglich ist, wurden die integrierten Flächen der Peaks auf das Trockengewicht der Proben umgerechnet und anschließend auf ein Gramm Trockengewicht normiert.

2.6 Spektroskopische Untersuchungen

UV /VIS-Spektroskopie

Die Spektren wurden online während der HPLC-Messung mit Hilfe des Diodenarray-detektors aufgenommen.

Massenspektrometrie

Für die Massenspektrometrie wurden die Extrakte über die HPLC aufgereinigt. Dazu wurde jeder Extrakt mehrere Male injiziert und die eluierenden Peaks einzeln aufgefangen. Die vereinigten Eluate wurden zur Trockene eingeeengt und für die Massenspektrometrie eingesetzt.

Die Messung erfolgte mit einem Massenspektrometer der Firma VG Analytical, USA (ZAB 2-SE-FPD).

2.7 Chemikalien

Alle in Kapitel 2 angegebenen Chemikalien stammten von den Firmen Merck (Darmstadt), Riedel-de-Haën (Seelze), Scharlau (Barcelona) bzw. Sigma-Aldrich (Deisenhofen). Die eingesetzten Lösungsmittel mit Ausnahme des Acetons trugen das Reinheitszertifikat „HPLC grade“. Das Aceton sowie alle anderen Chemikalien besaßen die Reinheit „p.A.“.

Bei dem verwendeten Wasser handelte es sich um Reinstwasser aus einer Seralpur Pro 90 CN-Anlage, welches eine Qualität von zweifach destilliertem Wasser aufwies.

2.8 Statistische Analyse

Die Berechnung der Mittelwerte, Standardabweichungen und Korrelationskoeffizienten (Pearson-Produkt-Korrelation) erfolgte mit dem Programm „Excel 2000“ der Firma Microsoft.

3 Ergebnisse

3.1 Isolierung und Charakterisierung linearer Tetrapyrrole

3.1.1 Phycobiline

Von den Chlorophyllkataboliten standen keine käuflichen Standards zur Verfügung, so daß vergleichbare Verbindungen herangezogen werden mußten, um eine HPLC-Analytik aufzubauen.

Im aquatischen Bereich stehen, als strukturell vergleichbare Substanzen, Phycocyanobiline und Phycoerythrobinline zur Verfügung. Es handelt sich dabei um Substanzen, die von Cyanobakterien ergänzend zu den Chlorophyllen und Carotinoiden in Form von Phycobiliproteinen als Pigmente gebildet werden. Die Phycobiliproteine bestehen aus einem linearen Tetrapyrrol als Chromophor (Phycocyanobilin, Phycoerythrobin) und einem Proteinteil. Das Tetrapyrrol ist kovalent an das Protein gebunden. Es gibt kleinere strukturelle Unterschiede zwischen den bekannten Chlorophyllkataboliten und den Tetrapyrrolen der Cyanobakterien, die Grundgerüste sind aber weitestgehend identisch, so daß sie zur Entwicklung einer HPLC-Analytik verwendet werden konnten.

Extraktion und Isolierung

Zur Isolierung der Phycobiline wurden verschiedene Literaturvorschriften (BENNETT & SIEGELMAN, 1979; CHAPMAN et al., 1967a, b; Ó CARRA, 1965; Ó CARRA & Ó HEOCHA, 1976) miteinander kombiniert, da teilweise nur die Isolierung der Phycobiliproteine und nicht die der entsprechenden Phycobiline beschrieben wurden.

Der erste Schritt bei der Isolierung war das Freisetzen des Proteins aus der Zelle. Bei *M. chthonoplastes* mußten die Zellen mechanisch aufgeschlossen werden, da eine Zell-Lyse bei Cyanobakterien aufgrund ihrer stabilen Zellwände nicht erfolgreich war. Es wurde daher eine Kombination aus Ultraturrax (Hochgeschwindigkeits-Mixer) und anschließender Beschallung mit Ultraschall gewählt, da so die besten Ergebnisse erzielt wurden. Als Extraktionsmittel wurde Kaliumphosphatpuffer verwendet, da die Phycobiliproteine in diesem stabil sind (CHAPMAN et al., 1967a).

Zur Isolierung des Phycobilins aus dem Phycobiliprotein mußte das Protein aus der Lösung ausgefällt werden. Dazu wurde nicht das in der Literatur beschriebene Aussalzen

des Proteins durch den Zusatz von Ammoniumsulfat gewählt (CHAPMAN et al, 1967a; Ó CARRA, 1965), sondern das Denaturieren durch den Zusatz einer Säure. CHAPMAN et al. (1967b) verwendete dafür 1 % Trichloressigsäure, dieses zeigte bei den vorliegenden Proben aber keinen Erfolg, da hierbei sowohl das Protein als auch das Phycobilin zerstört wurden. Daher wurde in diesem Fall das Protein durch die Zugabe von einem Gemisch aus Methanol und Ameisensäure denaturiert. Da in dieser Arbeit nicht das Protein, sondern dessen prosthetische Gruppe untersucht werden sollte, war dieses Verfahren möglich. Zur Komplettierung der Fällung wurde die Probe über Nacht bei 4 °C gelagert.

Zur Spaltung der Bindung zwischen dem Phycobilin und dem Protein wurde das Phycobiliprotein in Methanol suspendiert und unter Rückfluß 16 Stunden erhitzt (BENNETT & SIEGELMAN, 1979; Ó CARRA & Ó HECHA, 1976). Der Überstand färbte sich blau und enthielt das Phycobilin. Die erhaltende Lösung wurde nach dem Abtrennen des Proteinrückstands für die HPLC eingesetzt. Das genaue Verfahren ist in Abschnitt 2.5.3 beschrieben.

HPLC

Zur Trennung der Phycobiline wurde die Reversed-Phase-HPLC (RP-HPLC) mit einer unpolaren stationären Phase und einer polaren mobilen Phase eingesetzt. Als Säule wurde eine C₁₈-Säule gewählt, bei der die Silanolgruppen des Silicagels mit einem Octadecyl-Rest verestert sind. Da bekannt war, daß es sich bei diesen Verbindungen um polare Moleküle handelt, wurden die ersten Trennungsversuche daher mit einem Eluenten gemacht, der 60 % MeOH und 40 % Wasser enthielt. Mit diesem Eluent wurde ein Chromatogramm mit einem Peak erhalten. Die Erhöhung des Wasseranteils bis auf 80 % und somit auch eine Erhöhung der Polarität brachte keine Änderung im Chromatogramm.

Es wurde daraufhin Methanol durch Acetonitril ersetzt, da Acetonitril eine andere Selektivität als Methanol besitzt. So wird die Elution von Stoffen mit einer Methoxygruppe verzögert, Ester hingegen schneller eluiert. Dies brachte auch keine Verbesserung in den Chromatogrammen, so daß wieder ein Eluent mit Methanol gewählt wurde, da die Toxizität von Methanol geringer ist. Statt Wasser wurde nun ein Puffer (Natriumacetat, 0,05 M, pH 7) verwendet. Die Zugabe eines Salzes zum Eluenten erhöht die Ionenstärke und verhindert so eine Bandenverbreiterung im Chromatogramm, die bei sehr polaren Stoffen durch Wechselwirkungen mit nicht

silanierten Hydroxylgruppen hervorgerufen werden kann. Zusätzlich wurde noch Tetrahydrofuran als Modifier zugegeben, da es die Selektivität des Eluenten noch weiter verbessert. Ein Eluent mit diesen Lösungsmittel besaß die besten Trenneigenschaften. Der endgültig verwendete Eluent bestand aus einem Gemisch von Natriumacetatpuffer, Methanol und Tetrahydrofuran. Die genaue Zusammensetzung sowie die Trennbedingungen sind in Abschnitt 2.5.3 angegeben.

Bei Verwendung der Phenylsäule und des in Abschnitt 2.5.3 angegebenen Eluenten wurde folgendes Chromatogramm erhalten (Abb.3.1).

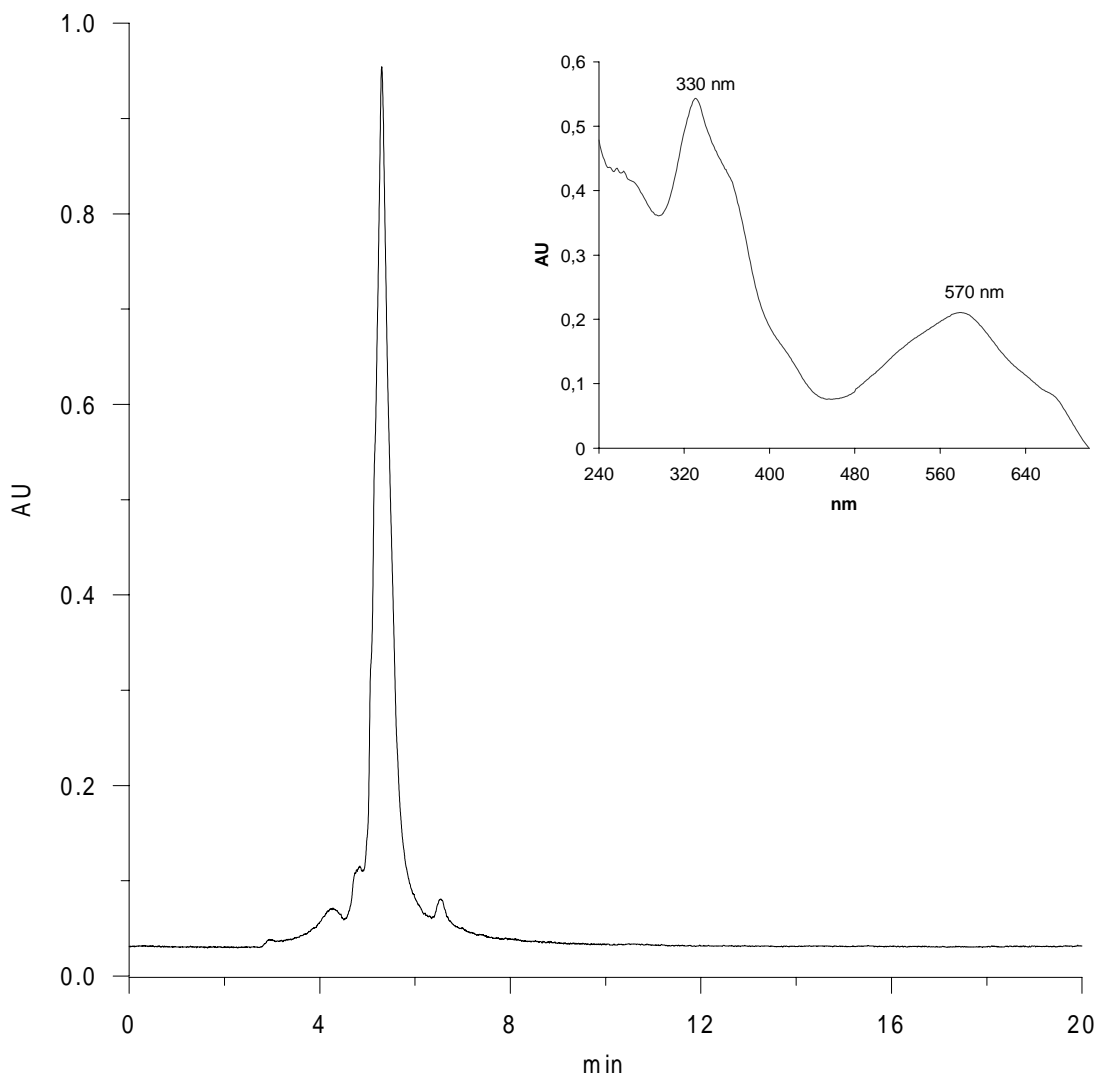


Abb.3.1: Chromatogramm und Absorptionsspektrum von Phycobilin

3.1.2 Tetrapyrrole

Extraktion und Isolierung

Zur Isolierung der linearen Tetrapyrrole wurden verschiedene in der Literatur angegebene Vorschriften auf ihre Eignung überprüft (BORTLIK et al., 1990; HINDERT et al., 1996; KRÄUTLER et al., 1991). Diese Vorschriften wurden alle für Pflanzenmaterialien entwickelt und mußten somit für die Extraktion von Sedimenten modifiziert werden.

Die Extraktionsmethode nach HINDERT et al. (1996) konnte nicht verwendet werden, da als Extraktionsmittel Chloroform verwendet wurde. Chloroform ist aber nicht mit Wasser mischbar, so daß bei der Extraktion von wasserhaltigen Sedimenten keine Benetzung der Sedimente erfolgen würde.

In den anderen beiden Vorschriften wurde zum Einen Aceton (KRÄUTLER et al., 1991), zum Anderen wässriges Methanol (BORTLIK et al., 1990) verwendet. Beide Extraktionsmittel wurden getestet, dabei ergab sich bei der Verwendung von wässrigem Methanol eine etwas höhere Konzentrationen an linearen Tetrapyrrolen, so daß dieses verwendet wurde.

Zur quantitativen Isolierung wurden die Suspension mit Ultraschall behandelt sowie die Extraktion noch zweimal wiederholt. Weitere Extraktionen brachten keine Verbesserung der Ergebnisse.

Zur Abtrennung der mitextrahierten Chlorophylle und Carotinoide wurde der Extrakt, wie in der Literatur beschrieben, mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Extrakt hätte so nach dem Abtrennen der noch vorhandenen Schwebstoffe für die RP-HPLC eingesetzt werden können. Die Proben sollten aber miteinander verglichen werden, so daß ein genau definiertes Volumen an Lösungsmittel gebraucht wurde. Zusätzlich mußten die Proben für die Normal-Phasen-HPLC wasserfrei sein, was durch die weitere Vorgehensweise sichergestellt wurde.

Die Probe wurde bis zur Trockne eingeengt und mit Methanol wiederaufgenommen. Durch das Versetzen mit 2-Propanol wurden noch in der Lösung befindliche Proteine ausgefällt, die sonst bei der später eingesetzten Normal-Phasen-HPLC durch den verwendeten Eluenten ausgefällt worden wären. Der Extrakt wurde nochmals zur Trockne eingeengt und mit Methanol aufgenommen. Dieser Extrakt wurde für die HPLC eingesetzt. Die genauen Angaben sind in Abschnitt 2.5.4 beschrieben.

HPLC

Die Trennung der linearen Tetrapyrrole wurde zuerst mit der gleichen Methode wie bei den Phycobilinen versucht. Bei Verwendung dieser Methode wurde aber nur ein Peak erhalten, bei dem nicht unterschieden werden konnte, ob es sich dabei um eine oder mehrere Substanzen handelte, die aufgrund einer sehr ähnlich chemischen Struktur ein sehr ähnliches Retentionsverhalten zeigen.

Da schon für die Trennung der Phycobiline ein polarer Eluent eingesetzt wurde, brachte eine weitere Erhöhung der Polarität des Eluenten durch einen größeren Pufferanteil keine Änderung im Chromatogramm.

Es wurde daher eine Phenylsäule eingesetzt, die für polare Verbindungen besser geeignet ist. Als Eluent wurde weiter der für die Trennung der Phycobiline eingesetzte Eluent verwendet. Das erhaltene Chromatogramm zeigte nur einen Peak, bei dem nicht erkennbar war, ob er nur von einer Substanz stammte. Es wurde daher versucht, die Polarität des Eluenten durch die Vergrößerung des Pufferanteils zu erhöhen. Dies ergab aber auch keine bessere Auflösung.

Daher wurde zur Normal-Phasen-HPLC übergegangen, bei der eine sehr polare stationäre Phase und ein unpolarer Eluent eingesetzt wird. Als Säule wurde eine Silicagelsäule eingesetzt, die bei polaren Substanzen und insbesondere auch Isomeren bessere Trenneigenschaften besitzt. Silicagelsäulen haben aber den Nachteil, daß sie besonders empfindlich gegenüber Wasserspuren im Eluenten sind. Wassermoleküle besetzen die Adsorptionsstellen auf dem Silicagel, was zu einer Verschlechterung der Trenneigenschaften führt.

Bei der Verwendung einer Silicagelsäule konnten somit nur noch nicht wässrige Eluenten eingesetzt werden. Daher kam als unpolares Lösungsmittel n-Hexan zum Einsatz. Hexan alleine zeigte aber keine Trennung, so daß polarere Lösungsmittel wie 2-Propanol und Methanol zugesetzt wurden. Zur Verbesserung der Trennung wurde der Anteil des Hexans schrittweise verringert und der Anteil des 2-Propanols erhöht. Der Methanol-Anteil wurde mit 10 % konstant gehalten. Bei einem Verhältnis von 45 % Hexan, 45 % 2-Propanol und 10 % Methanol wurde eine ansatzweise Trennung erhalten. Durch den Zusatz von 1 % Eisessig zum Eluenten konnte die Peakbreite verringert werden. Zu einer weiteren Verbesserung der Trennung wurde Tetrahydrofuran zugesetzt. Der Anteil wurde ebenfalls schrittweise bis auf einen Anteil von 10 % erhöht. Somit konnte die Trennung noch etwas verbessert werden. Weitere

Änderungen bei der Eluentenzusammensetzung ergaben keine bessere Trennung der Komponenten. Die genaue Eluentenzusammensetzung ist in Abschnitt 2.5.4 angegeben.

Die erhaltenen Chromatogramme hatten alle den gleichen Verlauf wie das nachfolgende Beispielchromatogramm in Abbildung 3.2.

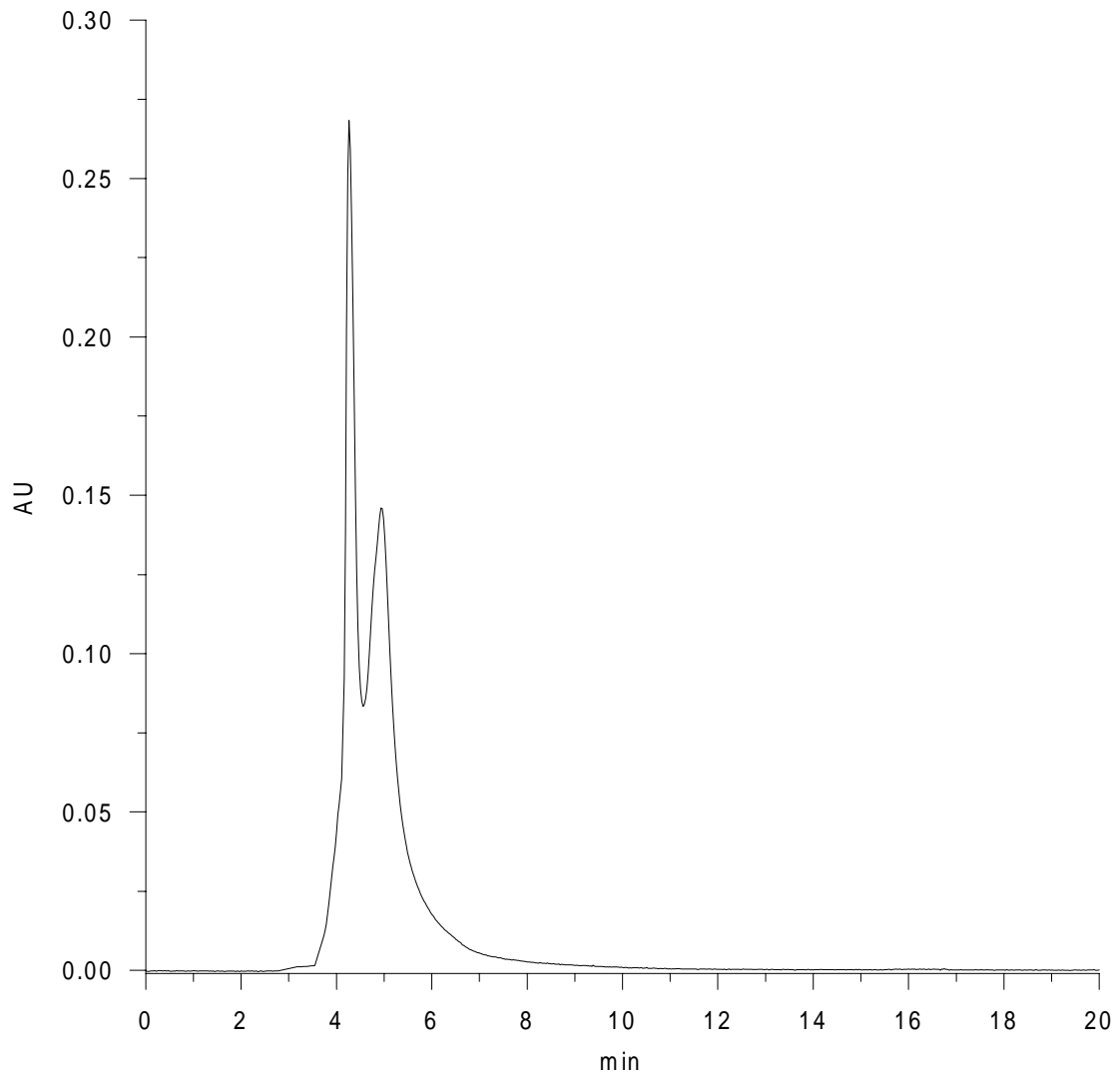


Abb.3.2: Chromatogramm von Tetrapyrrolen aus einer Sedimentprobe aus dem anoxischen Bereich des Dornumer Nackens

Es wurden immer zwei Peaks erhalten, die aber nicht bis auf die Basislinie getrennt werden konnten. Die Absorptionsspektren der Verbindungen sind identisch, so daß die Flächen zusammengefaßt und gemeinsam ausgewertet wurden.

UV / VIS-Spektroskopie

Die online-Absorptionsspektren der isolierten Tetrapyrrole zeigen alle eine sehr große Ähnlichkeit. Ein Unterschied zwischen den Proben der verschiedenen Probenahmeorte ist nicht feststellbar.

Auffällig ist, daß eine Absorption nur im UV-Bereich auftritt. Es sind zwei Absorptionsmaxima in den Spektren zu erkennen. Das erste Maximum tritt bei einer Wellenlänge von 361 nm auf, das zweite bei Wellenlänge von 315 nm. Die Maxima unterscheiden sich allerdings nicht wesentlich in ihren Intensitäten. Bei etwa 270 nm ist zusätzlich eine schwach ausgeprägte Schulter zu erkennen (Abb.3.3).

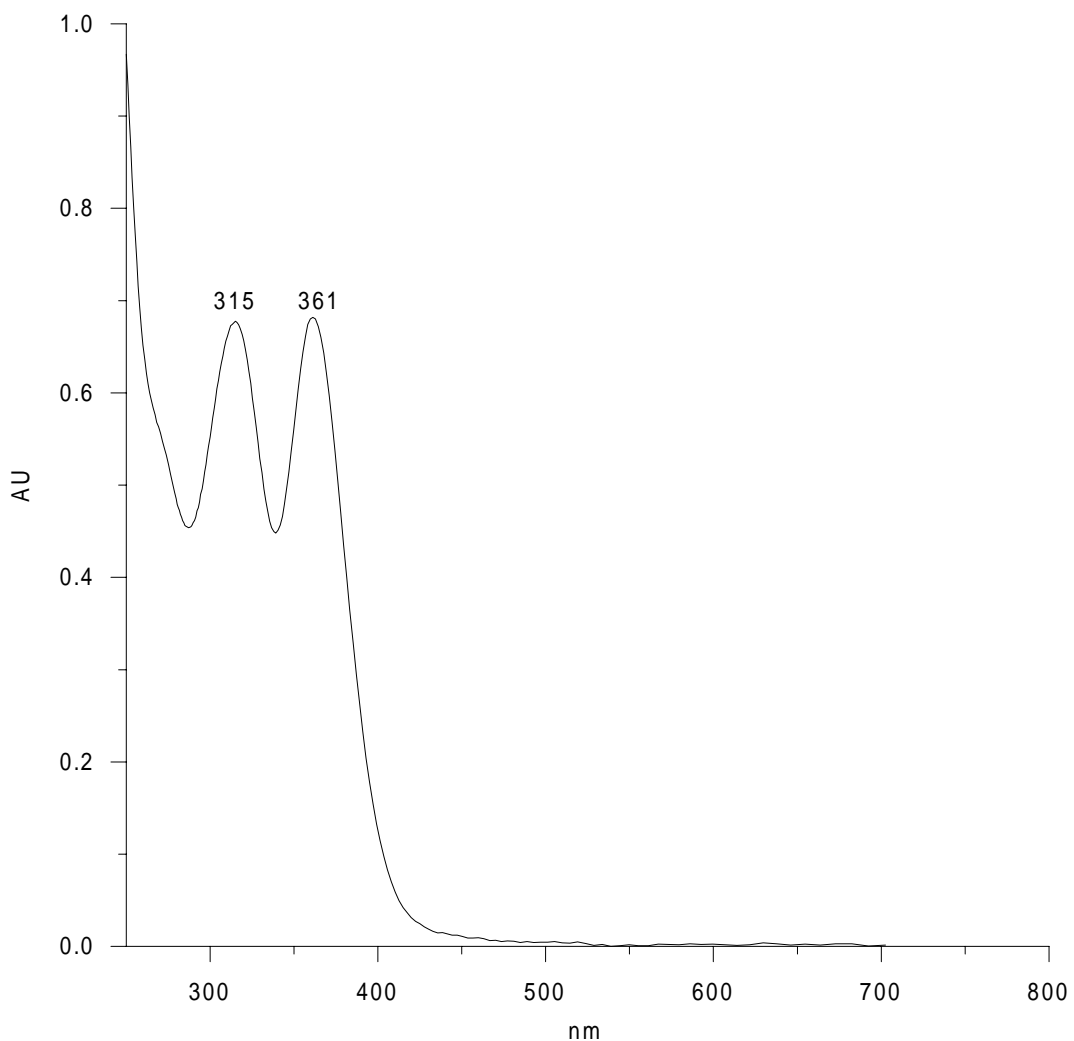


Abb.3.3: Spektrum eines linearen Tetrapyrrols

Massenspektrometrie

Die Massenspektren der isolierten Tetrapyrrole zeigen alle das gleiche Fragmentierungsmuster (Abb.3.4). In Abbildung 3.4 ist zusätzlich das zugehörige HPLC-Chromatogramm abgebildet. Das abgebildete Massenspektrum stammt vom 2. Peak. Auffällig sind die hohen Peaks bei den Massen m/z 707,1 sowie 554,8 und 530,9.

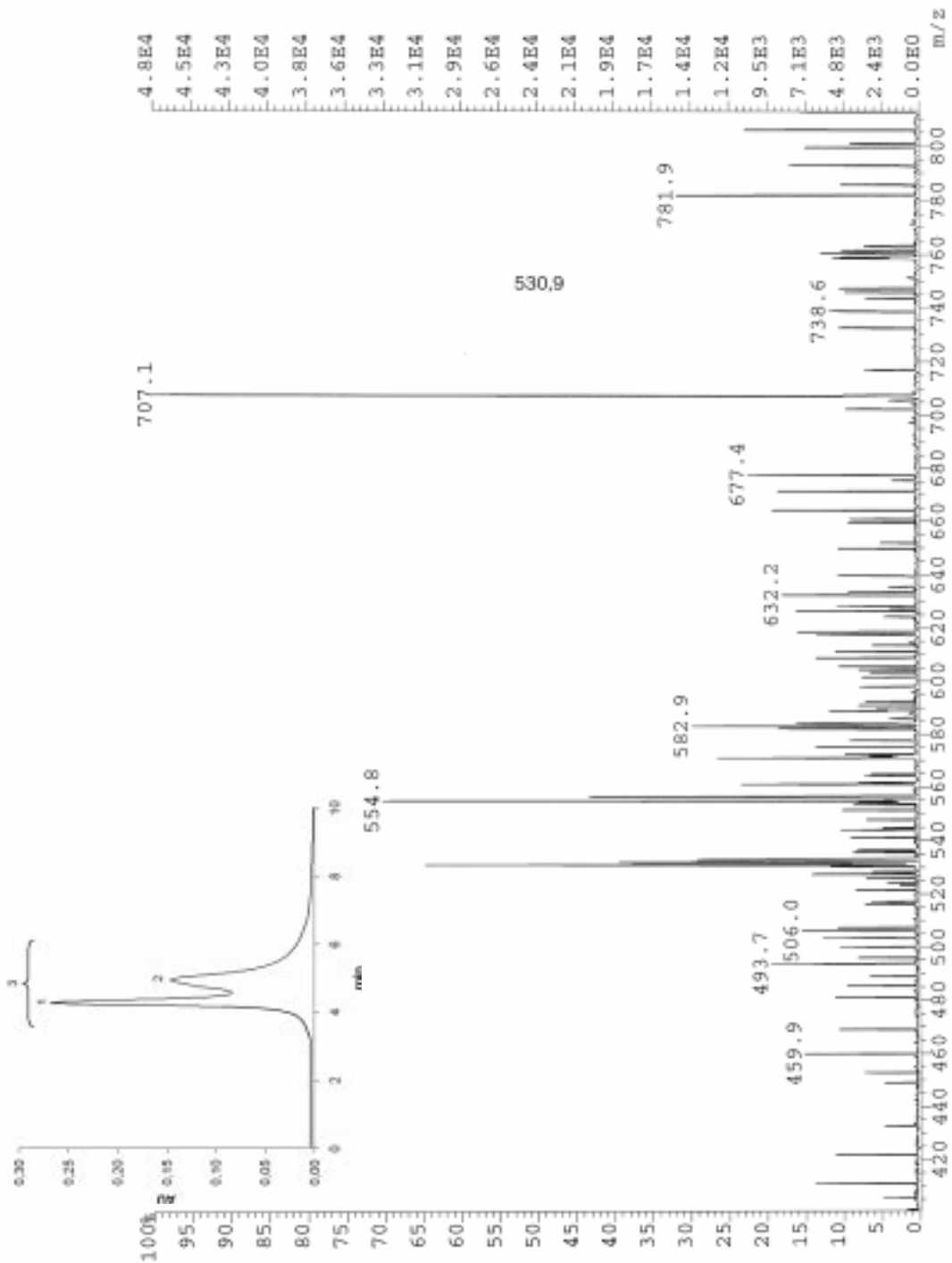


Abb.3.4: HPLC-Chromatogramm und Massenspektrum eines linearen Tetrapyrrols

3.2 Sedimentproben

3.2.1 Allgemeines

Zur Charakterisierung der Proben wurden zusätzlich zu den Tetrapyrrolkonzentrationen noch die Gehalte an organischem Kohlenstoff (TOC) und die Stickstoffgehalte (TN) bestimmt. In den Proben aus dem niedersächsischen Wattenmeer wurden außerdem die Konzentrationen an Chlorophyll, Phaeophytin und Phaeophorbiden gemessen. Bei den gefriergetrocknet vorliegenden Proben wurde auf diese Bestimmung verzichtet, da es bei der Gefriertrocknung zu einem Verlust an Chlorophyll und Carotinoiden von bis zu 90 % kommt und eine Vergleichbarkeit mit frischem Sediment nicht mehr gegeben ist (RIAUX-GOBIN et al., 1987). Für lineare Tetrapyrrole konnte dieses nicht beobachtet werden, so daß hier sowohl frische als auch gefriergetrocknete Sedimente gemessen wurden. In Tabelle 3.1 sind zum Vergleich die gemessenen Tetrapyrrolkonzentrationen einiger ausgewählter frischer und gefriergetrockneter Proben dargestellt.

Probe	Konzentration in der frischen Probe [FE/g]	Konzentration in der getrockneten Probe [FE/g]
Dornum, anoxisch	1.198.249	1.186.906
Dornum, oxisch	529.751	533.013
Cäciliengroden, 0-3 cm	1.585.558	1.604.833
Cäciliengroden, 6-9 cm	598.659	583.973
Janssand, 0-1 cm	4.513.408	4.470.241

Tab.3.1: Vergleich der Tetrapyrrolkonzentrationen in frischen und getrockneten Proben

Wie aus den Werten in Tabelle 3.1 zu ersehen ist, betrug die Abweichung der Konzentrationen bei den meisten Proben weniger als 1,2 %. Nur in einer Probe (Cäciliengroden 6-9 cm) lag die Abweichung mit 2,5 % höher. Aufgrund dieser Ergebnisse konnten auch getrocknete Proben für die Tetrapyrrol-Analyse verwendet werden.

Da für die linearen Tetrapyrrole kein Standard zur Verfügung stand, wurden die Flächen der Peaks auf das Trockengewicht der Proben umgerechnet und anschließend auf ein

Gramm Trockengewicht normiert, die Konzentrationsangaben erfolgen somit als Flächeneinheiten pro Gramm (FE/g).

Da es sich bei den Proben um sehr unterschiedliches Material handelt (Sedimentkerne, Sedimentfallen und Oberflächenproben), wird auf eine zusammenfassende Darstellung der einzelnen Meßparameter für alle Proben verzichtet. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt so, daß für jeden Probenahmeort alle gemessenen Parameter beschrieben werden.

3.2.2 Wattenmeerproben

3.2.2.1 Dornumer Nacken (Dor)

Auf dem Dornumer Nacken wurden Oberflächensedimente beprobt. Es wurde jeweils eine Probe aus dem oxischen und eine aus dem anoxischen Bereich des Sandwatts entnommen. Die TOC-Gehalte lagen in beiden Proben bei 0,5 %. Die TN-Gehalte betragen 0,06 %. Die TOC/TN-Verhältnisse waren somit in beiden Proben gleich, der Wert betrug 9,7.

Die Chlorophyllkonzentrationen betragen im anoxischen Sediment 0,31 µg/g und im oxischen Sediment 0,20 µg/g. Die Konzentration im oxischen Sediment betrug somit 65 % der Konzentration im anoxischen Sediment. Bei den cyclischen Chlorophyllabbauprodukten, dem Phaeophytin und den Phaeophorbiden, waren die Unterschiede wesentlich ausgeprägter. Beim Phaeophytin betrug die Konzentration im anoxischen Sediment 0,03 µg/g, während im oxischen Sediment kein Phaeophytin nachzuweisen war. Phaeophorbide konnten in beiden Proben nachgewiesen werden, wobei die Konzentrationen stark voneinander abwichen. Im anoxischen Sediment wurde eine Konzentration von 0,68 µg/g nachgewiesen, während sich im oxischen Sediment nur ein Wert von 0,05 µg/g fand (Abb.3.5).

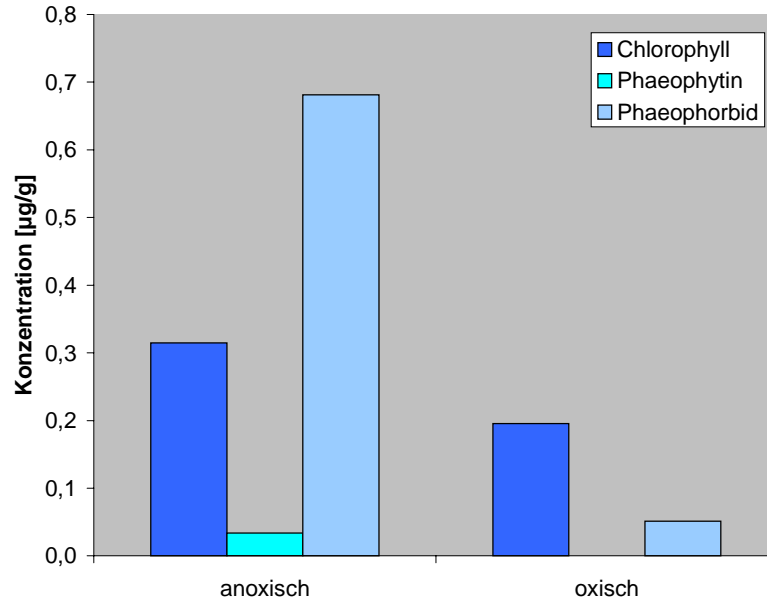


Abb.3.5: Chlorophyll-, Phaeophytin- und Phaeophorbidkonzentrationen der Proben vom Dornumer Nacken

Die Tetrapyrrolkonzentrationen wiesen ähnliche Unterschiede wie die Chlorophylle auf. Hier konnte im anoxischen Sediment eine Konzentration von $1,20 \cdot 10^6$ FE/g (Flächeneinheiten pro Gramm Trockengewicht) nachgewiesen werden. Im oxischen Sediment betrug die Konzentration mit einem Wert von $0,53 \cdot 10^6$ FE/g nur 44 % der Konzentration im anoxischen Sediment (Abb.3.6).

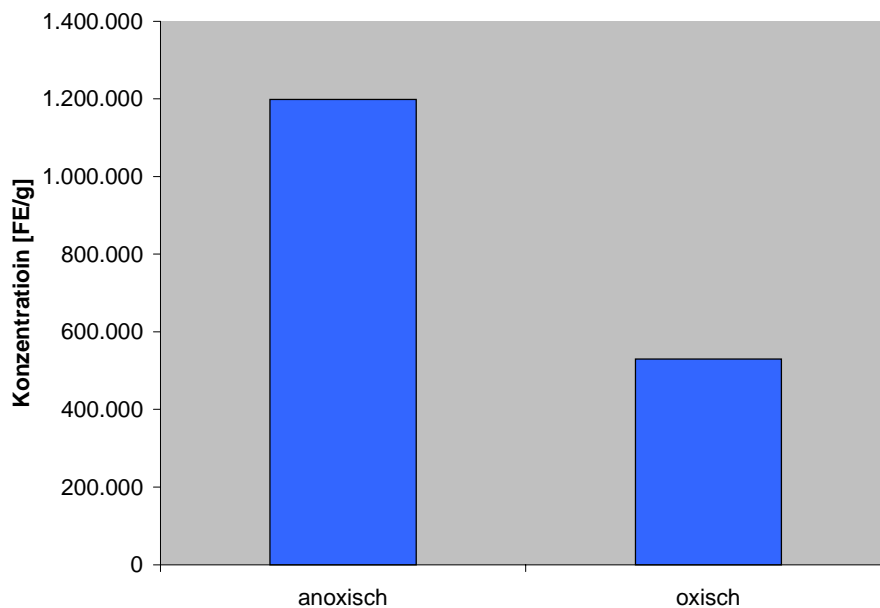


Abb.3.6: Tetrapyrrolkonzentrationen in den Proben vom Dornumer Nacken

3.2.2.2 Cäciliengroden (CG)

Der Sedimentkern bestand aus Schlack, der in einer Tiefe von 3 bis 6 cm mit Pflanzenmaterial durchsetzt war (Abb.3.7). Die oxische Schicht war in diesen Kern nur gering ausgeprägt und betrug 3 bis 4 mm. Diese Schicht wurde nicht gesondert als Probe erfaßt.

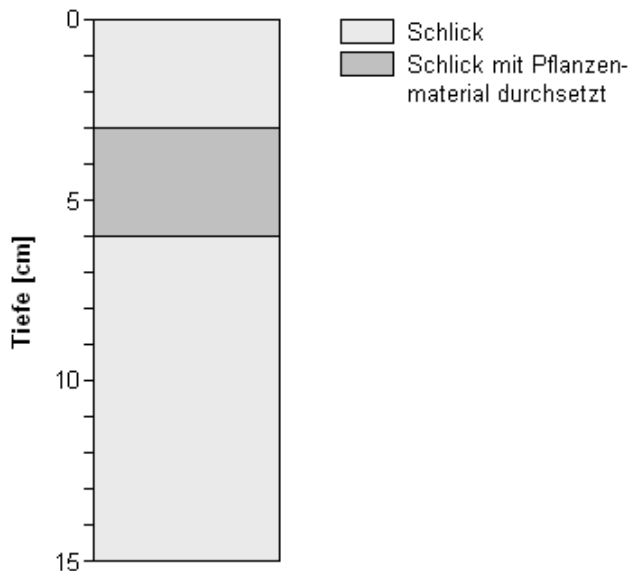


Abb.3.7: Beschreibung des Sedimentkerns aus Cäciliengroden

In diesem Kern wurden TOC-Gehalte von 3,1 % bis 4,5 % gemessen. Der höchste Wert wurde in der Probe aus 3-6 cm Tiefe gemessen. Die Gehalte sanken danach bis auf 3,1 % in 9-12 cm Tiefe ab. In der Probe aus 12-15 cm Tiefe lag der Wert mit 3,2 % nur geringfügig höher (Abb.3.8).

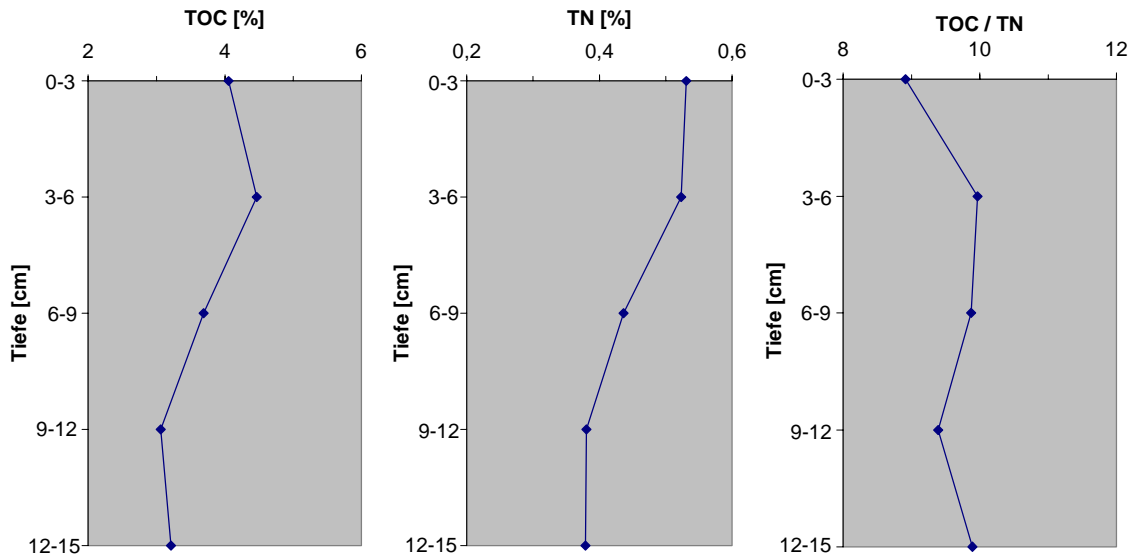


Abb.3.8: TOC-Gehalte, TN-Gehalte und TOC/TN-Verhältnisse in den Proben aus Cäciliengroden

Die TN-Gehalte lagen zwischen 0,38 % und 0,53 %. Der höchste Wert fand sich in der Oberflächenprobe, danach nahmen die Gehalte kontinuierlich ab (Abb.3.8).

Die TOC/TN-Verhältnisse schwankten in diesen Proben minimal. Sie lagen zwischen 8,9 und 10, wobei sich niedrigste Wert in der Oberflächenprobe fand und der höchste in der sich direkt anschließenden Probe (Abb.3.8).

Die Konzentrationen des Chlorophylls und der cyclischen Chlorophyllabbauprodukte zeigen eine ähnliche Tendenz. Die Chlorophyllkonzentrationen des Kerns lagen zwischen 0,80 $\mu\text{g/g}$ und 5,78 $\mu\text{g/g}$. Der höchste Wert wurde in der Probe aus 3-6 cm Tiefe gemessen. Er ist fast doppelt so hoch wie der in der Oberflächenprobe gemessene Wert, wo die Konzentration 2,90 $\mu\text{g/g}$ betrug. Die Konzentrationen an Phaeophytin lagen zwischen 0,24 $\mu\text{g/g}$ und 1,12 $\mu\text{g/g}$. Der höchste Wert wurde auch hier in der Probe aus 3-6 cm Tiefe gemessen, während sich in der Probe aus 6-9 cm mit 0,24 $\mu\text{g/g}$ die niedrigste Konzentration fand. In der Oberflächenprobe konnte ein Wert von 0,41 $\mu\text{g/g}$ nachgewiesen werden. Die Konzentrationen an Phaeophorbiden lagen zwischen 0,35 $\mu\text{g/g}$ und 5,41 $\mu\text{g/g}$. In der Probe aus 3-6 cm Tiefe fand sich mit 5,41 $\mu\text{g/g}$ der Höchstwert, während die Konzentration in der Oberflächenprobe bei 2,49 $\mu\text{g/g}$ lag. Danach nahmen die Konzentrationen aller Parameter auf ein fast konstantes Niveau ab (Abb.3.9).

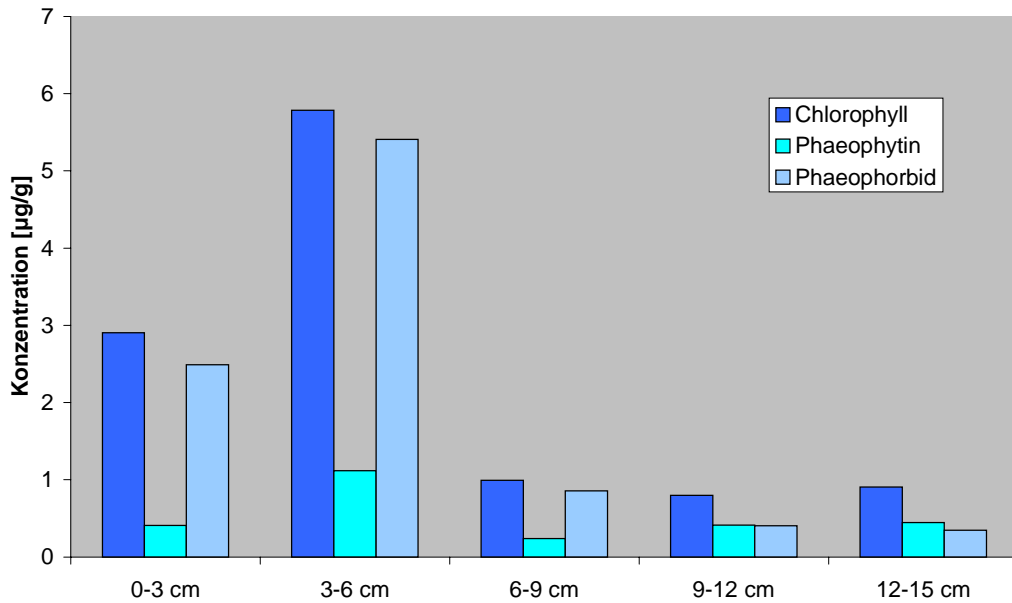


Abb.3.9: Chlorophyll-, Phaeophytin- und Phaeophorbidkonzentrationen in den Proben aus Cäciliengroden

Der Kern zeigte eine Abnahme der Tetrapyrrolkonzentration mit der Tiefe. Der höchste Wert mit einer Konzentration von $1,59 \cdot 10^6$ FE/g wurde in der Oberflächenprobe gefunden. Die geringste Konzentration fand sich in einer Tiefe von 6-9 cm mit einem Wert von $0,60 \cdot 10^6$ FE/g. Anschließend kam es nochmals zu einem leichten Anstieg der Konzentrationen, bis auf einem Wert von $0,78 \cdot 10^6$ FE/g (Abb.3.10).

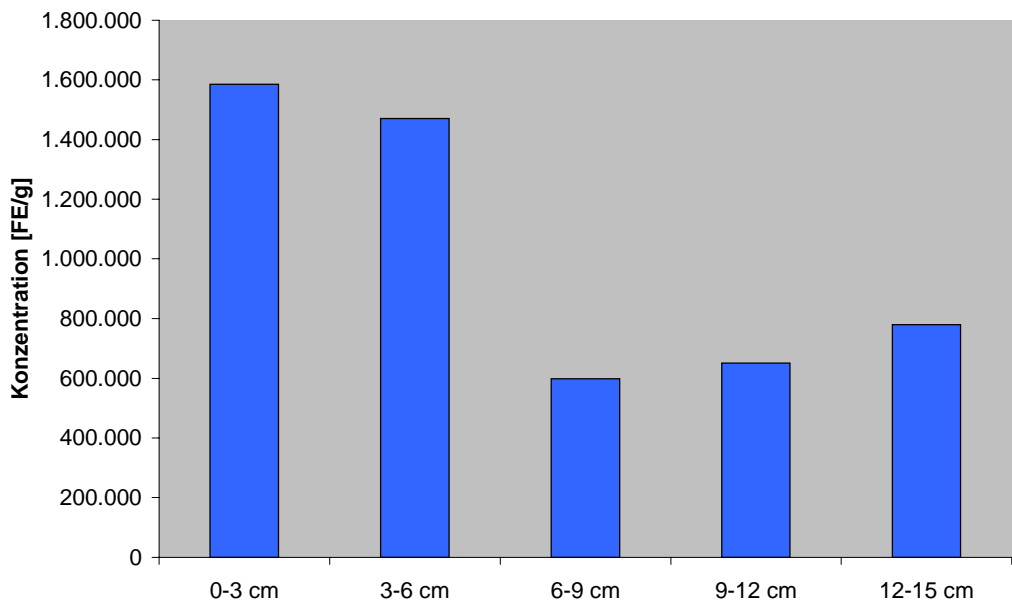


Abb.3.10: Tetrapyrrolkonzentrationen der Proben aus Cäciliengroden

3.2.2.3 Wangerooge (FSW)

In diesem Kern konnten deutlich verschiedene Schichten unterschieden werden (Abb.3.11). Auf der Sedimentoberfläche befand sich eine Cyanobakterienmatte, an die sich eine anoxische Sandschicht anschloß. Es folgte eine ca. 0,5 cm dicke oxische Sandschicht. In einer Tiefe von 1,5 bis 3,5 cm befand sich wiederum eine anoxische Sandschicht, die allerdings mit Pflanzenmaterial durchsetzt war. Der Bereich von 3,5 bis 17 cm war sandig mit anoxischen Bereichen, deren Konzentration zur Kernbasis hin abnahm. Ab einer Tiefe von 17 cm bestand der Kern aus Sand, in den Muschelschalen eingelagert waren.

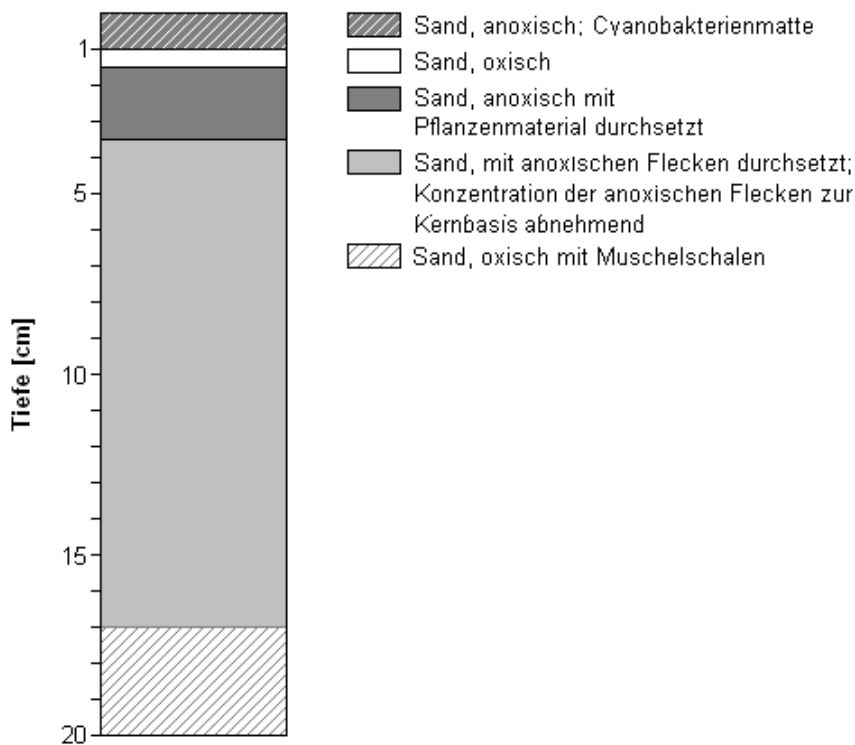


Abb.3.11: Kernbeschreibung des Kerns FSW

Die TOC-Gehalte waren in diesen Proben sehr niedrig, was typisch für Probenmaterial aus dem Sandwatt ist. Die TOC-Gehalte lagen zwischen 0,06 % und 0,42 %. Der höchste Wert fand sich in der Probe aus 1,5-3,5 cm Tiefe, der niedrigste in 14-17 cm Tiefe. Die Konzentrationen stiegen bis zu der Tiefe von 1,5-3,5 cm an und sanken danach gleich wieder ab. Nur in der Probe aus 11-14 cm Tiefe war der Wert mit 0,19 % nochmals geringfügig höher (Abb.3.12).

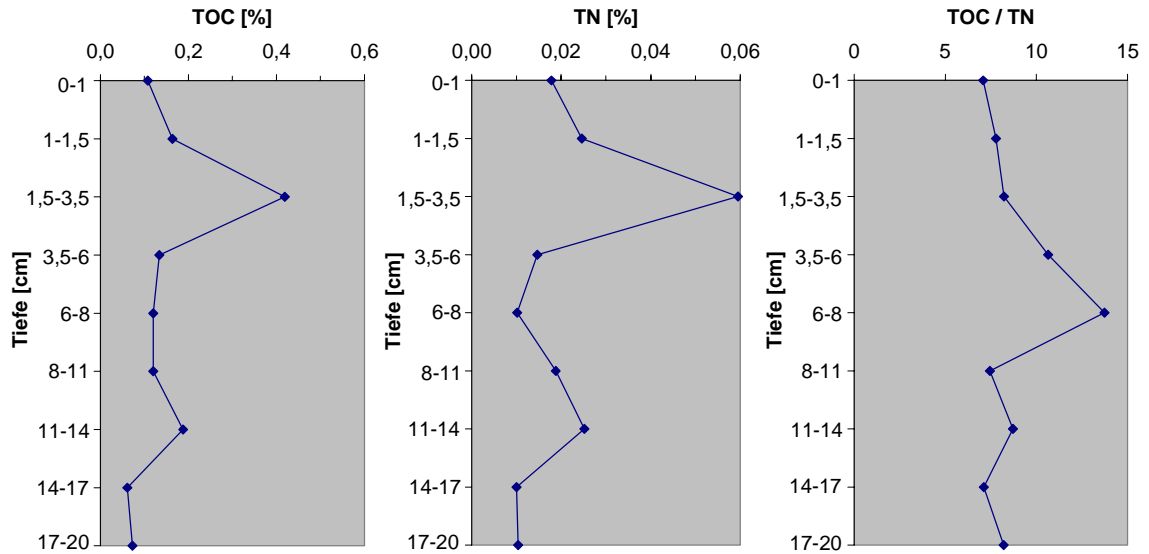


Abb.3.12: TOC-Gehalte, TN-Gehalte und TOC/TN-Verhältnisse in den Wangerooger Proben

Die TN-Gehalte zeigen einen ähnlichen Verlauf, wie die TOC-Gehalte. Sie lagen zwischen 0,01 % und 0,06 %. Der höchste Wert fand sich auch hier in der Probe aus 1,5-3,5 cm Tiefe, der niedrigste in 14-17 cm Tiefe (Abb.3.12).

Die TOC/TN-Verhältnisse schwankten in diesem Kern stark. Die Verhältnisse lagen zwischen 7,1 und 13,7. Die niedrigsten Werte fanden sich in der Oberflächenprobe und in 14-17 cm Tiefe. Der höchste Wert in 6-8 cm Tiefe (Abb.3.12).

Die Chlorophyllkonzentrationen lagen in diesen Proben zwischen 0,2 $\mu\text{g/g}$ und 5,24 $\mu\text{g/g}$. In der Oberflächenprobe wurde eine Konzentration von 0,94 $\mu\text{g/g}$ gemessen. Die Werte stiegen dann bis auf den mit Abstand höchsten Wert an, der in der Probe aus 1,5-3,5 cm Tiefe mit 5,24 $\mu\text{g/g}$ gemessen wurde. Danach fielen die Konzentrationen auf einen Wert von 0,64 $\mu\text{g/g}$, sanken bis in eine Tiefe von 8-11 cm ab und stiegen ab 14 cm Tiefe wieder leicht an. Phaeophytin war nur in der Probe aus 1,5-3,5 cm nachweisbar und die Konzentration lag bei 0,22 $\mu\text{g/g}$. Phaeophorbide waren nur in den drei obersten Proben nachweisbar. Die Konzentrationen stiegen von 0,28 $\mu\text{g/g}$ in der Oberflächenprobe bis auf 1,22 $\mu\text{g/g}$ in der Probe aus 1,5-3,5 cm Tiefe (Abb.3.13).

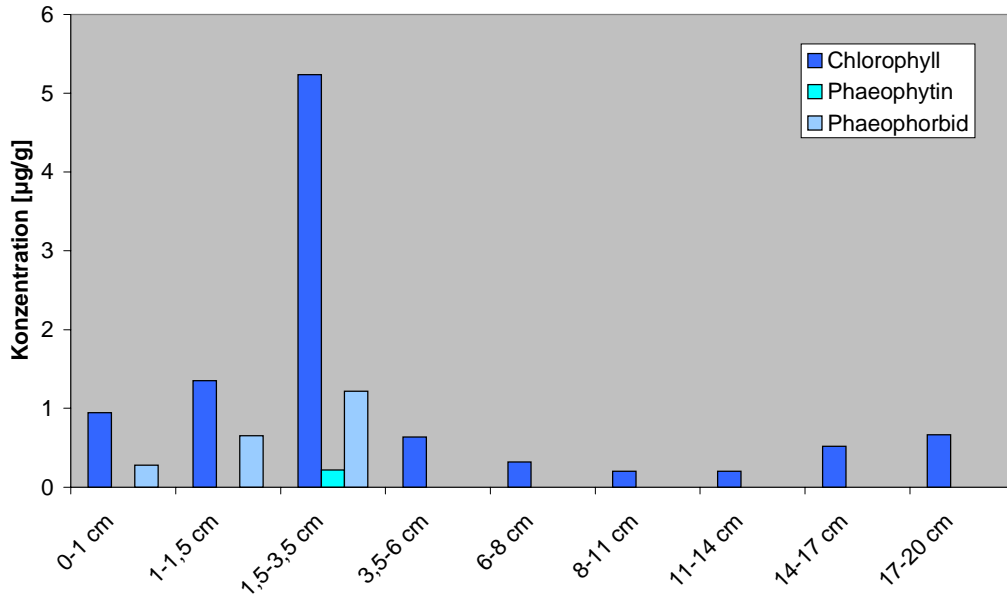


Abb.3.13: Chlorophyll-, Phaeophytin- und Phaeophorbidkonzentrationen in den Wangerooger Proben

Die Tetrapyrrolkonzentrationen lagen zwischen $0,62 \cdot 10^6$ FE/g und $4,71 \cdot 10^6$ FE/g. Die Konzentrationen nahmen im Verlauf des Kerns ab. Die höchste wurde in der Oberflächenprobe gemessen, die niedrigste in der Probe aus 11-14 cm Tiefe. Die Konzentrationen in 14-17 cm und 17-20 cm Tiefe lagen nur wenig über der aus 11-14 cm Tiefe (Abb.3.14).

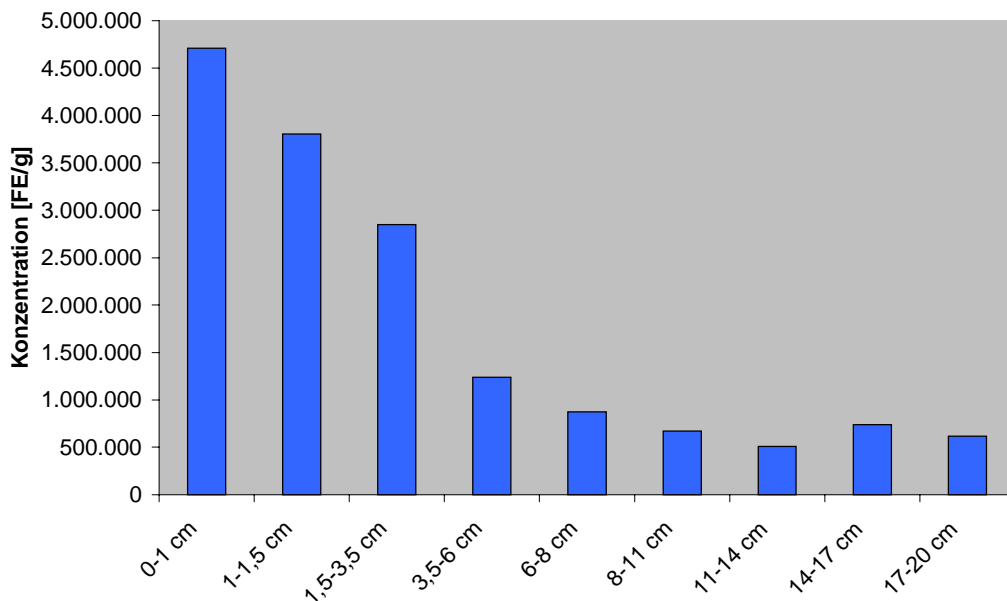


Abb.3.14: Tetrapyrrolkonzentrationen in den Wangerooger Proben

3.2.2.4 Janssand (99-126)

In diesem Kern war die oberste Schicht bis in eine Tiefe von ca. 1,5 cm anoxisch. Es folgte eine Schicht, die mit Torf durchsetzt war. Daran schloß sich ab ca. 21 cm Tiefe eine Torfschicht an. In einer Tiefe von 30 cm war eine Sandschicht erkennbar. In Abbildung 3.15 ist der Kern schematisch dargestellt.

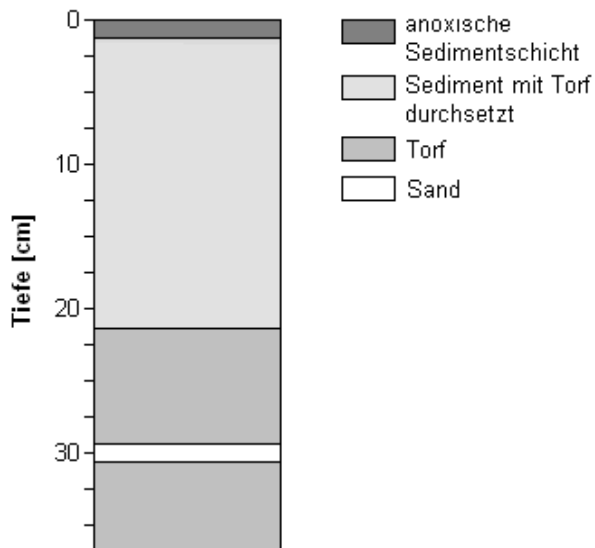


Abb.3.15: Kernbeschreibung des Kerns vom Janssand

Die TOC-Gehalte lagen in den Proben zwischen 2,9 % und 21,9 %. Die Gehalte stiegen bis in 19 cm Tiefe leicht an, von 2,9 % auf 4,6 %. Ab dort erfolgte ein stärkerer Anstieg, in 27-29 cm Tiefe wurde mit 20 % ein erstes Maximum gemessen. Die höchste Konzentration fand sich in einer Tiefe von 31-33 cm, danach fielen die Gehalte wieder stark ab. In 35-37 cm fand sich nur noch eine TOC-Konzentration von 5,8 % (Abb.3.16).

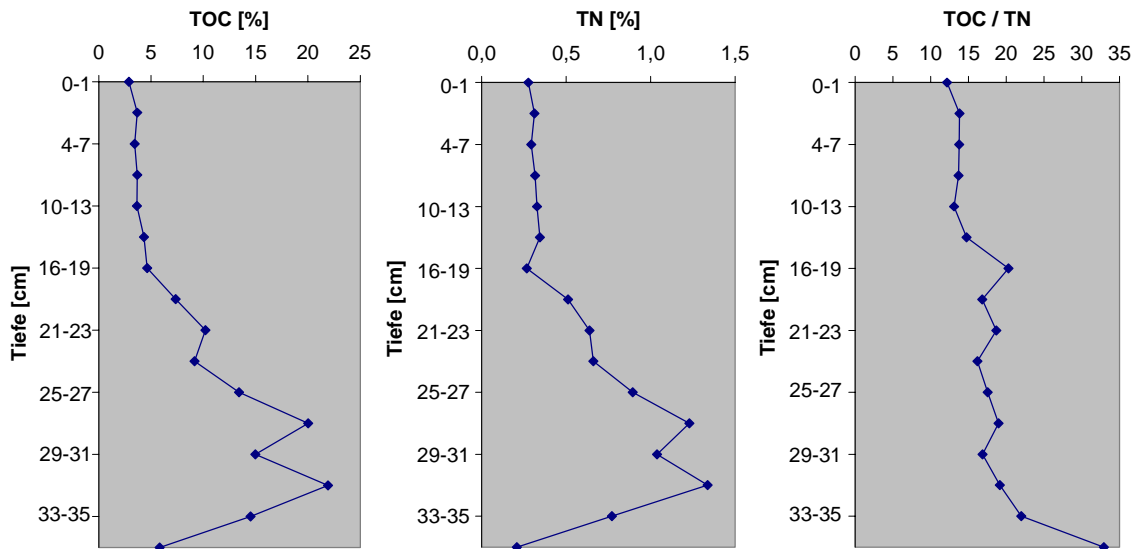


Abb.3.16: TOC-Gehalte, TN-Gehalte und TOC/TN-Verhältnisse der Proben vom Janssand

Die TN-Gehalte zeigten den gleichen Trend wie die TOC-Gehalte. Es wurden Konzentrationen von 0,21 % bis 1,34 % gemessen. Die Konzentrationen stiegen von 0,28 % in der Oberflächenprobe bis auf 1,23 % in 27-29 cm Tiefe an. Der höchste Wert mit 1,34 % wurde in 31-33 cm Tiefe gemessen, danach sanken die Werte bis auf 0,21 % ab (Abb.3.16).

Die TOC/TN-Verhältnisse variierten in diesen Proben zwischen 12,2 und 32,9. In der Oberflächenprobe wurde mit 12,2 der niedrigste Wert gemessen, während die Werte aus 1 bis 10 cm Tiefe mit 13,7 konstant waren. In dem Bereich von 10 bis 29 cm Tiefe schwankten die Werte zwischen 13,1 und 19,0. Ab einer Tiefe von 29 cm stieg das Verhältnis an (Abb.3.16).

Die Chlorophyllkonzentrationen lagen zwischen 0,95 $\mu\text{g/g}$ und 1,99 $\mu\text{g/g}$. Die Konzentration in der Oberflächenprobe lag mit 1,19 $\mu\text{g/g}$ unter dem Wert der Probe aus der Tiefe von 1-4 cm. Hier betrug die Konzentration 1,56 $\mu\text{g/g}$. Danach sanken die Gehalte bis zu der Tiefe von 10-13 cm auf 0,95 $\mu\text{g/g}$ ab. Die Konzentrationen stiegen danach wieder an. In einer Tiefe von 19 bis 33 cm wurde ein Mittelwert von 1,84 $\mu\text{g/g}$ mit einer Standardabweichung von $\pm 0,1$ gemessen. Ab 33 cm Tiefe sanken die Konzentration wieder ab. Phaeophytin konnte nur in der Oberflächenprobe mit einer Konzentration von 0,12 $\mu\text{g/g}$ nachgewiesen werden. Phaeophorbide wurden ebenfalls

nur in der Oberflächenprobe nachgewiesen, ihre Konzentration betrug $0,08 \mu\text{g/g}$ (Abb.3.17).

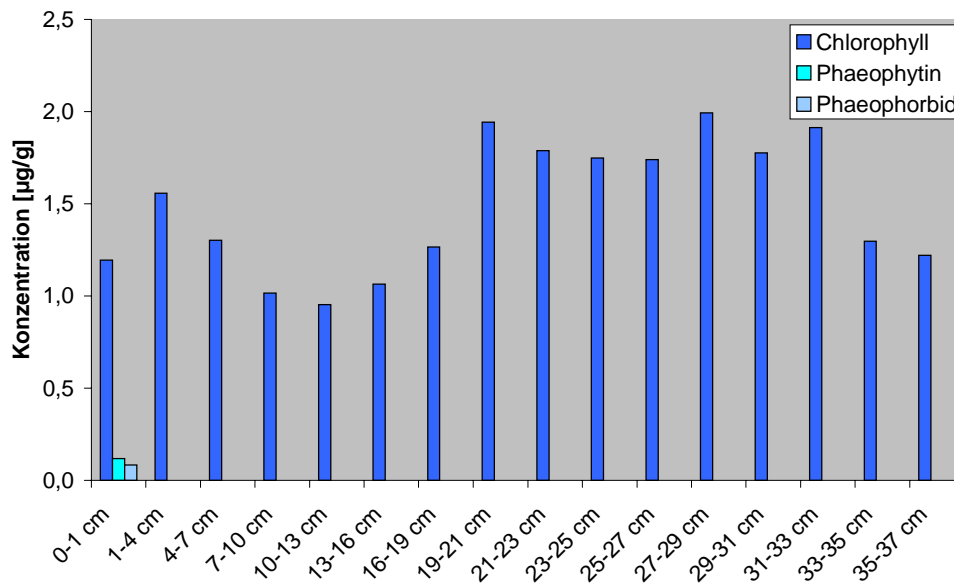


Abb.3.17: Chlorophyll-, Phaeophytin- und Phaeophorbidkonzentrationen in den Proben vom Janssand

Die Tetrapyrrolkonzentration war in der Oberflächenprobe mit einem Wert von $4,51 \cdot 10^6 \text{ FE/g}$ am höchsten. Die niedrigste Konzentration wurde in der darauffolgenden Probe mit einem Wert von $0,42 \cdot 10^6 \text{ FE/g}$ gemessen. Die Konzentrationen stiegen anschließend wieder an und lagen in 7 bis 35 cm Tiefe zwischen $2,12 \cdot 10^6 \text{ FE/g}$ und $3,54 \cdot 10^6 \text{ FE/g}$. Nur in der Probe aus 13-16 cm Tiefe wurde ein niedrigerer Wert gemessen. In 35-37 cm Tiefe lag der Wert mit $1,17 \cdot 10^6 \text{ FE/g}$ ähnlich wie in einer Tiefe von 4-7 cm (Abb.3.18).

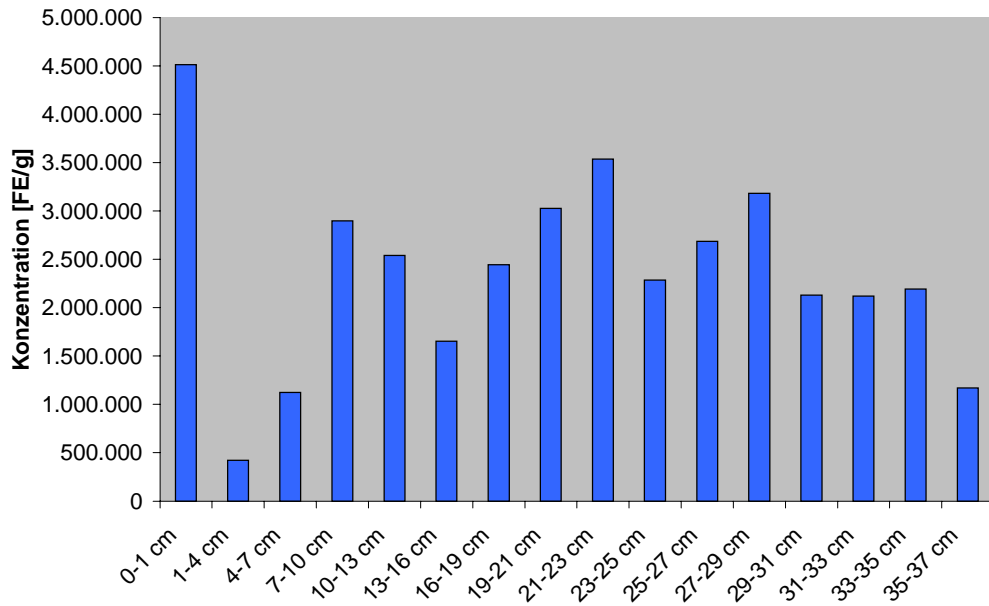


Abb.3.18: Tetrapyrrolkonzentrationen in den Proben vom Janssand

3.2.3 Skagerrakproben

3.2.3.1 Skagerrak (S3-NC8)

An der Oberfläche dieses Kerns war eine oxische Schicht, die bis in eine Tiefe von 4 bis 6 cm reichte. Im Anschluß daran waren die Sedimente suboxisch. Der Kern bestand aus sehr feinkörnigem Sediment, der als toniger Silt (Korngröße bis zu 4 µm) bezeichnet wird. Eine genaue Kernbeschreibung lag nicht vor.

Die TOC-Gehalte betragen in diesem Kern zwischen 1,8 % und 2,9 %, wobei mehr als 70 % der Werte im Bereich von 2,0 % bis 2,4 % lagen. Die TOC-Gehalte nahmen erst leicht zu und erreichten in einer Tiefe von 6-8 cm einen maximalen Wert von 2,5 %. Direkt darauffolgend wurde in 8-10 cm Tiefe einer der niedrigsten Werte des Kerns mit 1,8 % gemessen. Danach sanken die Werte von 2,3 % bis auf eine Konzentration von 1,8 % in 16-18 cm Tiefe. Die TOC-Gehalte stiegen bis in eine Tiefe von 20-22 cm an, fielen nochmals ab bis auf einen Wert von 1,9 % und stiegen dann bis zum Ende des Kerns wieder an. In der tiefsten Probe (40-42 cm) wurde die höchste TOC-Konzentration gemessen (Abb.3.19).

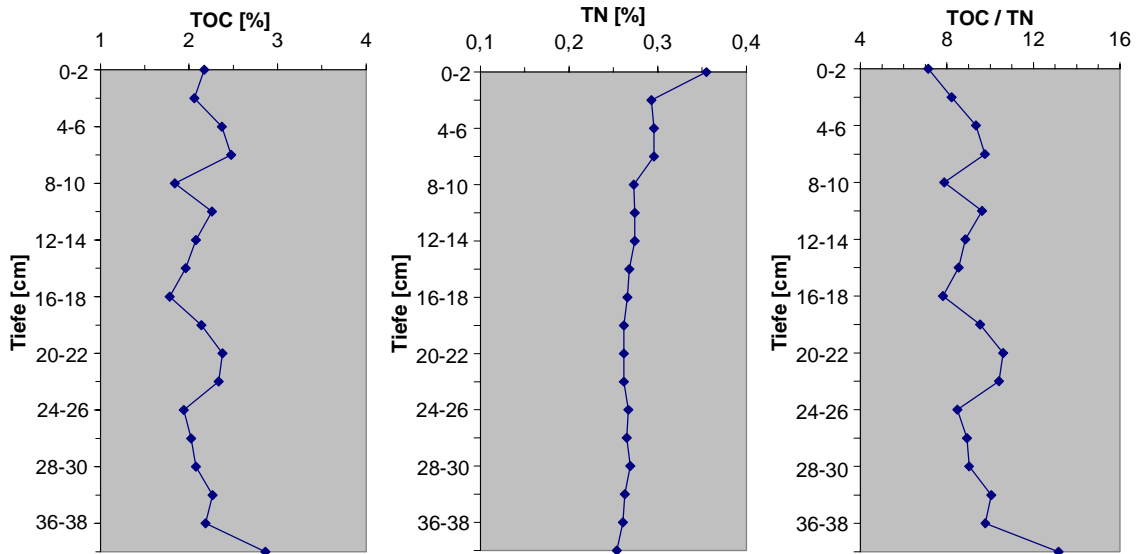


Abb.3.19: TOC-Gehalte, TN-Gehalte und TOC/TN-Verhältnisse der Proben aus dem Skagerrak-Kern NC8

Die TN-Gehalte lagen zwischen 0,25 % und 0,36 %. Der höchste TN-Gehalt wurde mit 0,36 % in der Oberflächenprobe gemessen. In der nächsten Probe in 2-4 cm Tiefe betrug der TN-Gehalt noch 0,29 %. Im Verlauf des Kerns sanken die TN-Gehalte nur noch geringfügig ab. Sie lagen zwischen 0,29 % in 2-4 cm Tiefe und 0,25 % in 40-42 cm Tiefe. Die TN-Gehalte differierten nur minimal über die gesamte Länge des Kerns (Abb.3.19).

Die TOC/TN-Verhältnisse lagen in diesem Kern zwischen 7,1 und 13,2. Der Verlauf entspricht dem der TOC-Gehalte, da die TN-Gehalte nur geringfügig schwankten. Tendenziell kann man von einem Anstieg der Werte im Verlauf des Kerns sprechen (Abb.3.19).

Die Konzentrationen der Tetrapyrrole lagen zwischen $0,77 \cdot 10^6$ FE/g in einer Tiefe von 40-42 cm und $7,29 \cdot 10^6$ FE/g in einer Tiefe von 8-10 cm. Die Tetrapyrrolkonzentrationen stiegen ausgehend von $2,61 \cdot 10^6$ FE/g an der Oberfläche bis in eine Tiefe von 8-10 cm an, hier lag der Wert bei $7,29 \cdot 10^6$ FE/g. Die Konzentration sank danach bis in eine Tiefe von 12-14 cm wieder ab, gefolgt von einem weiteren Anstieg bis in die Tiefe von 18-20 cm, hier betrug der Wert $6,51 \cdot 10^6$ FE/g. Die Konzentrationen sanken nochmals ab auf $1,26 \cdot 10^6$ FE/g in 22-24 cm Tiefe und stiegen danach bis auf einen Wert von $3,40 \cdot 10^6$ FE/g in 26-28 cm Tiefe. Zum Ende des Kerns fielen die Tetrapyrrolkonzentrationen nochmals ab (Abb.3.20).

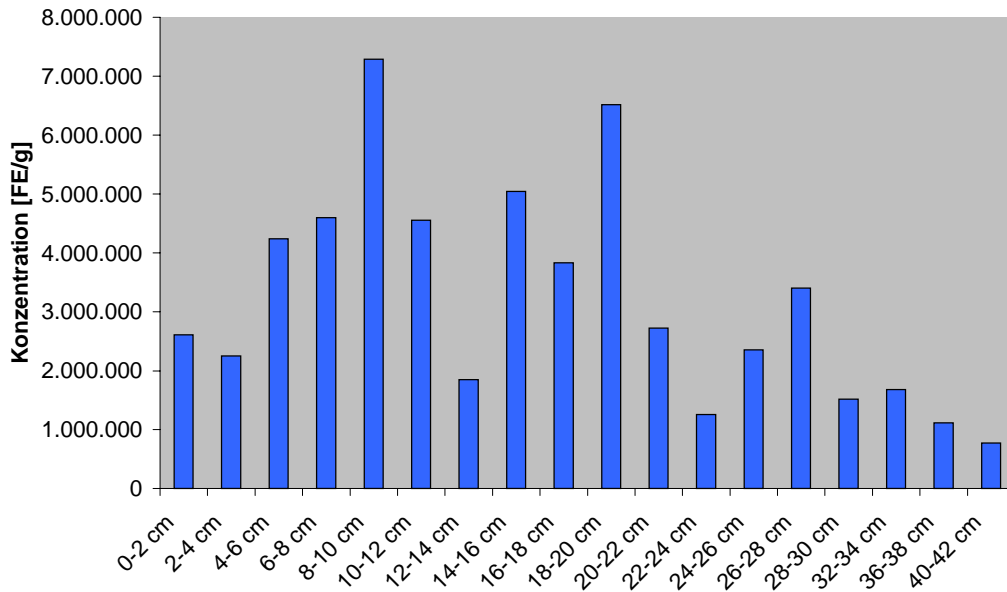


Abb.3.20: Tetrapyrrolkonzentrationen in den Proben aus dem Skagerrak-Kern NC8

3.2.3.2 Skagerrak (S3-NC51)

Dieser Kern zeigte die gleichen Charakteristika wie der andere Skagerrak-Kern. Die oxische Schicht reichte auch hier bis in 4 bis 6 cm Tiefe, daran schloß sich ein suboxisches Sediment an. Bei diesem Sediment handelte es sich ebenfalls um tonigen Silt. Eine genaue Kernbeschreibung lag nicht vor.

Die TOC-Gehalte zeigten in diesem Kern einen exponentiellen Verlauf. Die Konzentrationen lagen zwischen 1,7 % und 2,6 %. Der höchste Wert wurde in der Oberflächenprobe gemessen, danach nahmen die Konzentrationen mit zunehmender Tiefe kontinuierlich ab. Bis zu einer Tiefe von 11 cm nahmen die Gehalte schneller ab, sie sanken von 2,6 % auf 2,0 %. Im Bereich von 13 bis 47 cm sanken die Konzentrationen nur noch geringfügig von 1,9 % auf 1,7 % (Abb.3.21).

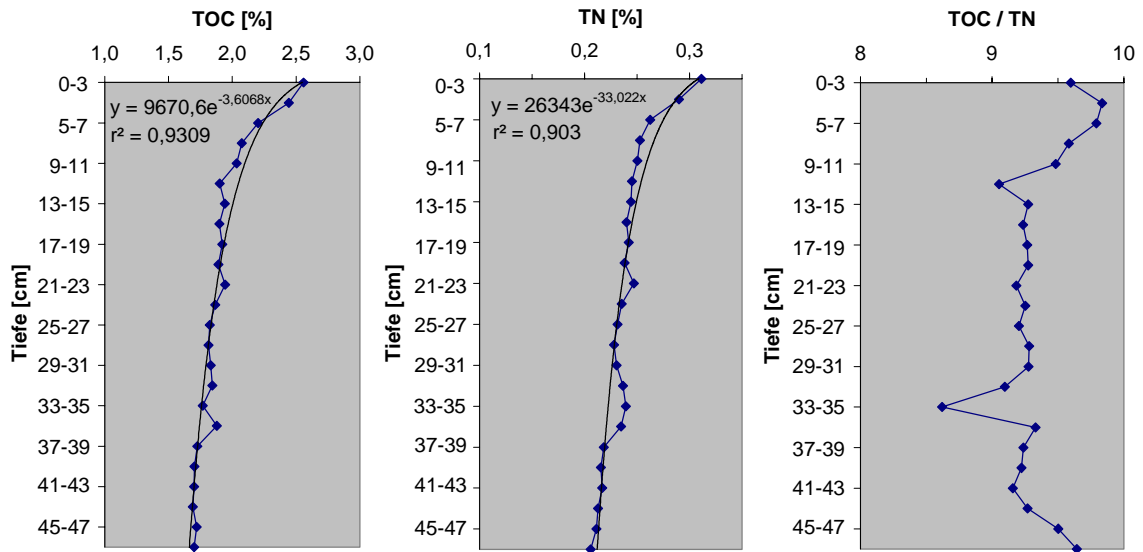


Abb.3.21: TOC-Gehalte, TN-Gehalte und TOC/TN-Verhältnisse in den Proben aus dem Skagerrak-Kern NC51

Die TN-Gehalte zeigen ebenfalls einen exponentiellen Verlauf. Die Konzentrationen lagen zwischen 0,21 % und 0,31 %, wobei der höchste Wert ebenfalls in der Oberflächenprobe gemessen wurde und der niedrigste am Kernende. Die Abnahme erfolgte kontinuierlich über den gesamten Kern. In den ersten 7 cm des Kerns sank die Konzentration von 0,31 % auf 0,26 %. Danach sanken die Werte langsamer von 0,25 % auf 0,21 % (Abb.3.21).

Die TOC/TN-Verhältnisse waren in diesem Kern sehr konstant. Sie lagen zwischen 8,6 und 9,8, wobei der Wert von 8,6 eine Ausnahme darstellte, da 75 % der Werte zwischen 9,1 und 9,5 lagen (Abb.3.21).

Die höchsten Tetrapyrrolkonzentrationen wurden hier mit einem Wert von $10,85 \cdot 10^6$ FE/g in der Oberflächenprobe gemessen. Die Konzentrationen sanken danach auf einen Wert von $2,55 \cdot 10^6$ FE/g ab. Die Konzentrationen schwankten im Verlauf des Kerns. In einer Tiefe von 9 bis 13 cm waren keine Tetrapyrrole nachweisbar. Sehr geringe Gehalte fanden sich auch in den Tiefen von 17 bis 21 cm, 27 bis 31 cm und 37 bis 41 cm. In den anderen Proben lagen die Werte zwischen $0,65 \cdot 10^6$ FE/g und $3,08 \cdot 10^6$ FE/g, nur in der Probe aus 43-45 cm Tiefe wurde mit $6,21 \cdot 10^6$ FE/g ein wesentlich höherer Wert gemessen (Abb.3.22).

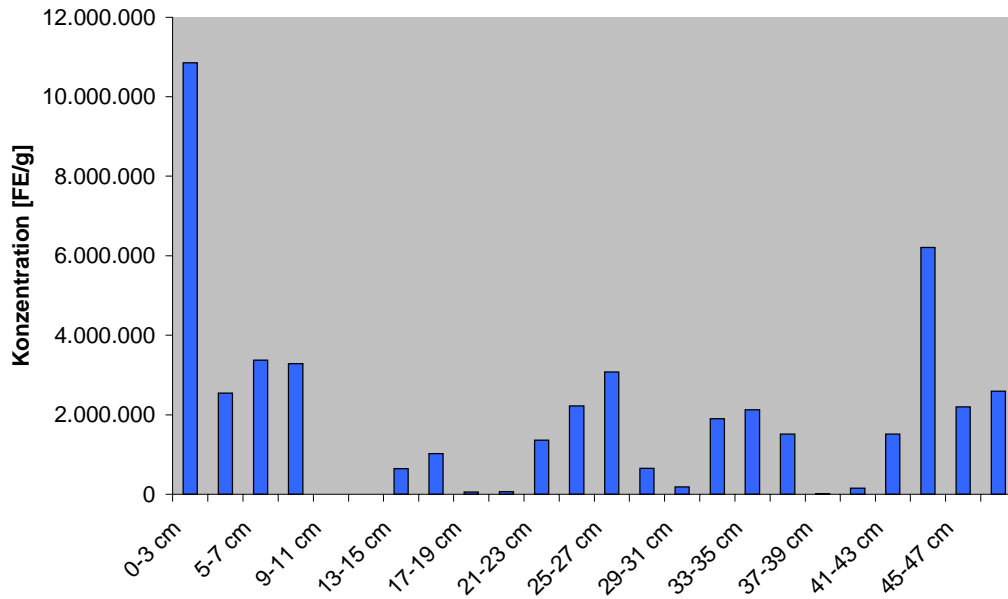


Abb.3.22: Tetrapyrrolkonzentrationen in den Proben aus dem Skagerrak-Kern NC51

3.2.4 Schwarzes Meer (BC21)

Der Sedimentkern wurde mittels eines 50x50 cm Kastengreifers genommen, Unterkerne wurden anschließend mittels eines 70x8 cm i.D. Kernrohr entnommen. Bei den angegebenen Tiefen handelt es sich um Werte, die um die bei der Entnahme auftretende Kompaktion korrigiert wurden.

In dem Kern konnten drei verschiedene Ablagerungsbereiche unterschieden werden. Bei der ersten Schicht (Unit I) handelte es sich um marin abgelagertes Sediment, das durch das Auftreten von hellen und dunklen Schichten charakterisiert war. Es folgte in einer Tiefe von 32,5 bis 42,2 cm ein Turbidit, der ebenfalls zur Unit I gehörte. Ab einer Tiefe von 44,6 cm lag eine Sapropellage vor. In Abbildung 3.23 ist neben der schematischen Darstellung der Lithologie des Kerns auch ein Foto abgebildet.

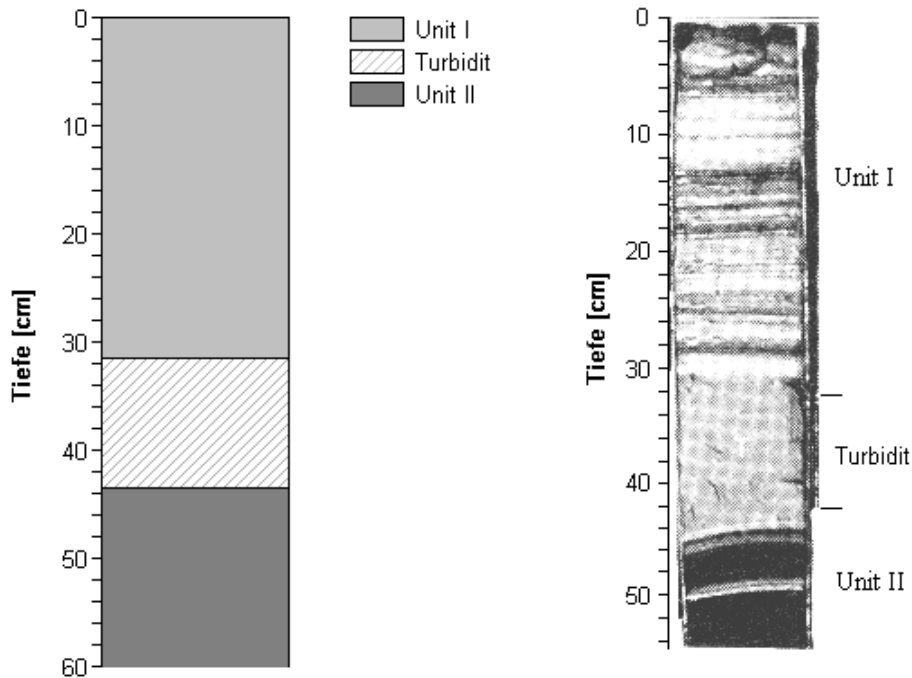


Abb.3.23: Schematische Darstellung und Fotografie des Kerns (nach ARTHUR et al., 1994). Die angegebenen Werte entsprechen den um die Kompaktion korrigierten Tiefen.

In diesem Kern differierten die TOC-Gehalte stark. Sie lagen zwischen 1,6 % in einer Tiefe von 32,5 cm und 12,6 % in einer Tiefe von 51,8 cm.

In dem Kurvenverlauf der TOC-Gehalte lassen sich drei Bereiche erkennen. In den Proben bis in eine Tiefe von 27,7 cm lagen die TOC-Gehalte zwischen 4,8 % und 7 %. Eine Ausnahme bildeten die Proben in 10,8 cm und 13,3 cm Tiefe, hier wurden mit 4,1 % niedrigere Gehalte gemessen. Danach nahmen die Konzentrationen ab und waren in dem Bereich von 32,5 bis 39,8 cm mit Werten von 1,6 % konstant. Ab einer Tiefe von 42,2 cm stiegen die TOC-Gehalte stark an. Die maximale Konzentration wurde mit einem Wert von 12,6 % in einer Tiefe von 51,8 cm gemessen. Anschließend sanken die Werte wieder leicht ab (Abb.3.24).

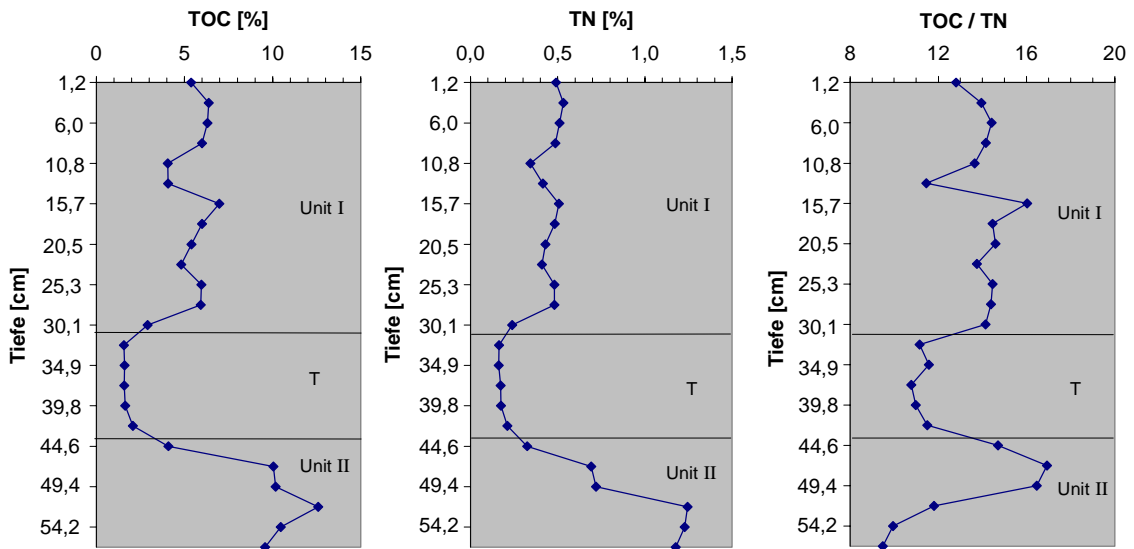


Abb.3.24: TOC-Gehalte, TN-Gehalte und TOC/TN-Verhältnisse in den Proben aus dem Schwarzen Meer

Die TN-Gehalte zeigten einen ähnlichen Verlauf, wie die TOC-Gehalte. Sie können ebenfalls in drei Bereiche aufgeteilt werden. Die TN-Gehalte lagen bis zu einer Tiefe von 27,7 cm zwischen 0,41 % und 0,53 % mit Ausnahme der Probe in 10,8 cm Tiefe, wo ein TN-Gehalt von 0,34 % gemessen wurde. Die Konzentrationen nahmen danach ab und lagen in der Tiefe von 32,5 bis 39,8 cm bei Werten von 0,16 % und 0,17 %. Anschließend kam es zu einem Anstieg der TN-Gehalte bis zu einer Tiefe von 51,8 cm, wo eine Konzentration von 1,25 % gemessen wurde. Die Werte sanken danach nur geringfügig ab (Abb.3.24).

Die TOC/TN-Verhältnisse lagen in diesem Kern zwischen 9,5 und 16,9 in einer Tiefe von 56,6 cm bzw. 47 cm. Bis in eine Tiefe von 30,1 cm lag das Verhältnis zwischen 12,8 und 14,6, mit Ausnahme der Werte in einer Tiefe von 13,3 und 15,7 cm, hier lagen die Werte bei 11,5 bzw. 16,0. In der Tiefe von 32,5 bis 42,2 cm lagen die Verhältnisse zwischen 10,8 und 11,6. Danach folgten drei Proben mit Werten zwischen 14,7 und 16,9. In den Proben aus der Tiefe von 51,8 bis 56,6 cm lagen die Verhältnisse niedriger, mit Werten zwischen 9,5 und 11,8 (Abb.3.24).

Die Tetrapyrrolkonzentration können wie die TOC- und TN-Gehalten in drei Bereiche eingeteilt werden. Der erste Bereich reicht bis in 30,1 cm Tiefe. In einer Tiefe von 1,2 bis 8,4 cm lagen die Konzentrationen zwischen $1,77 \cdot 10^6$ FE/g und $13,69 \cdot 10^6$ FE/g, wobei sich der niedrigste Wert in einer Tiefe von 8,4 cm fand, der höchste in der

Oberflächenprobe. Die Konzentration stieg anschließend bis auf einen Wert von $16,05 \cdot 10^6$ FE/g in einer Tiefe von 13,3 cm an. Danach nahm die Konzentration bis in eine Tiefe von 32,5 cm ab. In dem Bereich von 34,9 bis 44,6 cm wurden geringere Konzentrationen mit Werten von $0,30 \cdot 10^6$ FE/g bis $1,95 \cdot 10^6$ FE/g gemessen. Danach kam es zu einem starken Anstieg, wobei die Konzentrationen in einer Tiefe von 51,8 cm mit einem Wert von $26,16 \cdot 10^6$ FE/g ihr Maximum erreichten. In 54,2 cm Tiefe fand sich nochmals ein sehr geringer Wert mit $3,94 \cdot 10^6$ FE/g (Abb.3.25).

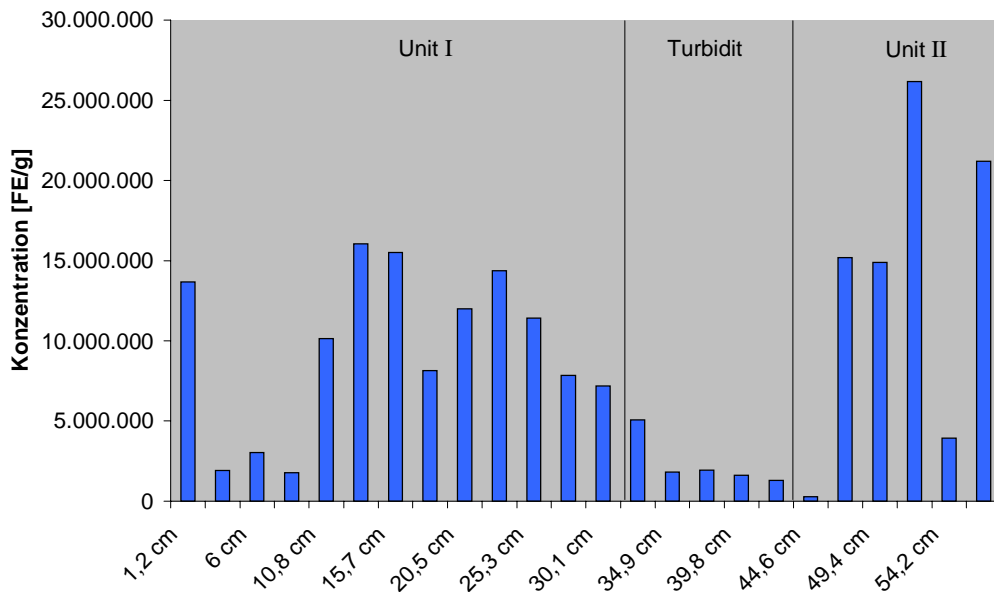


Abb.3.25: Tetrapyrrolkonzentrationen in den Proben aus dem Schwarzen Meer

3.2.5 Marmarameer (MSK)

Bei diesen Proben handelte es sich um Material aus einer Sedimentfalle (Honjo Typ Mark 5) mit einer Fangfläche von $0,5 \text{ m}^2$. Die Sedimentfalle wurde in Intervallen von 14 Tagen beprobt. Bei dem absedimentierten Material handelte es sich um sehr feines, homogenes Material, wobei die in der Sedimentfalle enthaltenen Mengen stark variierten.

Die TOC-Gehalte lagen in diesen Proben zwischen 2,6 % im Probennahmezeitraum vom 16. August - 30. August und 3,9 % in der vom 7. Juni - 21. Juni genommenen Probe.

Die TOC-Gehalte nahmen bis zur Probe vom 7. Juni - 21. Juni leicht zu und erreichten hier die maximale Konzentration mit einem Wert von 3,9 %. Danach sanken die Gehalte ab und lagen in der Probe vom 16. August - 30. August bei 2,6 %. Die TOC-Gehalte waren dann bis zum Ende der Probenserie konstant (Abb.3.26).

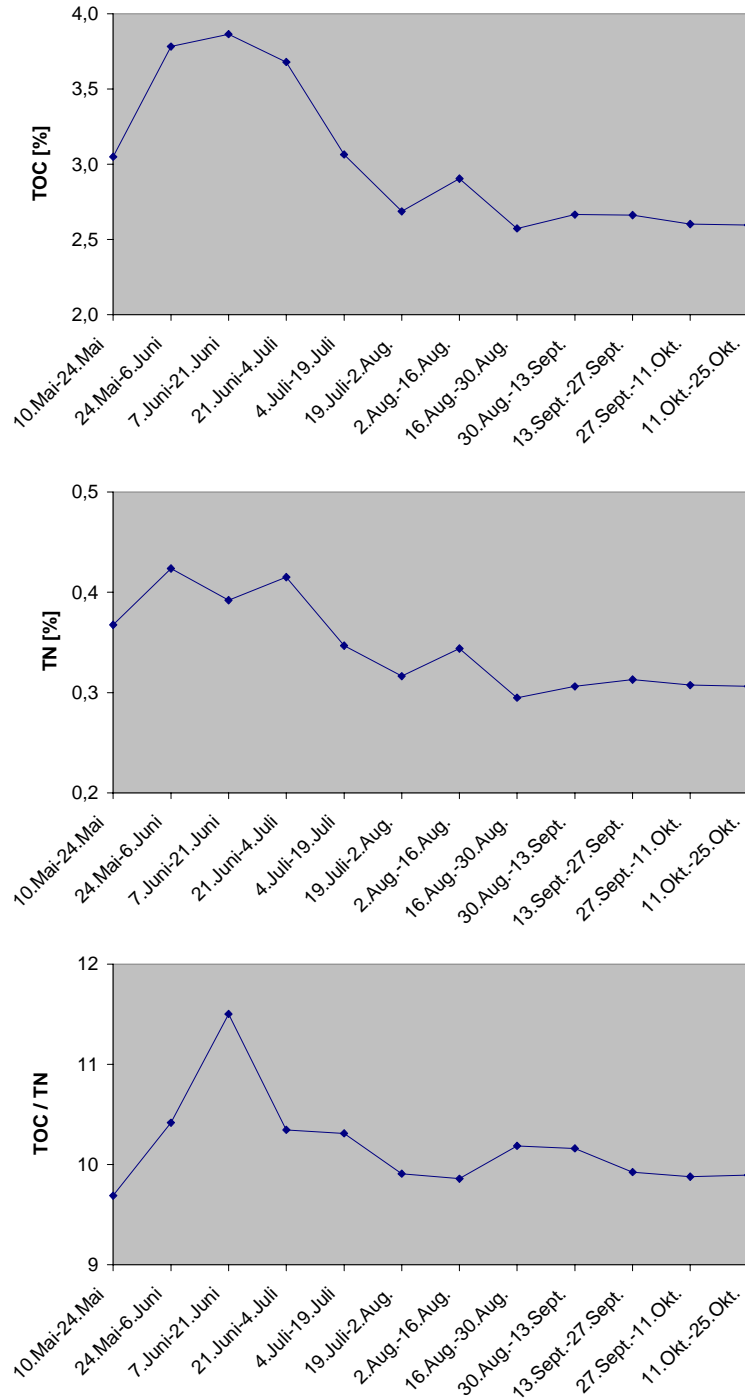


Abb.3.26: TOC-Gehalte, TN-Gehalte und TOC/TN-Verhältnisse der Proben aus dem Marmarameer

Die TN-Konzentrationen zeigten einen ähnlichen Verlauf, wie die TOC-Gehalte. Sie betrugen zwischen 0,30 % in der Probe vom 16. August - 30. August und 0,42 % in der Probe vom 24. Mai - 7. Juni.

Die TN-Gehalte stiegen bis zur Probe vom 21. Juni - 4. Juli an. Eine Ausnahme war die Probe vom 7. Juni - 21. Juni, hier war der Wert mit 0,39 % geringfügig niedriger als bei der vorherigen bzw. nachfolgenden Probennahme. Die Werte sanken in den Proben, die nach dem 4. Juli genommen worden waren, ab. Ab der Probe vom 19. Juli variierten die Konzentrationen nur wenig. Eine Ausnahme stellte die Probe aus dem Zeitraum vom 2. August - 16. August dar, in der ein geringfügig höherer TN-Gehalt gemessen wurde (Abb.3.26).

Die TOC/TN-Verhältnisse waren relativ konstant, wenn man die Probe vom 7. Juni - 21. Juni mit einem Wert von 11,5 unberücksichtigt läßt. Die Werte lagen zwischen 9,7 in der Probe vom 10. Mai - 24. Mai und 10,4 in der Probe vom 24. Mai - 7. Juni (Abb.3.26).

Die höchste Tetrapyrrolkonzentration wurde in der ersten Probe (10. Mai - 24. Mai) mit einem Wert von $9,08 \cdot 10^6$ FE/g gemessen. In der folgenden Probe sank die Konzentration auf einen Wert von $33,4 \cdot 10^5$ FE/g. Es kam zu einem weiteren leichten Anstieg Anfang Juni (7. Juni - 21. Juni) auf einen Wert von $3,96 \cdot 10^6$ FE/g, wobei dieser Wert auch bei der nächsten Probennahme Ende Juni (21. Juni - 4. Juli) erreicht wurde. Danach kam es zu einem starken Rückgang der Konzentrationen bis auf einen Wert von $0,04 \cdot 10^6$ FE/g in der Probe vom 19. Juli - 2. August, dem niedrigsten der gesamten Probenserie. Die Werte blieben niedrig mit Ausnahme der Proben vom 16. August - 30. August und 11. Oktober - 25. Oktober, hier stiegen die Konzentration auf Werte von $1,09 \cdot 10^6$ FE/g bzw. $1,78 \cdot 10^6$ FE/g (Abb.3.27).

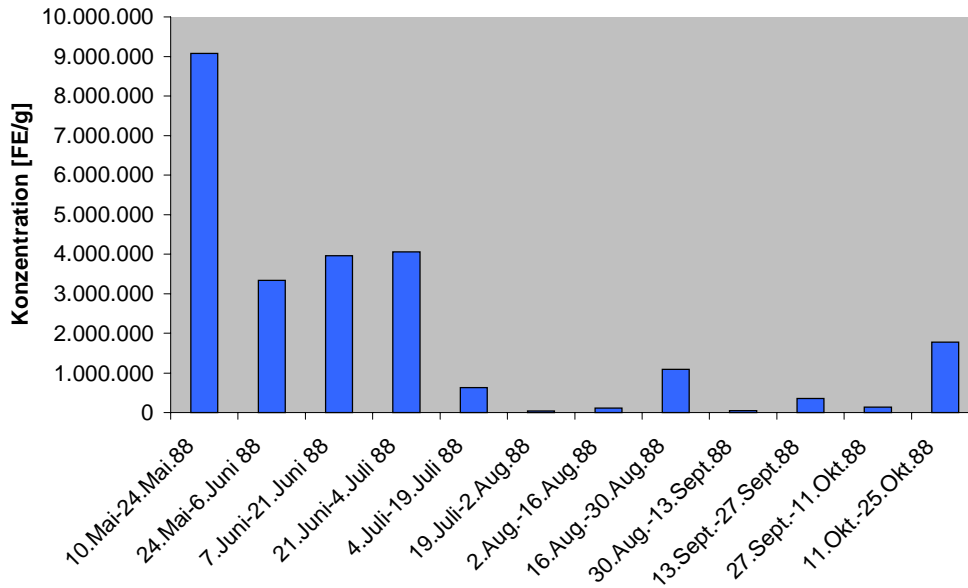


Abb.3.27: Tetrapyrrolkonzentrationen in den Proben aus dem Marmarameer

3.2.6 Südchinesisches Meer (SO 50/29)

Der Kern zeigte eine sehr einheitliche Lithologie (Abb.3.28). Er besteht aus siltigem Ton und ist bis in eine Tiefe von 965 cm oxisch bzw. suboxisch. Dieser Nachweis konnte durch die Bestimmung von Nitrat gezeigt werden, das bis in eine Tiefe von 965 cm nachgewiesen werden konnte (LIEBEZEIT, pers. Mitteilung). In einer Tiefe von 302 bis 304 cm befand sich eine Ascheschicht und in 335 bis 354 cm Tiefe eine stark sandige Foraminiferenschicht (gehäusebildene Einzeller). Foraminiferen waren außerdem unregelmäßig über den gesamten Kern verteilt (SIMANOWSKY, 1988).

Der Kern wurde nicht komplett beprobt, sondern es standen 30 Proben zur Verfügung, die über die gesamte Kernlänge verteilt waren.

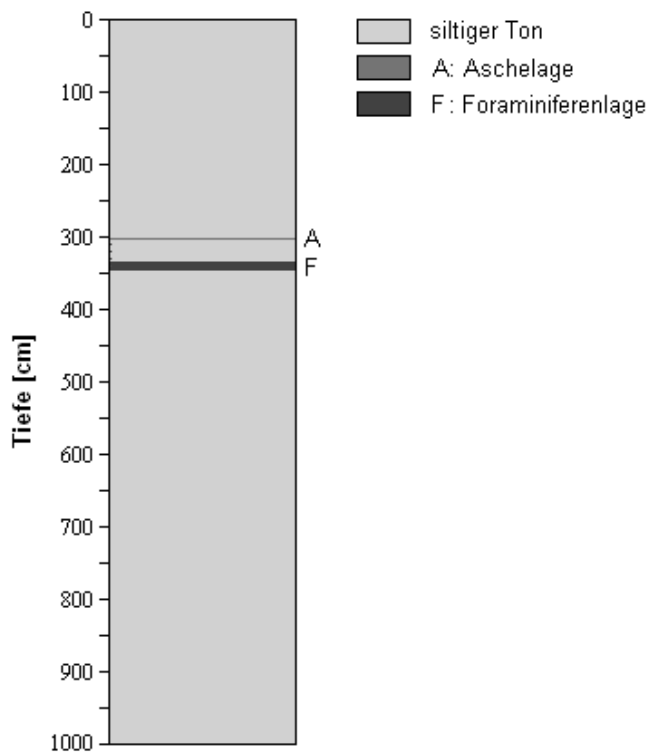


Abb.3.28: Kernbeschreibung des Kerns aus dem Südchinesischem Meer (nach SIMANOWSKY, 1988)

Die TOC-Gehalte zeigten in diesem Kern einen stark schwankenden Verlauf. Die Konzentrationen lagen zwischen 0,3 % in einer Tiefe von 650-665 cm und 1,1 % in einer Tiefe von 382-392 cm. Die TOC-Gehalte stiegen bis in eine Tiefe von 200-215 cm an und erreichten hier ein Maximum mit 1,0 % und fielen danach wieder ab. Eine Ausnahme stellte der Wert in einer Tiefe von 382-392 cm dar, hier stieg die TOC-Konzentration auf den maximalen Wert von 1,1 %. Ab einer Tiefe von 750 cm variierten die TOC-Werte nur noch minimal (Abb.3.29).

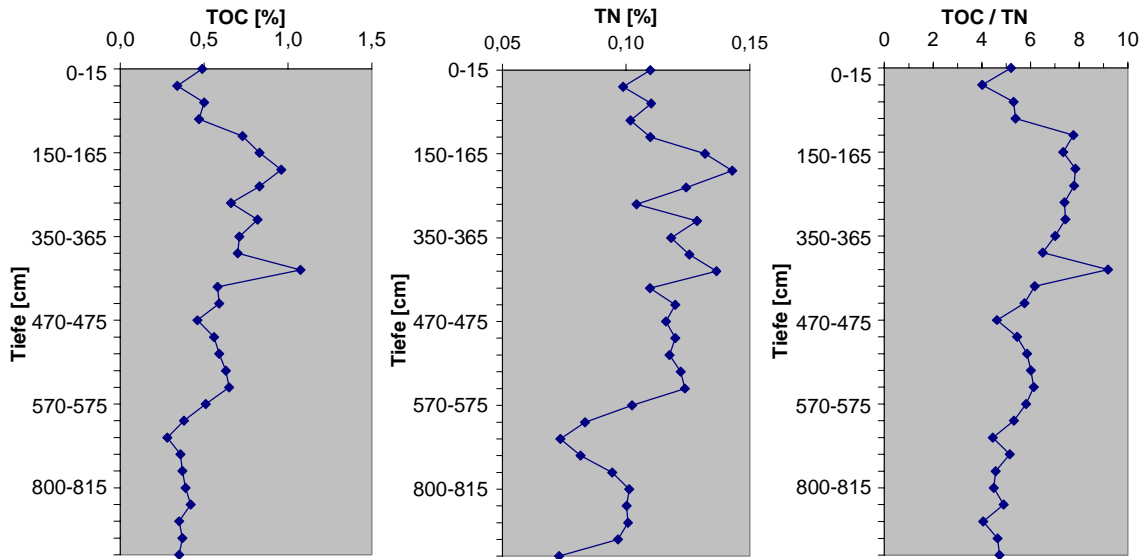


Abb.3.29: TOC-Gehalte, TN-Gehalte und TOC/TN-Verhältnisse der Proben aus dem Südchinesischen Meer

Die TN-Gehalte der Proben variierten nicht so stark wie die TOC-Gehalte. Sie lagen zwischen 0,07 % in einer Tiefe von 650-665 cm und 0,14 % in einer Tiefe von 200-215 cm. Die Gehalte schwankten am Anfang nur wenig, stiegen dann bis in eine Tiefe von 200-215 cm an und sanken danach tendenziell ab, wobei in 300-315 cm der Wert mit 0,10 % etwas niedriger und in 382-392 cm Tiefe mit 0,14 % etwas höher lag als in den benachbarten Proben. Ab 570 cm Tiefe kam es zu einem starken Rückgang der TN-Gehalte bis in eine Tiefe von 665 cm, danach stiegen die Gehalte bis auf einen Wert von 0,10 % in 800 cm Tiefe an. In einer Tiefe von 450 bis 565 cm und 750 bis 915 cm zeigten die Werte nur geringe Schwankungen (Abb.3.29).

Die TOC/TN-Verhältnisse lagen in diesem Kern zwischen 4,0 in einer Tiefe von 20-25 cm und 9,2 in einer Tiefe von 382-392 cm. Es waren zwei Bereiche erkennbar. In einer Tiefe bis 75 cm lagen die Werte zwischen 4,0 und 5,4. In der Probe aus 100-115 cm Tiefe war der Wert mit 7,8 wesentlich größer. Danach war eine tendenzielle Abnahme der Werte erkennbar. Eine Ausnahme bildete die Probe aus 382-392 cm Tiefe, hier wurde mit 9,2 der höchste Wert des gesamten Kerns erreicht (Abb.3.29).

Die Konzentrationen an Tetrapyrrole schwankten in diesen Proben ebenso wie die TOC- und TN-Gehalte. Die Werte lagen zwischen $0,03 \cdot 10^6$ FE/g in der Oberflächenprobe und $5,32 \cdot 10^6$ FE/g in einer Tiefe von 470-475 cm.

Die Tetrapyrrolkonzentrationen zeigten keinen generellen Trend. Sie stiegen bis auf einen Wert von $3,39 \cdot 10^6$ FE/g in einer Tiefe von 320-325 cm an, sanken anschließend bis auf $0,43 \cdot 10^6$ FE/g in 400-415 cm Tiefe und stiegen danach stark an. Sie erreichten in einer Tiefe von 470-475 cm ein Maximum mit einem Wert von $5,32 \cdot 10^6$ FE/g. Die Gehalte sanken dann wieder ab, aber die Konzentrationen lagen aber immer noch über dem Wert der Oberflächenprobe. In 890-900 cm wurde nochmals ein Anstieg der Konzentrationen gemessen (Abb.3.30).

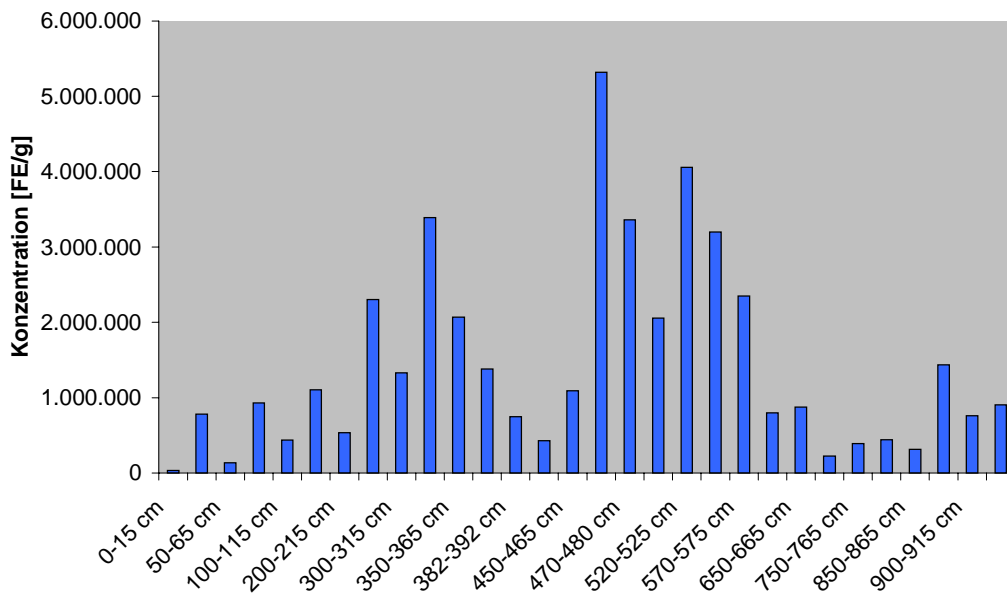


Abb.3.30: Tetrapyrrolkonzentrationen der Proben aus dem Südchinesischem Meer

4 Diskussion

4.1 Isolierung und Charakterisierung linearer Tetrapyrrole

UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektroskopie beruht auf der Tatsache, daß Atome und Moleküle in der Lage sind wellenlängenspezifisch Licht zu absorbieren. Hierfür wird bei der UV/VIS-Spektroskopie Licht aus dem sichtbaren (400 - 800 nm) und ultravioletten (10 – 400 nm) Bereich des elektromagnetischen Spektrums verwendet. Bei Molekülen in Lösung beschränkt man sich dabei in der Regel auf den Bereich von 200 bis 800 nm, da unterhalb von 200 nm das Lösungsmittel eine Eigenabsorption zeigt, die das Spektrum der zu untersuchenden Substanz überlagert.

Das Absorptionsspektrum ist auf die Anregung von Elektronen in den Atomen oder Molekülen infolge der Lichtabsorption zurückzuführen. Das Absorptionsmaximum entspricht dabei den diskreten Molekülzuständen, die von der Struktur, Geometrie und Symmetrie der Moleküle abhängen (PERKAMPUS, 1993). Dieses kann bei der Untersuchung von Einzelsubstanzen zu diskreten und für bestimmte Chromophore charakteristischen Banden in den Spektren führen, durch die eine Identifizierung der Substanzen möglich wird.

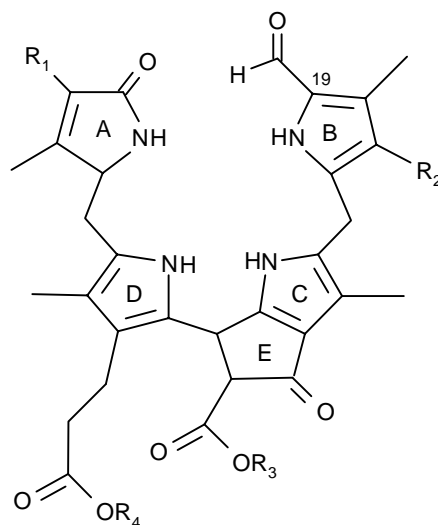
In dieser Arbeit wurden die UV/VIS-Spektren mit Hilfe des Diodenarraydetektors (DAD) während der HPLC-Messung aufgenommen. Dieses hatte den Vorteil, daß man das Spektrum einer einzelnen Substanz erhält und außerdem nur eine sehr kleine Probenmenge benötigt.

Die Absorptionsspektren wiesen zwei Banden in dem Bereich von 300 bis 400 nm auf. Für Tetrapyrrole ist bekannt, daß die Lage der Absorptionsbanden von der Zahl der konjugierten Ringe abhängig ist. Es kommt dabei zu einer hypsochromen Verschiebung der Banden, je weniger Ringe konjugiert sind.

Die Bande bei 315 nm läßt demnach auf ein Monopyrrol (α -Formylpyrrol) schließen (GOSSAUER, 1994). Die Absorptionsbande im Bereich von 361 nm weist auf ein konjugiertes π -Elektronensystem hin. Dieses konjugierte π -Elektronensystem muß sich aufgrund der spektroskopischen Charakteristika über die Ringe C und E und/oder den Ring B erstrecken, da ein Monopyrrol mit einer Absorptionsbande bei 315 nm nur als

endständiger Ring (Ring A) auftreten kann. Andernfalls würden sich andere spektroskopische Charakteristika ergeben (FALK, 1989).

Absorptionsspektren mit den hier gefundenen Banden werden auch in der Literatur für lineare Tetrapyrrole beschrieben. Diese Moleküle entsprechen dem Strukturtyp eines 4,5-Seco-4,5-dioxophytoporphyrints, der in der Literatur häufig auch als 1-Formyl-19-oxobilan bezeichnet wird (Abb.4.1) (MÜHLECKER et al., 1997). Hierbei muß beachtet werden, daß die Numerierung der Kohlenstoffatome in den Bilanen nicht denen der linearen Tetrapyrrole entspricht, bei denen die Numerierung wie in den Chlorophyllen beibehalten wurde (s. Seite 1 und Strukturanhang Abb.7.1).



19-Formyl-oxobilan

Abb.4.1: Abbildung eines 19-Formyl-oxobilans

Im Bereich >400 nm sind keine Banden mehr vorhanden. Banden in diesem Bereich wären charakteristisch für ein ausgedehntes konjugiertes π -Elektronensystem, wie es im Chlorophyll und vergleichbaren Molekülen vorkommt (FALK, 1989). Ein solches System kann somit hier ausgeschlossen werden.

Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie unterscheidet sich grundlegend von anderen spektroskopischen Methoden. Bei der Massenspektrometrie werden nicht die für Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus eines Moleküls notwendigen

Energien gemessen, sondern es wird eine partielle Produktanalyse eines Reaktionsprozesses durchgeführt. Dieser Prozeß wird dadurch eingeleitet, daß die Moleküle in der Gasphase ionisiert werden. Die dabei ablaufenden Reaktionen hängen nicht nur von den vorhandenen funktionellen Gruppen, sondern weitgehend auch von der Gesamtstruktur des Moleküls ab. Als Ergebnis erhält man ein Fragmentierungsmuster, aus dem auf die Struktur der Verbindung geschlossen werden kann. Das Fragmentierungsmuster ist dabei aber von den Aufnahmebedingungen und dem verwendeten Gerät abhängig (BUDZIKIEWICZ, 1992).

Zur Probenaufgabe in das Massenspektrometer wurde die Methode der direkte Probeneinführung gewählt, da es sich bei den zu messenden Substanzen um schwerflüchtige Verbindungen handelt. Bei der direkten Probenaufgabe werden die Ionen direkt aus einer kondensierten Phase in die Gasphase überführt. Außerdem bietet diese Methode den Vorteil, das hier nur eine geringfügige thermische und katalytische Zersetzung stattfindet.

Die Ionisierung der Proben erfolgte mittels Felddesorption. Dazu wird die zu messende Substanz direkt auf eine feste Oberfläche (Emitter) aufgebracht und einem starken elektrischen Feld ausgesetzt. Als Emitter dient ein dünner Wolframfaden, auf dem feine Kohlenstoffnadeln aufgewachsen sind. Zwischen Emitter und Gegenelektrode liegt eine Spannung von mehreren kV.

Massenspektrum

Bei den Massenspektren trat das Problem auf, das nur sehr wenig Substanz für die Messung zur Verfügung stand. Daher tritt in den Massenspektren ein relativ hohes Untergrundrauschen auf, durch das eine Interpretation der Spektren erschwert wird. Es werden daher vor allen Dingen die Peaks mit hohen Intensitäten berücksichtigt. Ein zusätzliches Problem war, daß die Substanzen durch die HPLC nicht vollständig getrennt werden konnten (Abb.3.2). Daher ist eine Kontamination der Proben durch eine Ko-Elution der Peaks nicht ausgeschlossen. Es wurde von beiden Peaks ein Massenspektrum aufgenommen sowie ein Massenspektrum der Gesamtfraktion. Die Massenspektren zeigten allerdings keine Unterschiede in den auftretenden Massen und im Fragmentierungsmuster. Daher wird im Folgenden nur noch ein Massenspektrum exemplarisch besprochen.

Aufgrund der Absorptionsspektren wurde vermutet, daß die vorliegende Substanz dem Strukturtyp eines linearen Tetrapyrrols entspricht. Das Massenspektrum wird daher mit bereits in der Literatur veröffentlichten Massenspektren verglichen (z.B. MÜHLECKER et al., 1997). Die dort abgebildeten Massenspektren zeigen ähnliche Fragmentierungsmuster, besitzen aber eine abweichende Molekülmasse.

In dem hier vorliegenden Massenspektrum konnte davon ausgegangen werden, daß der Peak bei m/z 707,1 der Molekülpeak (M) der Verbindung ist. Lineare Tetrapyrrole besitzen eine gerade Anzahl von Stickstoffatomen, daher muß es sich bei dem Peak um $M + H$ handeln, da bei einer geraden Anzahl von Stickstoffatomen gilt, daß die Molekülmasse gerade ist (BUDZIKIEWICZ, 1992).

Die Massendifferenz von 29 weist auf die Abspaltung einer Formylgruppe hin, die typischerweise in linearen Tetrapyrrolen als funktionelle Gruppe am Ring B vorkommt. Die Massendifferenz von 26 kann auf die Abspaltung einer Vinylgruppe zurückgeführt werden, die in linearen Tetrapyrrolen als funktionelle Gruppe am Ring A vorkommt. Diese Vinylgruppe kommt ebenfalls im Chlorophyll a vor und gibt einen Hinweis darauf, daß es sich bei den linearen Tetrapyrrolen um Abbauprodukte des Chlorophyll a handelt. Zusätzlich konnte noch eine Massendifferenz von 45 beobachtet werden, die wahrscheinlich auf die Abspaltung einer Ethanolgruppe zurückzuführen ist. Die Peaks bei m/z 582,9 und m/z 554,8 können durch eine Abspaltung der Ringe A bzw. B erklärt werden. Die Ringe A bzw. B unterscheiden sich in den einzelnen Tetrapyrrolen nur wenig, so daß durch einen Vergleich mit der Literatur diese Peaks relativ sicher zugeordnet werden konnten.

In Tabelle 4.1 sind die verschiedenen Massen zusammen mit dem vermutlich abgespalteten Fragment aufgeführt.

m/z	Relative Intensität [%]	
707,1	100	M + H
677,4	23	M – CHO
632,2	18	M – C ₂ H ₄ OH, – CHO
582,9	30	M – Ring A, – H
556	44	M – Ring A, – CHO
554,8	71	M – Ring B
530,9	65	M – Ring B, – C ₂ H ₂ , + H
433	5	M – Ring A, – Ring B
421	11	M – Ring A, – Ring B, – CH ₃

Tab.4.1: Massen aus dem Massenspektrum und vermutlich abgespaltete Fragmente (die vermuteten Strukturen der Fragmente sind im Strukturanhang (Abb.7.19) dargestellt)

Aus dem Absorptionsspektrum und den Massenspektrum kann folgender Strukturvorschlag (Abb.4.2) abgeleitet werden:

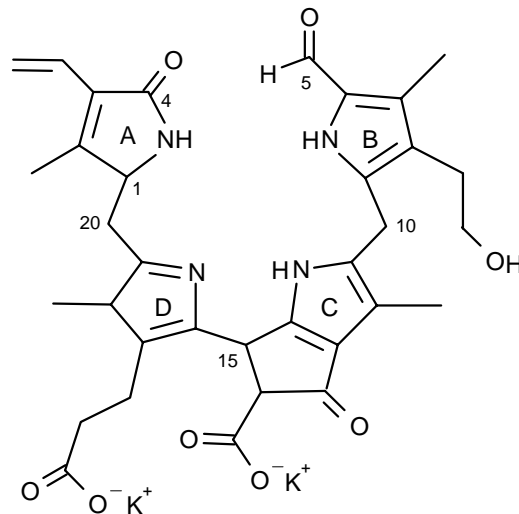


Abb.4.2: Strukturvorschlag für die nachgewiesenen Tetrapyrrole

Aufgrund des hohen Untergrundrauschens und der möglichen Kontamination durch eine Ko-Elution der Peaks ist eine eindeutige Struktur nicht zu bestimmen. Für eine genauere Strukturuntersuchung wäre der Einsatz einer HPLC-MS sinnvoll, da hierbei eine Kontamination der Proben durch Ko-Elution ausgeschlossen werden kann. Dieses Gerät stand hier aber nicht zur Verfügung. Daher stellt der hier gemachte Strukturvorschlag nur eine mögliche Struktur da.

4.2 Sedimentproben

4.2.1 Wattenmeerproben

4.2.1.1 Das Wattenmeer

Das Wattenmeer ist ein Teil der Nordsee, der den küstennahen Flachmeerbereich mit einer mittleren Breite von 10 km umfaßt und sich von Den Helder (Niederlande) bis über Esbjerg (Dänemark) hinaus erstreckt. Die Gesamtfläche beträgt rund 8000 km², von denen etwa 60 % auf deutsches Hochheitsgebiet entfallen.

Die auffälligste Erscheinung im Wattenmeer ist, daß große Teile regelmäßig zweimal täglich im Rhythmus der Gezeiten trockenfallen. Dadurch werden die Oberflächensedimente regelmäßig mit Sauerstoff versorgt, so daß eine oxische Schicht ausgebildet wird. Die Stärke der oxischen Schicht ist dabei von der Korngröße des Sediments abhängig; je feiner die Sedimentpartikel sind, um so geringer ist die oxische Schicht ausgebildet.

Die Wattsedimente setzen sich aus einem stark wechselnden Gemisch von Ton, Silt und Sand zusammen, wobei sich die Sedimente in Abhängigkeit von Wassertiefe, Tidenströmung und Seegang verteilen. Generell werden sie zur Tidenhochwasserlinie hin feiner. Das abgelagerte Material wird durch die Nordsee und die Flüsse in das Wattenmeer eingetragen. Darüber hinaus trägt die Erosion am Meeresboden und den Küsten zum Sedimenteintrag bei.

Die untersuchten Sedimentproben stammen aus dem trockenfallenden (eulitoral) Bereich des niedersächsischen Wattenmeeres.

4.2.1.2 Dornumer Nacken (Dor)

Bei den Proben vom Dornumer Nacken handelte es sich um Oberflächenproben, anhand derer untersucht werden sollte, ob ein Unterschied in der Konzentration an linearen Tetrapyrrolen in oxischen und anoxischen Sedimenten festgestellt werden kann.

Insgesamt fanden sich in den Proben aus diesem Gebiet geringe Konzentrationen an Tetrapyrrolen, Chlorophyll, Phaeophytin, Phaeophorbiden, TOC und TN. Dieses ist in der Hauptsache darauf zurückzuführen, daß die Proben aus dem Sandwatt stammen. Das Sandwatt ist charakterisiert durch einen geringen Anteil an feinkörnigen

Sedimentpartikeln sowie durch sehr geringe Mengen an organischem Material. Die Ausbildung eines Sandwatts erfolgt in Bereichen, in denen aufgrund höherer Strömungsgeschwindigkeiten nur geringe Mengen sehr feiner Partikel abgelagert werden können. Im Sandwatt beträgt der Anteil der Sedimentpartikel mit einer Größe von weniger als $63 \mu\text{m}$ (Feinfraktion) nur etwa 10 %. Es ist bekannt, daß die Korngrößenverteilung einen entscheidenden Einfluß auf die Anreicherung von organischem Material in marinen Sedimenten hat (VAN STRAATEN, 1954; WIRTH & WIESNER, 1988), da der überwiegende Teil des organischen Materials über die partikuläre Phase in das Sediment eingetragen wird (DEGENS, 1970). Das organische Material adsorbiert dabei an mineralische Partikel und sinkt mit diesen zu Boden. Dabei werden die anorganischen Partikel durch organische Partikel miteinander verklebt, so daß sich größere Sedimentflocken bilden, die eine höhere Sinkgeschwindigkeit besitzen (IRION, 1994). Es wird vermutet, daß diese Adsorption, die überwiegend an sehr feinkörnigen Partikeln stattfindet, im wesentlichen zur Erhaltung des organischen Materials in Sedimenten beiträgt (HEDGES & KEIL, 1995). Der geringe Anteil der Feinfraktion hat demnach auch die geringen Konzentrationen der gemessenen Parameter zur Folge.

Die TOC- und TN-Gehalte waren in den vorliegenden Proben mit 0,5 % bzw. 0,06 % sehr niedrig. Aus den molaren Konzentrationen der Verbindungen kann das TOC/TN-Verhältnis gebildet werden, das herangezogen wird, um marines und terrestrisches organisches Material zu unterscheiden. Bei den vorliegenden Proben ergab sich ein TOC/TN-Verhältnis von 10,1. Dieses Verhältnis lag geringfügig höher, als es für marine Sedimente zu erwarten war. Marine Proben sind in der Regel stickstoffreich, da marines Plankton sich durch hohe Gehalte an Proteinen auszeichnet. Diese Proben weisen somit ein geringeres TOC/TN-Verhältnis auf als terrestrische Proben (KNICKER et al., 1996). In der Literatur werden für marine Sedimente Werte von unter 10 angegeben (PARSON, 1975) und für terrestrische Sedimente Werte von >12 (KUKAL, 1971). Diese Werte sind aber nur als Richtwerte zu verwenden, da die elementare Zusammensetzung auch durch diagenetische Prozesse beeinflusst werden kann. Während der Diagenese kommt es zu einem Verlust an Stickstoff, wobei Stickstoff aus Proteinen leicht von Bakterien abgebaut werden kann, so daß sich das TOC/TN-Verhältnis zu höheren Werten hin verschiebt. Der hier gemessene Wert von 10,1 kann somit sowohl auf einen Eintrag von terrestrischem Material in das Sediment als auch

auf diagenetisch überprägtes Material hinweisen. Allerdings kann nur aufgrund des TOC/TN-Verhältnisses keine eindeutige Aussage darüber gemacht werden, woher das organische Material stammt. Im Wattenmeer fehlen zwar wesentliche Zuflüsse aus dem Hinterland, aber in der Literatur (DE GROOT, 1964) wurde ein Schlicktransport von Rhein und Maas bis zur friesischen Wattenmeerküste nachgewiesen. Ein Eintrag von terrestrischem Material ist somit auch nicht auszuschließen.

In der anoxischen Probe waren wesentlich höhere Konzentrationen an Chlorophyll, Phaeophytin, Phaeophorbiden und linearen Tetrapyrrolen als in der oxischen Probe zu verzeichnen. Da beide Proben die gleichen Gehalte an TOC und TN aufwiesen, kann dieses auf die Ablagerungsbedingungen, oxisch oder anoxisch, zurückgeführt werden. Die Erhaltung organischer Moleküle war somit unter anoxischen Bedingungen besser. Diese Ergebnisse werden durch Angaben in der Literatur bestätigt (z.B. HENDRY et al., 1987; HULTHE et al., 1998; KRISTENSEN et al., 1995; ORR et al., 1958, YACOBI et al., 1991).

Es zeigte sich, daß beim Chlorophyll und seinen cyclischen Abbauprodukten die Konzentrationsunterschiede zwischen anoxischer und oxischer Probe unterschiedlich ausgeprägt waren. Beim Chlorophyll war die Konzentration in der anoxischen Probe um das 1,6-fache höher als in der oxischen Probe. Bei den Phaeophorbiden zeigte sich dagegen eine wesentlich größere Differenz. Hier war die Konzentration im anoxischen Sediment um das 13-fache höher als im oxischen Sediment. Phaeophytin konnte hingegen nur in der anoxischen Probe nachgewiesen werden. In der oxischen Probe war es wahrscheinlich schon zum Phaeophorbid abgebaut worden.

Werden diese Ergebnisse mit den Literaturaussagen zusammengenommen, so kann man davon ausgehen, daß Chlorophyll unter anoxischen Bedingungen besser erhalten wird. Der Chlorophyllabbau ist in anoxischen Sedimenten offensichtlich verlangsamt. Für oxische Sedimente wird dagegen geschätzt, daß 50 % des eingetragenen Chlorophylls innerhalb von drei Wochen metabolisiert werden (ABELE-OESCHGER, 1991).

Die wesentlich höhere Konzentration von Phaeophorbiden im anoxischen Sediment scheint darauf hinzuweisen, daß diese Verbindung unter anoxischen Bedingungen ebenfalls stabiler ist (SUN et al., 1994; VILLANUEVA & HASTINGS, 2000).

Es ist aus der Literatur bekannt, daß in Pflanzen zum Abbau von Phaeophorbiden zu linearen Tetrapyrrolen molekularer Sauerstoff benötigt wird, da es sich bei der Ringöffnung um eine oxidative Spaltung handelt (HÖRTENSTEINER et al., 1998;

KRÄUTLER et al., 1997). Es kann daher auch in Sedimenten von einer oxidativen Spaltung des Makrocyclus ausgegangen werden. Durch den Sauerstoffmangel im anoxischen Sediment kann keine oxidative Spaltung stattfinden; die Phaeophorbide bleiben besser erhalten und werden in geringerem Maße zu linearen Tetrapyrrolen abgebaut.

Man kann davon ausgehen, daß wahrscheinlich ein Teil des Chlorophylls schon vor dem Eintrag in das Sediment zu linearen Tetrapyrrolen abgebaut wurde, so z.B. in seneszenten Algen oder durch Copepoden. Für diese Organismen wird ein Abbau des Chlorophylls zu farblosen Produkten beschrieben (BARLOW et al., 1988; KEELY & MAXWELL, 1991; PENRY & FROST, 1991). Ein Abbau zu linearen Tetrapyrrolen ist nicht nachgewiesen, kann aber auch nicht ausgeschlossen werden.

Die Konzentration an linearen Tetrapyrrolen war im anoxischen Sediment doppelt so hoch wie im oxischen Sediment, aber dieser Unterschied kann ebenso wie die Konzentrationsunterschiede der Chlorophylle auf eine allgemein bessere Erhaltung von organischem Material in anoxischen Sedimenten zurückgeführt werden.

Bei der Normierung der Pigment- und Tetrapyrrolkonzentrationen auf den TOC-Gehalt ergab sich keine Veränderung in dem Verhältnis der Proben zueinander, da der TOC-Gehalt in beiden Proben gleichhoch war.

4.2.1.3 Cäciliengroden (CG)

Der Kern wurde aus dem Schlickwatt im westlichen Teil des Jadebusens in der Nähe von Cäciliengroden entnommen. Das Schlickwatt ist charakterisiert durch einen sehr hohen Anteil der Feinfraktion $<63 \mu\text{m}$. Der Anteil beträgt in diesen Sedimenten etwa 45 % (IRION, 1994). Die Ausbildung des Schlickwatts ist auf geringe Strömungsgeschwindigkeiten in diesem Teil des Jadebusens zurückzuführen. Bedingt durch den hohen Anteil an feinkörnigen Sedimentpartikeln fanden sich in diesen Proben höhere Gehalte an TOC und TN, da wie vorher schon beschrieben worden ist, der Gehalt an organischem Material durch die Korngrößenverteilung beeinflusst wird (VAN STRAATEN, 1954; WIRTH & WIESNER, 1988).

In dem Kern wurden TOC/TN-Verhältnisse zwischen 8,9 und 10,0 gemessen, der Mittelwert betrug 9,6, die Standardabweichung (SD) $\pm 0,42$. Werte dieser Größenordnung wurden im Rahmen dieser Arbeit auch für andere Proben aus dem Wattenmeer gemessen. FOOKEN (2000) berichtete für Sedimentproben aus dem Wattenmeer und der

Nordsee über ein durchschnittliches TOC/TN-Verhältnis von 9,1. Wie auch bei den Proben vom Dornumer Nacken kann nicht allein durch das TOC/TN-Verhältnis zwischen terrestrischem Eintrag und diagenetischer Überprägung unterschieden werden. Berücksichtigt man die Lage der Probennahmestelle in der Nähe des Festlandes, so ist jedoch auch hier ein Eintrag von terrestrischem Material nicht auszuschließen. Dabei ist aber zu beachten, daß der Jadebusen keine größeren Zuflüsse aus dem Hinterland besitzt und daher der Beitrag vom Festland untergeordnet sein dürfte. Für die Herkunft des Schlicks im Jadebusen können ebenfalls ältere überarbeitete Sedimente angenommen werden, wie dieses für grobkörnigere Sedimentpartikel (Sand) schon belegt wurde (GADOW, 1969).

Auffällig war in diesem Kern, daß die Chlorophyllkonzentration in der zweiten Probe im Bereich von 3-6 cm, wesentlich höher war als in allen anderen Proben aus diesem Kern und auch die Chlorophyllgehalte der anderen Probennahmestellen überstieg. Diese Besonderheit trat bei den anderen in diesem Kern gemessenen Parametern nicht auf. Die TOC- und TN-Gehalte wiesen in den beiden oberen Proben ähnliche Werte auf, wobei der TOC-Gehalt in der ersten Probe geringfügig niedriger lag als in der zweiten. Die Tetrapyrrolkonzentrationen zeigten hingegen in den obersten beiden Proben kaum einen Unterschied.

Für die hohe Chlorophyll-, Phaeophytin und Phaeophorbidkonzentration kommen zwei Quellen in Frage. Zum einen enthalten die Biodeposite z.B. von Muscheln erhöhte Konzentrationen an Phaeopigmenten (HAWKINS et al., 1986), zum anderen stellen seneszente Algen und Pflanzen eine Quelle für Chlorophyll und Phaeophorbide da (GINSBURG & MATILE, 1993; SOOHOO & KIEFER, 1982 a, b).

Muschelbänke sind im Jadebusen kaum vorhanden, so daß diese Quelle vermutlich auszuschließen ist. Wahrscheinlicher ist ein Eintrag von seneszenten Pflanzen in das Sediment, da die Probennahmestelle am Rande einer Salzwiese lag. Dieses würde die hohen Chlorophyll-, Phaeophytin- und Phaeophorbidkonzentrationen erklären, die nur in dieser einen Probe gefunden wurde. Voraussetzung für eine gute Erhaltung der Pigmente im Sediment ist, daß kein Sauerstoff zum Abbau zur Verfügung steht. Diese Bedingung ist durch eine rasche Sedimentation und anschließende Bedeckung mit Sediment gegeben. Außerdem ist im Schlickwatt die oxische Schicht nur gering ausgeprägt, da aufgrund der feinen Sedimentpartikel kaum eine Durchlüftung des Sediments stattfindet.

Bezieht man die Pigmentkonzentrationen nicht auf das Trockengewicht, sondern auf den TOC-Gehalt (Abb.4.3), so zeigten sich keine Veränderungen im Verhältnis der Proben zueinander. Dieses Ergebnis spricht ebenfalls für einen Eintrag von Pflanzenmaterial in der zweiten Probe.

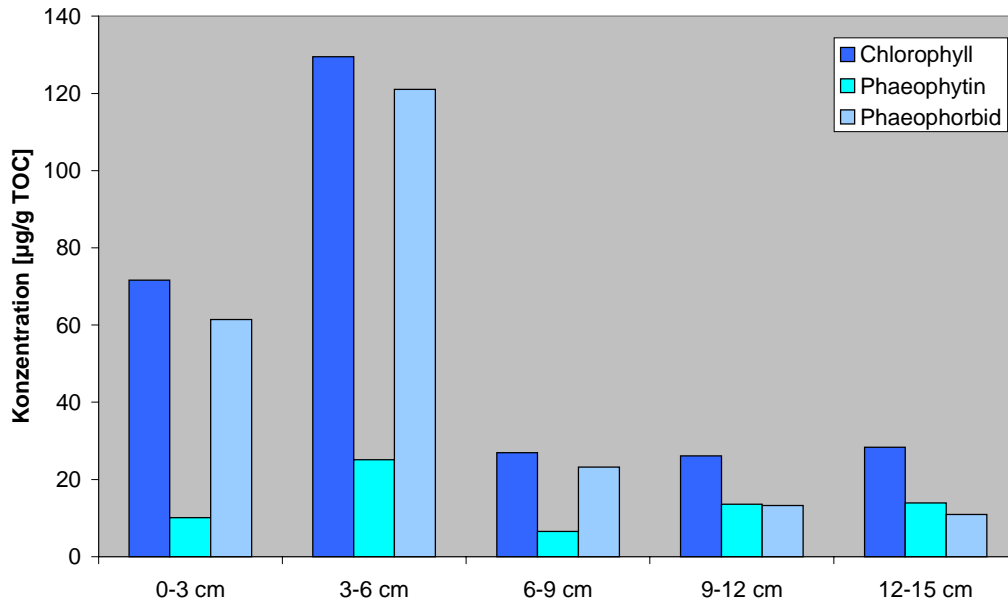


Abb.4.3: Pigmentkonzentrationen bezogen auf den TOC-Gehalt

Die Konzentrationen an linearen Tetrapyrrolen waren in den beiden oberen Proben fast gleich, so daß man davon ausgehen kann, das es in der zweiten Probe zu keinem signifikanten Abbau des Chlorophylls und der Phaeopigmente gekommen war. In diesem Fall hätte die Tetrapyrrolkonzentration in der zweiten Probe den Wert in der ersten Probe übersteigen sollen. In den tieferen Proben lagen die Tetrapyrrolkonzentrationen bei ungefähr der Hälfte des Wertes der obersten Probe. Die Tetrapyrrole werden also offensichtlich in den tieferen Sedimentschichten weiter abgebaut, wobei die Konzentrationen ab einer gewissen Tiefe fast konstant bleiben. Ob es sich dabei um einen mikrobiellen oder chemischen Abbau handelt, konnte hier nicht bestimmt werden. Wahrscheinlich ist aber auch für den weiteren Abbau Sauerstoff nötig, der in den tieferen Sedimentschichten nicht mehr zur Verfügung steht (HULTHE et al., 1998; SUN et al., 1993 a, b).

Bei der Normierung der Tetrapyrrolkonzentrationen auf den TOC-Gehalt (Abb.4.4) trat ebenfalls keine wesentliche Änderung in dem Verhältnis der Proben zueinander auf. Der Abbau der Chlorophylle war in der zweiten Proben offensichtlich verlangsamt. Ein

Grund könnte die komplexe Matrix des Pflanzenmaterials sein, die einen raschen Abbau verhindert.

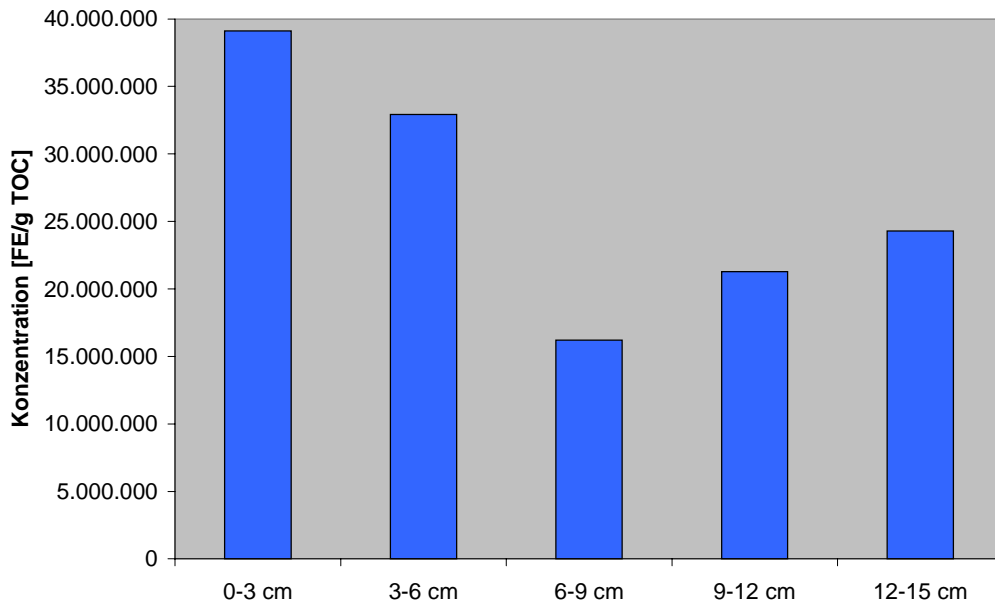


Abb.4.4: Tetrapyrrolkonzentrationen bezogen auf den TOC-Gehalt

4.2.1.4 Wangerooge (FSW)

Der Kern stammt ebenfalls aus dem Sandwatt, was die sehr niedrigen Gehalte an TOC, TN und Pigmenten erklärt. Die TOC- und TN-Gehalte zeigten in diesen Proben keine eindeutige Tendenz, da die Daten der Elementaranalyse bei diesen Proben stark schwankten. Dieses lag in den sehr geringen Konzentrationen begründet, bei denen die Nachweisgrenze des Geräts erreicht wurde. Auffällig war, daß die Gehalte in der dritten Probe wesentlich höher waren als in den anderen Proben. Aufgrund der Schwankungen bei den TOC- und TN-Gehalten sind auch die TOC/TN-Verhältnisse nicht einheitlich, wobei sich ein Mittelwert von 8,8 ($\pm 2,0$ SD) ergab. Die hohe Standardabweichung ergab sich dadurch, daß zwei Werte mit 10,6 (Probe 3,5-6cm) bzw. 13,7 (Probe 6-8cm) über den Werten der anderen Proben lagen. Es ist bei diesen Werten nicht unterscheidbar, ob es sich dabei um Schwankungen aufgrund der geringen Konzentrationen oder ob es sich dabei um einen terrestrischen bzw. diagenetischen Einfluß handelt. Auffällig war, daß die hohen TOC/TN-Verhältnisse in zwei aufeinanderfolgenden Proben auftraten. Die anderen Proben zeigten hingegen Werte, die typisch für marine Sedimente sind.

Die Chlorophyllkonzentration zeigte mit Ausnahme der dritten Probe einen typischen Verlauf innerhalb eines Sedimentkerns, mit höheren Werten an der Oberfläche und niedrigeren Gehalten in den tieferen Schichten. Auffällig war die sehr hohe Chlorophyllkonzentration in der dritten Probe. Die Phaeophorbidkonzentrationen erreichten ebenfalls in der dritten Probe ihr Maximum und waren in den tieferen Sedimentschichten nicht mehr nachweisbar. Phaeophytin war nur in dieser Schicht nachzuweisen.

Bei der dritten Probe handelte es sich im Gegensatz zu der darüber liegenden um eine anoxische Schicht, was für ein Sandwatt auffällig ist, da hier die oxische Schicht normalerweise bis in eine Tiefe von >6 cm reichen kann (REINECK, 1978). Zusammen mit den hohen Chlorophyllkonzentrationen kann dieses eventuell auf den Eintrag von Algen oder Cyanobakterien zurückgeführt werden. Ein Eintrag von Cyanobakterien wäre nicht unwahrscheinlich, da sich im diesem Bereich auf der Wattoberfläche eine Cyanobakterienmatte befand und es sich daher auch bei der dritten Probe um eine durch Sediment überdeckte Cyanobakterienmatte handeln könnte. Ein Hinweis dafür fanden sich auch in dem HPLC-Chromatogramm der Probe. Hier konnte ein Carotinoid nachgewiesen werden, bei dem es sich aufgrund der Retentionszeit und den Absorptionsmaxima wahrscheinlich um Myxoxanthophyll handelt (WRIGHT & SHEARER, 1984). Myxoxanthophyll ist ein für Cyanobakterien charakteristisches Carotinoid (VAN DEN HOEK, 1993). Für den Eintrag einer Cyanobakterienmatte spricht außerdem, daß durch den Abbauprozess von Biomasse Sauerstoff verbraucht wird, so daß ein anoxisches Milieu entsteht. Zusätzlich werden die Pigmente unter anoxischen Bedingungen besser erhalten, so daß auch daher höhere Konzentrationen zu erwarten waren.

Der leichte Anstieg der Chlorophyllgehalte in den untersten beiden Proben kann wahrscheinlich ebenfalls auf einen früheren Eintrag von Algen zurückgeführt werden. Bezieht man die Pigmentkonzentrationen auf den TOC-Gehalt, so zeigte sich, daß die Chlorophyllkonzentration in der dritten Probe nicht mehr so stark von den Konzentrationen in den oberen beiden Proben abweicht (Abb.4.5). Die Chlorophyllkonzentrationen nehmen bezogen auf den TOC-Gehalt in Verlauf des Kerns ab. Die hohe Chlorophyllkonzentration in der dritten Probe kann wahrscheinlich auf einen Eintrag von Cyanobakterien zurückgeführt werden. In den unteren beiden Proben zeigten sich, bezogen auf den TOC-Gehalt, ähnlich hohe Konzentrationen wie in den obersten Proben. Dieses würde ebenfalls für einen Eintrag von Algen sprechen.

Bei den Phaeophorbidkonzentrationen zeigte sich, daß die Konzentration in der dritten Probe geringer war als in den beiden oberen Proben. Dieses spricht für einen geringeren Abbau des Chlorophylls in der dritten Probe. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da es sich dabei um eine anoxische Schicht handelte, in der Chlorophyll besser erhalten wird.

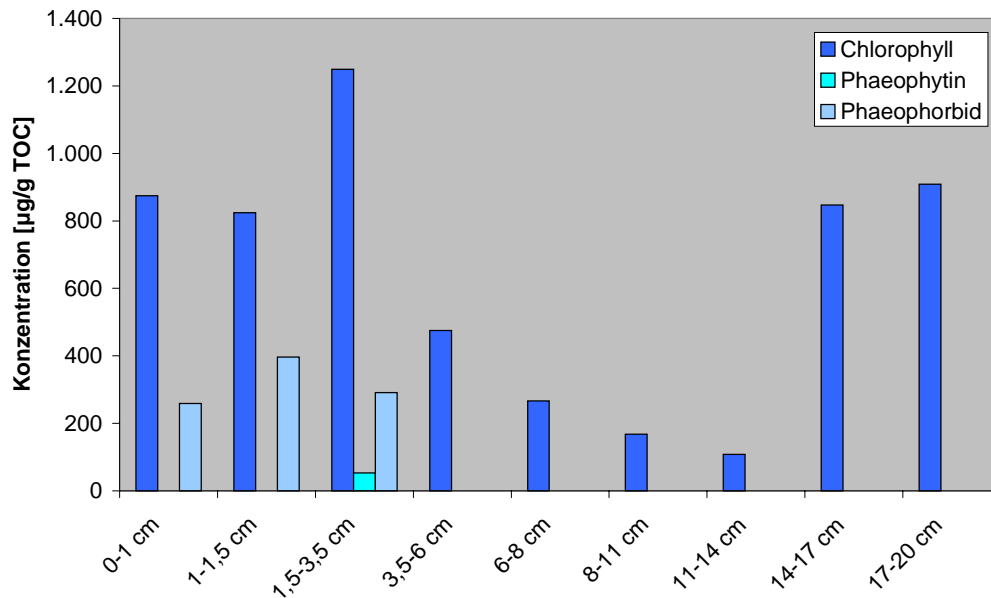


Abb.4.5: Pigmentkonzentrationen bezogen auf den TOC-Gehalt

Die Tetrapyrrolkonzentrationen zeigten hingegen keine Auffälligkeiten, hier nahmen die Konzentrationen im Verlauf des Kerns ab. Man kann davon ausgehen, daß bei einem Eintrag von Algen in der dritten Probe der Abbau des Chlorophyll nur in geringen Maße stattgefunden hat. Hierzu könnten verschiedene Faktoren beigetragen haben. Zum einen wird Chlorophyll in anoxischen Sedimenten grundsätzlich besser erhalten. Zum anderen, wenn man von einem Eintrag von Cyanobakterien ausgeht, kann der geringe Abbau durch die sehr stabilen Zellwände der Cyanobakterien erklärt werden. Dadurch war das Chlorophyll gleichfalls vor dem Luftsauerstoff und somit vor dem Abbau geschützt. Außerdem kann es zu einer raschen Überdeckung mit Sediment gekommen sein, so daß die Pigmente aus diesem Grund auch besser erhalten wurden.

Normiert man die Tetrapyrrolkonzentration auf den TOC-Gehalt (Abb.4.6), so zeigt sich, daß die Tetrapyrrolkonzentration in der dritten Proben sehr viel geringer ist als in den oberen beiden Proben. Dieses weist auf gleichfalls auf einen geringeren Abbau des Chlorophylls in dieser Probe hin.

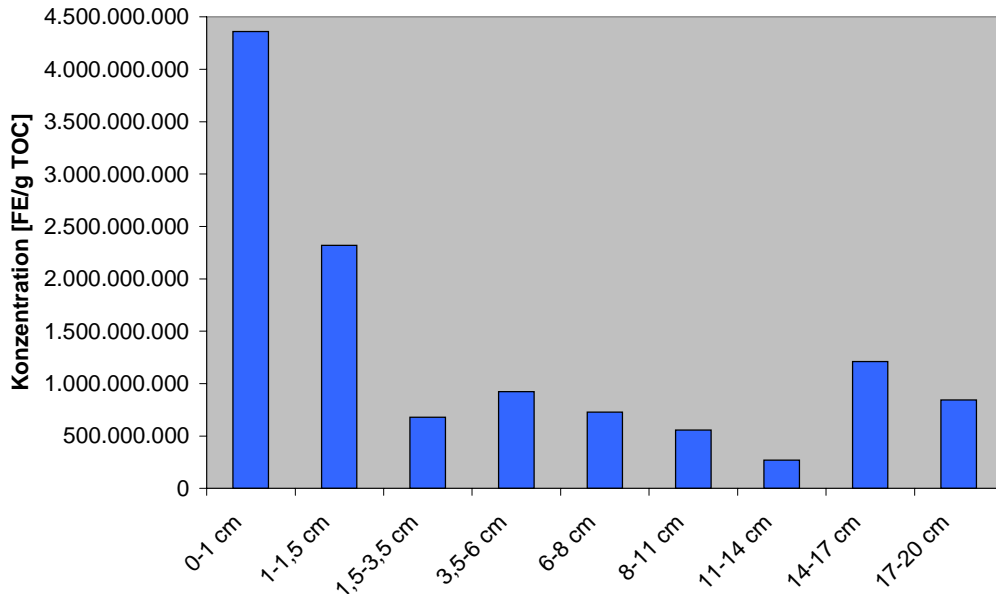


Abb.4.6: Tetrapyrrolkonzentration bezogen auf den TOC-Gehalt

Die in den Cyanobakterien enthaltenen linearen Tetrapyrrole wurden bei dem hier angewendetem Extraktionsverfahren nicht erfaßt, da sie in Cyanobakterien proteingebunden in Form von Phycobiliproteinen vorliegen.

4.2.1.5 Janssand (99-126)

In diesem Kern können bei den TOC- und TN-Gehalten zwei Bereiche unterschieden werden. Bis in eine Tiefe von 19 cm zeigten die Werte nur einen geringfügigen Anstieg, danach stiegen die Werte deutlich mit zunehmender Tiefe an. Auch bei den TOC/TN-Verhältnissen war ein Anstieg der Werte erkennbar, der allerdings nicht so deutlich ausgeprägt war.

Diese Ergebnisse lassen sich durch die Charakteristik des Kerns erklären. In diesem Kern sind neben marinen Sedimenten auch Torflagen zu erkennen, wobei der Torfanteil ab einer Tiefe von ca. 21 cm verstärkt zunimmt. Torfe sind aufgrund ihrer pflanzlichen Herkunft durch höhere TOC/TN-Verhältnisse charakterisiert, da zum einen terrestrische Pflanzen einen geringeren Stickstoffanteil als marines Plankton besitzen (KUKAL 1971; SARDESSAI, 1994) und es zum anderen während der Diagenese zu einem Verlust von Stickstoff kommt.

Die TOC/TN-Verhältnisse lagen in den Proben ab 26 cm Tiefe zwischen 16,2 und 32,9, sie waren damit etwas niedriger als die für reine Torfe gemessenen Werte. FOOKEN (2000) bestimmte in Torfen TOC/TN-Verhältnisse von 20,6 bis 39,6.

Die TOC-Gehalte lagen in diesen Proben zwischen 7,3 % und 21,9 %. Sie waren damit ebenfalls niedriger als die in der Literatur angegebenen Werte. Dort wurden die Gehalte mit Werten zwischen 36 % und 53 % angegeben (FOOKEN, 2000; NAUKE, 1974), wobei die höheren Gehalte aus der Arbeit von NAUKE stammen. Werte in dieser Höhe konnten in diesem Kern nicht gemessen werden. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß in der Arbeit von NAUKE (1974) die Gehalte auf aschefreier Basis ermittelt wurden, während in dieser Arbeit, ebenso wie bei FOOKEN (2000), die Gehalte denen der Gesamtproben entsprachen. Außerdem lagen in diesem Kern keine reinen Torflagen vor, da sich durch Ablagerungsprozesse die Torfe mit darüber liegenden Sedimenten vermischt haben, so daß sich zwangsläufig geringere Gehalte ergaben.

Die etwas geringeren TOC- und TN-Gehalte in der Probe aus 29-31 cm Tiefe können dadurch erklärt werden, daß in einer Tiefe von 30 cm eine helle Sedimentschicht, wahrscheinlich Sand, abgelagert wurde. Diese Schicht enthielt vermutlich geringere Mengen an organischem Material, so daß sich der Gesamtgehalt an organischem Material verringerte.

Insgesamt zeigten sich auch in den obersten Schichten mit Werten von 12,2 bis 14,8 hohe TOC/TN-Verhältnisse, so daß auch hier ein terrestrischer Einfluß wahrscheinlich ist.

Chlorophyll war in allen Proben nachweisbar. Die Konzentrationen nahmen mit der Tiefe zu und zeigten von 21 cm bis 33 cm Tiefe nur geringe Schwankungen. Phaeophytin und Phaeophorbide ließen sich hingegen nur in der obersten Probe nachweisen. Die Konzentrationszunahme ist mit den Bedingungen, unter denen Torf gebildet wird, erklärbar. Zur Torfbildung ist es nötig, daß die Pflanzenreste schnell überdeckt werden und somit vom Luftsauerstoff abgeschlossen sind. Dieses sind die Bedingungen, unter denen organisches Material besonders gut erhalten wird.

Bei den Chlorophyllkonzentrationen ist beachten, daß in diesem Kern die TOC-Gehalte sehr unterschiedlich waren. Die Proben enthalten also sehr unterschiedliche Mengen an organischem Material und sind somit nicht vergleichbar. Aus diesem Grund wurde der Chlorophyllgehalt auf den TOC-Gehalt der Probe normiert, um eine einheitliche Bezugsgröße zu erhalten. Bei der Berücksichtigung der TOC-Gehalte ist zu erkennen,

daß die höchsten Chlorophyllgehalte in den obersten Proben gemessen wurden, während es danach zu einem Rückgang der Konzentrationen kam, wie es auch zu erwarten war. Ab einer Tiefe von 13-16 cm nahmen die Konzentrationen dann bis in eine Tiefe von 19-21 cm wieder zu. Danach nahmen die Chlorophyllkonzentrationen dann kontinuierlich ab, wie es auch sonst in Sedimentkernen auftritt (Abb.4.7). Die hohen Chlorophyllgehalte bezogen auf das Sediment sind somit im Bereich des Torfs auf den hohen Anteil von organischem Material (Pflanzenreste) zurückzuführen.

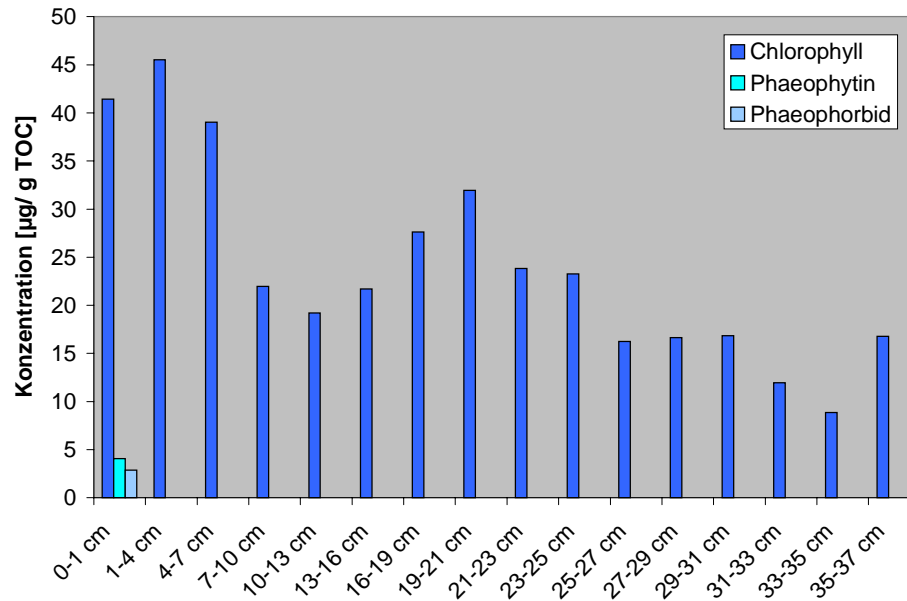


Abb.4.7: Pigmentkonzentrationen bezogen auf den TOC-Gehalt

Die höhere Konzentration von Phaeophytin in der Oberflächenprobe deutet auf einen Eintrag von seneszenten Algen in das Sediment hin (KEELY & BRERETON, 1986). Dieses wird auch durch die hohen Tetrapyrrolkonzentrationen in dieser Probe bestätigt, da es in seneszenten Pflanzen zu einem Abbau des Chlorophylls kommt. Die Pflanzen bauen es über das Zwischenprodukt Phaeophorbid weiter zum linearen Tetrapyrrol ab, um es dann in dieser Form zu speichern (BORTLIK et al., 1990; GINSBURG & MATILE, 1993; HINDERT et al., 1996; RODONI et al., 1997 a, b).

Die Tetrapyrrolkonzentrationen nahmen mit der Tiefe zu, waren aber nicht so konstant wie die Chlorophyllgehalte. Wahrscheinlich wurden in diesem Kern die Tetrapyrrole ebenso wie die Chlorophylle durch die vorherrschenden Ablagerungsbedingungen gut erhalten. Werden die Tetrapyrrolkonzentrationen allerdings auf den TOC-Gehalt bezogen, ist bei den Proben ab einer Tiefe von 7-10 cm eine Abnahme der Konzentration erkennbar (Abb.4.8), wie es auch bei anderen Kernen auftrat. Eine Ausnahme stellte die Oberflächenprobe da. Hier fanden sich die absolut höchsten Werte

dieses Kerns, gleich ob man die Werte bezogen auf das Trockengewicht oder bezogen auf den TOC-Gehalt betrachtet. Beim Chlorophyll konnte in der Oberflächenprobe kein so hoher Wert nachgewiesen werden. Diese hohe Konzentration weist wahrscheinlich genauso wie die Phaeophytinkonzentration auf einen Eintrag seneszenten Algen hin, in denen das Chlorophyll schon teilweise abgebaut wurde.

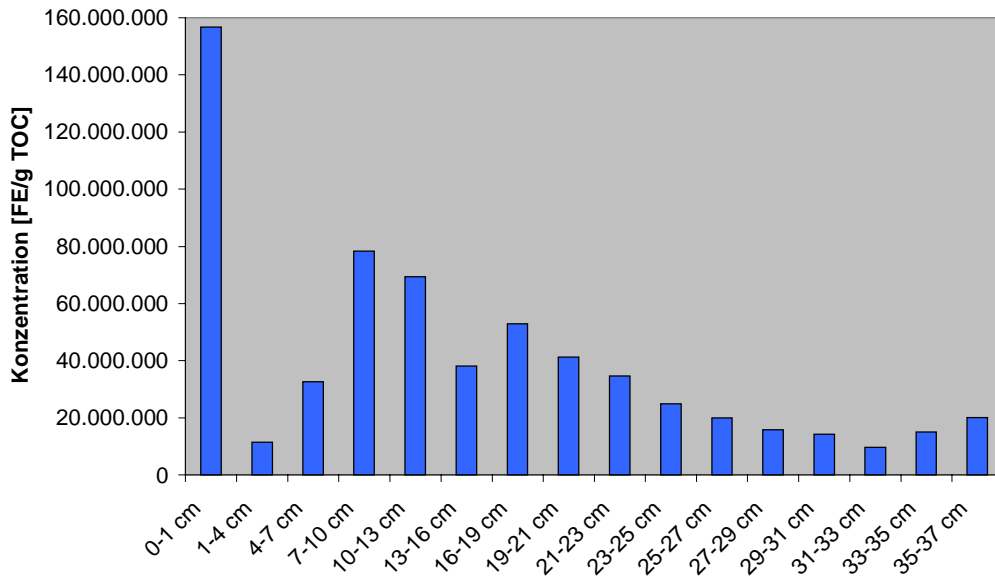


Abb.4.8: Tetrapyrrolkonzentrationen bezogen auf den TOC-Gehalt

4.2.2 Skagerrakproben

4.2.2.1 Der Skagerrak

Der Skagerrak stellt zusammen mit dem sich anschließenden Kattegat eine Verbindung zwischen Nord- und Ostsee da. Der Skagerrak hat eine Länge von 225 km und eine Breite von 110 bis 150 km. Die Tiefe beträgt bis zu 700 m. Der Skagerrak ist somit das tiefste Becken in der Nordsee und stellt eine natürliche Sedimentfalle da. Es wird geschätzt, daß im östlichen und zentralen Skagerrak jährlich ca. 28,4 Mio. t (Trockengewicht) Sediment abgelagert werden, davon ca. 59 % (16,7 Mio. t) der Fraktion $<63 \mu\text{m}$, an die sich organisches Material bevorzugt anlagert (VAN WEERING et al., 1987).

Es handelt sich im Skagerrak um ein Ablagerungsmilieu, in dem sowohl terrestrisches als auch marines Material abgelagert werden. Die Sedimente sind zum einen geprägt durch einen hohen Anteil an terrestrischem Material, das Anzeichen einer starken Überarbeitung zeigt. Dieses läßt auf ein höheres Alter und somit einer Resuspension des Materials schließen. Die Resuspension von abgelagertem Material ist nicht unwahrscheinlich, da selbst Sturmfluten in der südlichen Nordsee die Sedimentationsbedingungen im südlichem Skagerrak beeinflussen (LIEBEZEIT, 1988, 1991 in ANTON, 1993). Zum anderen konnte neben autochthonem Material auch allochthones Material nachgewiesen werden (ANTON et al., 1993). Dieses allochthone partikuläre Material wird aus der Nordsee, der Ostsee und aus Flüssen aus Norwegen, Schweden und Dänemark eingetragen, wobei anorganisches Material vor allem aus der Nordsee stammt (MEYENBURG & LIEBEZEIT, 1993; VAN WEERING et al., 1993 a, b).

Die Sedimentationsraten zeigen im Skagerrak eine hohe regionale Variabilität. Sie liegen zwischen 10 mm/Jahr und 40 mm/Jahr, wobei die höchsten Raten im östlichen Skagerrak gefunden wurden (ANTON et al., 1993; VAN WEERING et al., 1987). Auch die TOC-Gehalte zeigen diese regionale Variabilität (MEYENBURG & LIEBEZEIT, 1993). Organisches Material wird zum einen saisonal durch die Primär- und Sekundärproduktion eingetragen und sedimentiert dann zusammen mit feinen anorganischen Partikeln (VAN WEERING et al., 1993b). Da die TOC-Gehalte aber teilweise über dem liegen, was aus der Primärproduktion zu erwarten gewesen wäre, kann man davon ausgehen, daß ein Teil des organischen Materials aus den oben angeführten Gebieten in den Skagerrak eingetragen wird.

4.2.2.2 Skagerrak (S3-NC8)

Insgesamt wurden in diesem Kern relativ hohe Stickstoff- und Kohlenstoffgehalte gefunden. Die TN-Gehalte waren dabei sehr konstant, während die TOC-Gehalte etwas schwankten. Beim TN wurden die höchsten Gehalte in den obersten Proben gemessen, während beim TOC die höchsten Gehalte an der Basis des Kerns gefunden wurden. Das TOC/TN-Verhältnis stieg im Verlauf des Kerns an, wobei die Werte starke Schwankungen aufwiesen. Der Mittelwert lag bei 9,3 ($\pm 1,3$ SD). Bei diesen Werten muß außer den Ablagerungsbedingungen auch berücksichtigt werden, daß auch terrestrisches Material in den Skagerrak eingetragen wird. Worauf die hohen TOC/TN-

Verhältnisse speziell in diesem Kern beruhen, auf dem Eintrag von terrestrischem Material und/oder diagenetischen Einflüssen, ist aufgrund der hier vorliegenden Werte nicht zu bestimmen.

Während bei den TOC-Gehalten kein Trend in den Schwankungen zu sehen war, konnte dagegen bei den Tetrapyrrolen eine tendenzielle Abnahme der Konzentration beobachtet werden. Einige Proben stellten dabei Ausnahmen da, die wahrscheinlich auf einzelne temporäre Sedimentationsereignisse zurückzuführen sind. Dieses ist durch die Lage der Probennahmestelle nicht auszuschließen, da der Kern in einer 460 m tiefen Senke im nördlichen Skagerrak genommen wurde. Somit ist nicht nur die Sedimentation aus der Wassersäule für Ablagerungen verantwortlich, sondern auch „Rutschung“ von Material ist nicht auszuschließen. Der zusätzliche Eintrag von Material durch diese temporären Ereignisse kann die Ablagerung auf zweierlei Weise beeinflussen. Zum einen wird älteres, schon länger abgelagertes Material eingetragen, was zu einer Änderung der Sedimentzusammensetzung führt; zum anderen wird frisches Material durch abgerutschtes Material schneller überdeckt, was eine bessere Erhaltung des organischen Anteils zur Folge hat. Dafür sprechen auch die teilweise hohen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte.

Bezieht man die Tetrapyrrolkonzentrationen auf den TOC-Gehalt (Abb.4.9), so zeigen sich keine wesentlichen Veränderungen im Verhältnis der Proben zueinander. In diesem Kern variierten die TOC-Gehalte nicht sehr stark, so daß eine Änderung auch nicht zu erwarten war.

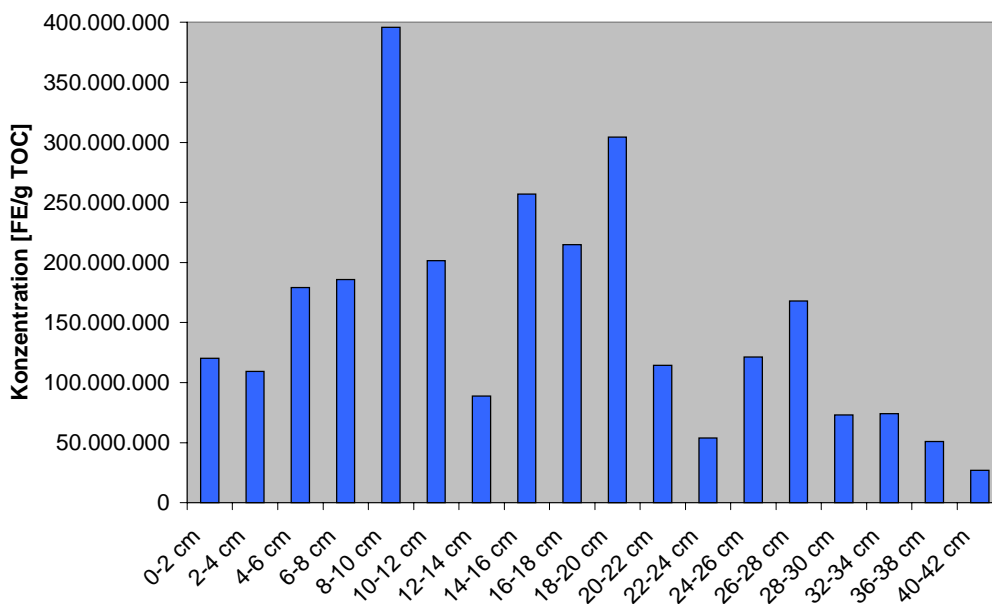


Abb.4.9: Tetrapyrrolkonzentrationen normiert auf den TOC-Gehalt

4.2.2.3 Skagerrak (S3-NC51)

Die TOC- und TN-Gehalte lagen in diesem Kern aus dem zentralen Bereich des Skagerraks ähnlich hoch wie in den Proben aus dem anderen Skagerrak-Kern. In diesem Kern war allerdings eindeutig eine sinkende Tendenz der Gehalte erkennbar, wobei die Schwankungen der Gehalte aber nur minimal waren.

Bei den TOC/TN-Verhältnissen lagen die Werte der obersten fünf Proben sowie der letzten zwei Proben geringfügig über dem Durchschnitt. Hierbei ist aufgrund der vorliegenden Daten nicht zu klären, worin die Ursache dafür lag. Auch bei diesem Kern ist zu berücksichtigen, daß es sich beim Skagerrak um ein Ablagerungsgebiet mit einer hohen Sedimentationsrate handelt, und daß einzelne Sedimentationsereignisse die Ablagerung beeinflußt haben könnten.

Der Mittelwert der TOC/TN-Verhältnisse dieser Proben lag bei $9,3 (\pm 0,25 \text{ SD})$. Dieser Wert wurde ebenfalls bei diagenetisch überprägten Material aus verschiedenen Nordsee- und Wattenmeerproben gefunden (FOOKEN, 2000).

Bei den Tetrapyrrolen war besonders die hohe Konzentration in der Oberflächenprobe auffällig. Die anderen Proben enthielten deutlich geringere Tetrapyrrolkonzentrationen, die allerdings ähnlich hoch lagen wie in den Proben aus dem anderen Skagerrak-Kern. Die Tetrapyrrolgehalte in diesem Kern schwankten stark, wobei kein Zusammenhang mit den TOC- und TN-Gehalten sowie mit dem TOC/TN-Verhältnis bestand. Die hohe Tetrapyrrolkonzentration in der Oberflächenprobe könnte im Zusammenhang mit dem Probennahmezeitpunkt stehen. Die Probennahme erfolgte im Juli, so daß die Sedimentation einer gerade abgestorbenen Phytoplanktonblüte nicht auszuschließen ist. Planktonblüten wurden für den Skagerrak in der Literatur für den Zeitraum Mai bis Juni beschrieben (VAN WEERING et al., 1993 b). Seneszente Algen enthalten neben Chlorophyll und Phaeophorbiden auch lineare Tetrapyrrole als Abbauprodukte, was die hohen Konzentrationen in der Probe erklären würde.

Auch bezogen auf den TOC-Gehalt der Proben zeigten sich keine wesentlichen Änderungen (Abb.4.10). Eine Ausnahme stellt die Probe aus 43-45 cm dar. Hier stieg die Konzentration stärker an und erreichte fast den Wert aus der Oberflächenprobe. Wahrscheinlich ist es auch hier, ähnlich wie in der Oberflächenprobe, zu einem verstärkten Eintrag von Algen gekommen.

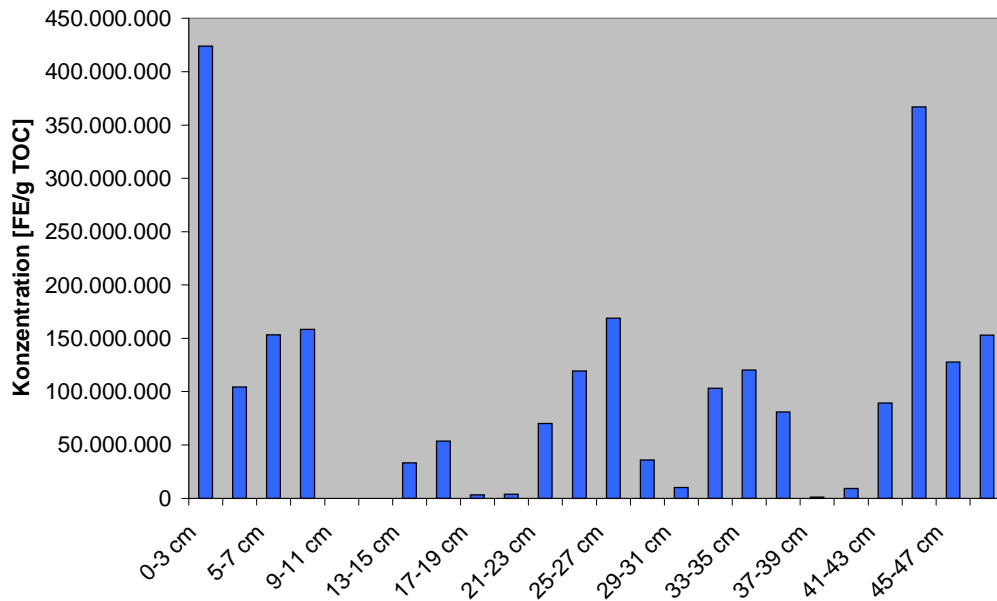


Abb.4.10: Tetrapyrrolkonzentrationen bezogen auf den TOC-Gehalt

4.2.3 Schwarzes Meer (BC21)

Das Schwarze Meer ist ein Randmeer des Mittelmeers, und mit ihm durch den Bosporus, die Dardanellen und dem Marmarameer verbunden. Es ist 423.000 km² groß und bis zu 2244 m tief.

Aufgrund des starken Flußeintrags und des beschränkten Wasseraustausches mit dem Mittelmeer konnte sich ein, aufgrund der unterschiedlichen Salinitäten und Dichten der Wassermassen, permanent geschichteter, anoxischer Wasserkörper ausbilden (KILLOPS & KILLOPS, 1993). Die Salinität liegt im Zentrum des Schwarzen Meeres bei 17,5 bis 18,5 PSU, sie verringert sich in Küstennähe durch Süßwassereintrag bis auf 3 PSU. Im Vergleich dazu liegt die Salinität in der Nordsee bei 35 PSU.

Das Schwarze Meer ist gegenwärtig das größte anoxische Meer der Welt. Die oxische Schicht reicht nur bis in eine Tiefe von 100 m, so daß sich die hohe Bioproduktivität im Schwarzen Meer auf diese oberste Wasserschicht beschränkt. Die Phytoplanktonpopulation zeigt eine Frühjahrsblüte zwischen Februar und April sowie eine weitere Blüte zwischen August und Oktober (SOROKIN, 1983). Dieses ist typisch für Gewässer in einer gemäßigten Klimazone.

In diesem Kern waren keine eindeutigen Tendenzen bei den TOC- und TN-Gehalten zu erkennen. Der Kurvenverlauf konnte vielmehr in drei Bereiche unterteilt werden, wobei im ersten Bereich im Vergleich zu anderen Kernen hohe Gehalte an TOC und TN gemessen wurden. Im mittleren Bereich wurden im Vergleich zum ersten wesentlich niedrigere Gehalte gemessen, während im untersten Bereich die Gehalte wieder stark anstiegen. Diese extremen Schwankungen innerhalb des Kerns können durch zwei verschiedene Sedimentationsregime erklärt werden, die in der Literatur für diesen und verschiedene andere Kerne aus dem Schwarzen Meer beschrieben worden sind (DEGENS, 1974; LIEBEZEIT, 1992). Die oberste Schicht ist ein unter normalen marinen Bedingungen abgelagertes Sediment. Dieser Bereich ist dadurch charakterisiert, daß abwechselnd helle und dunkle Schichten auftreten, wobei die Schichtdicke der einzelnen Schichten nur wenige Millimeter beträgt (LYONS, 1991). Studien mit Sedimentfallen zeigten, daß das Vorkommen dieser Schichten saisonal bedingt ist, und pro Jahr eine helle und eine dunkle Schicht gebildet wird (HAY et al., 1990). Die hellen Schichten werden durch die sommerliche Ablagerung von Coccolithen gebildet, die dunklen Schichten durch die winterliche Ablagerung von terrestrischem Material. Durch das Vorkommen von Coccolithen wird dieser Bereich auch als Coccolithenschlamm bezeichnet. Die gebräuchliche Bezeichnung in der Literatur ist Unit I. Die folgende Schicht ist auf einen Turbidit zurückzuführen, der auch zur Unit I gezählt wird. Die unterste Schicht des Kern ist eine Sapropellage, die in der Literatur die Bezeichnung Unit II hat.

Für die Sedimentationsraten werden verschiedene Angaben in der Literatur gefunden. Die angegebenen Werte liegen zwischen 0,12 mm/Jahr und 0,29 mm/Jahr (CALVERT et al., 1991; JONES, 1995, LIEBEZEIT, 1992).

Der Bereich, der der Unit I zugeordnet werden kann, reicht in diesem Kern bis in eine Tiefe von 30,1 cm. Das Alter dieser Schicht wird in der Literatur aufgrund von ^{14}C -Bestimmungen benachbarter Kerne auf ca. 2720 ± 160 Jahre geschätzt (JONES & GAGNON, 1994). Andere Autoren gehen von einem weitaus geringerem Alter dieser Schicht aus. Aufgrund der Zählung der Ablagerungsschichten wird ein Alter von ca. 1250 Jahren angegeben (ARTHUR et al., 1994; HAY, 1988; HAY et al., 1991). Die Abweichungen in der Altersbestimmung können dadurch erklärt werden, daß bei der ^{14}C -Bestimmung auch sehr altes terrestrisches Material mit erfaßt wird. HAY et al. (1991) gaben für den hier vorliegenden Kern einen Anteil von 8 % terrestrischem Carbonat am Gesamtcarbonatgehalt an und errechneten so eine Altersdifferenz

zwischen beiden Methoden von ca. 700 Jahren. Das bei der ^{14}C -Methode bestimmte Alter repräsentiert wahrscheinlich das höchstmögliche Alter, während das durch Zählung ermittelte Alter eher einen zu geringen Wert ergibt.

Die in dieser Arbeit gemessenen TOC-Gehalte liegen mit Werten zwischen 4,8 % und 7 % in dem Bereich, wie er in der Literatur für Unit I angegeben wird. Dort wurden TOC-Gehalte von 2 bis 6 % gemessen (JONES & GAGNON, 1994, KING 1995)

Zusätzlich zu den hohen TOC- und TN-Gehalte fanden sich in diesen Proben auch hohe Tetrapyrrolkonzentrationen. Diese hohen Gehalte können durch die im Schwarzen Meer existierenden Ablagerungsbedingungen erklärt werden. Das Schwarze Meer stellt eine Besonderheit dar, da hier schon in der Wassersäule anoxische Bedingungen vorherrschen. Durch die anoxischen Ablagerungsbedingungen wird organisches Material besser erhalten. Für die gute Erhaltung des organischen Materials kommt daneben noch ein zweiter Grund in Frage, nämlich die Adsorption an sehr feine Sedimentpartikel. Durch eine Adsorption des organischen Materials an feinkörnige Partikel kommt es zur Bildung von größeren Sedimentflocken, die eine höhere Sinkgeschwindigkeit besitzen. Dadurch wird das organische Material schneller aus der Wassersäule entfernt (IRION, 1994; HEDGES & KEIL, 1995) und es kommt in der oxischen Wasserschicht zu einem geringeren Abbau. Der Eintrag von feinen Sedimentpartikeln wurde für das Schwarze Meer ebenso beschrieben (LYONS, 1991) wie eine relativ hohe Sinkgeschwindigkeit der Sedimentpartikel (HAY, 1988). Für die Erhaltung des organischen Materials im Schwarzen Meer ist aber das Vorliegen eines anoxischen Milieus von größerer Bedeutung, da die oxische Schicht im Gegensatz zur anoxischen Schicht nur gering ausgeprägt ist.

Das Schwarze Meer ist durch eine hohe Bioproduktivität in der Oberflächenschicht geprägt (CIHANGIR & TIRAŞIN, 1991; INTERNET, 2000; SOROKIN, 1983), so daß es zu einem relativ hohen Eintrag von organischem Material kommt, das sedimentiert und abgelagert wird. Ein weitergehender Abbau dieses Materials findet nicht statt, da durch das anoxische Milieu im Sediment lebende Tiere fehlen und die mikrobielle Aktivität auf einige anaerobe Bakterien beschränkt ist (DEGENS, 1974; JANNASCH, 1991; KARL, 1978).

Für die geringe Konzentration an Tetrapyrrolen in den Proben aus 3,6-8,4 cm Tiefe kann kein direkte Ursache gefunden werden, da die TOC- und TN-Gehalte in diesen Proben sogar noch etwas höher liegen als in den umgebenen Proben. Auch aus den

Calciumcarbonat-, Pyrit- und Phosphatgehalten (Abb.4.11) können keine Gründe für die niedrigen Tetrapyrrolkonzentrationen abgeleitet werden. Die Calciumcarbonatgehalte steigen in diesem Bereich etwas an, allerdings liegen in den tieferen Proben der Unit I ebenso hohe Gehalte vor, ohne daß hier niedrige Tetrapyrrolkonzentrationen gefunden wurden. Die Pyritgehalte zeigen innerhalb der Unit I eine sehr hohe Variabilität, die aber nicht mit der Tetrapyrrolkonzentration übereinstimmt. Die Phosphatgehalte zeigen in diesen Proben keine Abweichung gegenüber den anderen Proben der Unit I. Ebenso zeigen die Pyrolysedaten keine Abweichung, die die niedrigen Tetrapyrrolkonzentrationen erklären können (LIEBEZEIT, pers. Mitteilung).

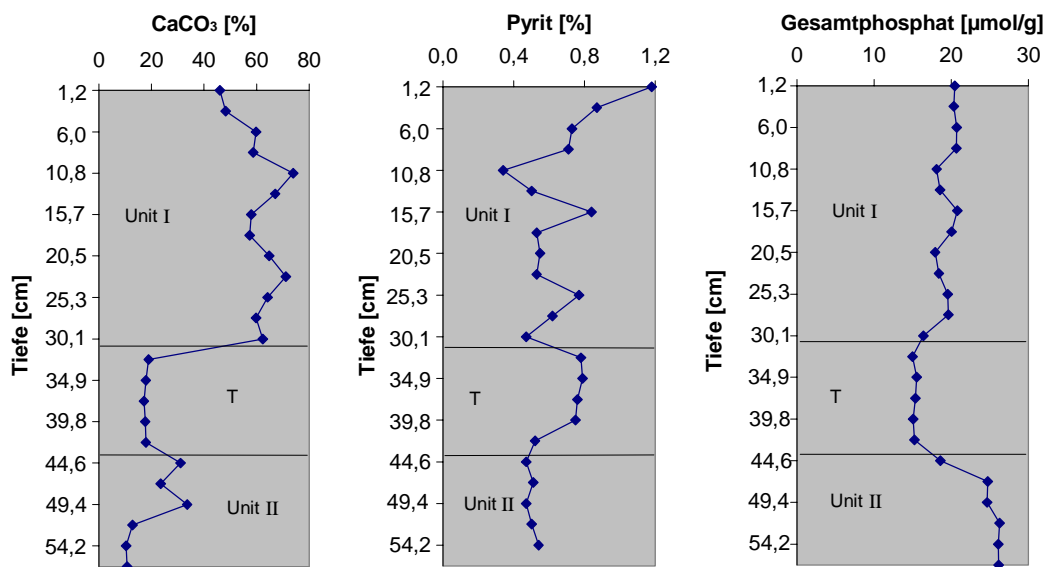


Abb.4.11: Gehalte an Calciumcarbonat, Pyrit und Gesamtphosphat (LIEBEZEIT, pers. Mitteilung)

Auch aus den TOC/TN-Verhältnissen lassen sich keine Aussagen treffen, da die Werte sich nicht wesentlich von den anderen Werten aus dieser Schicht unterscheiden. Allgemein ergab sich in diesem Bereich mit einem Mittelwert von 14 ($\pm 1,0$ SD) ein sehr hohes TOC/TN-Verhältnis. Werte in dieser Größenordnung können, wie schon erläutert, zum einen auf einen Eintrag von terrestrischem Material hinweisen, zum anderen nimmt das TOC/TN-Verhältnis aber auch in diagenetisch überprägtem Material höhere Werte an. Eine Erklärung für die geringen Konzentrationen könnte somit sein, daß es sich entweder um den Eintrag von terrestrischem Material handelt, bei dem die Tetrapyrrole schon vor dem Eintrag ins Meer abgebaut wurden, oder es sich um älteres, resuspendiertes marines Material, das erneut wieder abgelagert wurde.

In einer Tiefe von 32,5-42,2 cm findet sich eine Schicht, die auf einen Turbiditen zurückzuführen ist. In Turbiditen kommt es zur Verdünnung des Materials durch anorganische Komponenten, so daß die Konzentration an organischem Material abnimmt. Dieses wird durch die geringen TOC- und TN-Gehalte bestätigt, die sich auch in diesen Proben fanden. Die TOC-Gehalte betragen 1,6 % und die TN-Gehalte 0,16 %, sie waren somit um mehr als 70 % geringer als in den vorhergehenden Proben. Der Mittelwert der TOC/TN-Verhältnisse betrug in diesem Bereich 11,2 ($\pm 0,3$ SD). Er lag damit niedriger als in dem vorhergehendem Bereich. Auch die Tetrapyrrolkonzentrationen erreichten in diesem Bereich ein Minimum, was aber ebenfalls auf diesen Verdünnungseffekt zurückzuführen ist.

Ab einer Tiefe von 44,6 cm fand sich die Sapropellage, die durch sehr hohe TN- und TOC-Gehalte charakterisiert war. Dieser Bereich wird in der Literatur als Unit II bezeichnet. Sapropelle stellen ideale Bedingungen für eine Anreicherung von organischem Material dar, da das organische Material unter Sauerstoffabschluß abgelagert und unter diesen Bedingungen gut erhalten wird. Es fanden sich hier die höchsten Tetrapyrrolkonzentrationen.

Der Beginn der Sapropelbildung wird aufgrund der ^{14}C -Bestimmung auf eine Zeit vor ca. 7540 ± 130 Jahre geschätzt, der organische Kohlenstoffgehalt wird in der Literatur mit mehr als 20 % angegeben (JONES & GAGNON, 1994; KING 1995). Diese hohen Werte konnten in diesen Proben nicht nachgewiesen werden. Die gemessenen Werte betragen zwischen 9,6 % bis 12,6 % und waren somit niedriger als die in der Literatur angegebenen Werte. Das TOC/TN-Verhältnis stieg in diesen Proben wieder an, und erreichte in 47,0 cm mit einem Wert von 16,9 das Maximum. Danach sanken die Werte aber wieder ab. Die hohen TOC/TN-Werte wurden durch die im Verhältnis zum TOC geringen TN-Gehalte verursacht. Dies könnte auf einen vermehrten Eintrag von terrestrischem Material zurückgeführt werden, bei dem das höhere TOC/TN-Verhältnis auf einem geringeren Anteil an Proteinen und somit Stickstoff beruht. Ein Verlust an Stickstoff findet zwar auch während der Diagenese statt, da aber die TN-Gehalte in den tieferen Proben wieder ansteigen, während die TOC-Gehalte relativ gleich bleiben, ist dieser Grund unwahrscheinlicher.

Bezieht man die Tetrapyrrolkonzentrationen nicht auf das Trockengewicht, sondern auf den Gehalt an TOC (Abb.4.12), zeigte sich, daß sich die hohen

Tetrapyrrolkonzentrationen in der Sapropellage und die niedrigen Tetrapyrrolgehalte in dem Turbidit einander annähern. Es fanden sich zwar immer noch niedrige Werte im Turbidit, aber der Unterschied zu den anderen Proben war geringer. Die Konzentrationen in der Sapropellage entsprachen dann dem durchschnittlichen Gehalt in der obersten Schicht. Die sehr unterschiedlichen Tetrapyrrolgehalte waren somit auf den unterschiedlichen Anteil von organischem Material zurückzuführen.

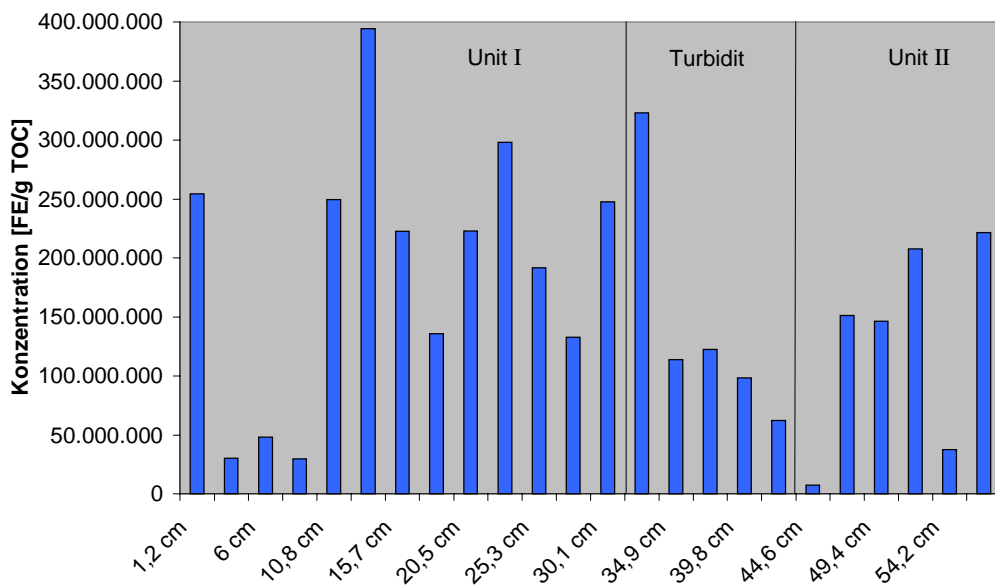


Abb.4.12: Tetrapyrrolkonzentrationen bezogen auf den TOC-Gehalt

Die gleichen Unterschiede, wie sie in dieser Arbeit für die Tetrapyrrolkonzentration (bezogen auf das Trockengewicht) in Unit I und II festgestellt wurden, wurden auch für cyclische Chlorophyllabbauprodukte beschrieben. Die Konzentration der Chlorine (Phorbide) ist in Unit II am höchsten, in Unit I beträgt sie ca. $\frac{1}{4}$ der Konzentration von Unit II (LORENZEN, 1974). Bei den hier gemessenen Tetrapyrrolen ist die Differenz noch größer. Auch hier wurde die höchste Konzentration in Unit II gemessen, der Konzentrationsunterschied differiert dabei um den Faktor 10.

Im Vergleich zu marinen Proben besteht ein höheres TOC/TN-Verhältnis, als für diagenetisch überprägtes Material aus dieser Tiefe zu erwarten wäre. Es kann daher ein Eintrag von terrestrischen Material angenommen werden. Der Eintrag von allochthonem Material ist aufgrund der geographischen Lage des Schwarzen Meers wahrscheinlich und findet durch die Flüsse statt. WAKEHAM et al. (1991) geben für die Oberflächensedimente an, daß 56 % des Kohlenwasserstoffinventars terrestrische

Quellen hat. In der anoxischen Wassersäule sind die Kohlenwasserstoffe hingegen überwiegend bakteriellen Ursprungs, während sie in der oxischen Wassersäule überwiegend aus dem Plankton stammen.

4.2.4 Marmarameer (MSK)

Beim Marmarameer handelt es sich um ein Randmeer mit einer Größe von 11352 km² und einer Tiefe von bis zu 1355 m. Es ist über den Bosporus mit dem Schwarzen Meer und über die Dardanellen mit dem Ägäischen Meer verbunden.

Das Marmarameer ist stark anthropogen beeinflusst, da sich an der Küste Großstädte wie Istanbul befinden, die ihre Abwässer in das Marmarameer entsorgen. Zusätzlich kommt es durch das stark belastete Schwarze Meer zu einem weiteren Eintrag von Nährstoffen.

Die untersuchten Proben stellen eine Ausnahme da, da es sich dabei um Material aus einer Sedimentfalle handelt, die in Intervallen von 14 Tagen beprobt wurde. Jede Probe repräsentiert somit die Sedimentation aus der Wassersäule innerhalb eines Zeitraums von 14 Tagen.

Die TOC- und TN-Gehalte zeigten beide einen ähnlichen Verlauf. Im Frühsommer wurden die höchsten Gehalte gemessen, danach sanken die Werte ab und blieben bis auf einen geringen Anstieg im August relativ konstant. Dieser Verlauf entspricht dem typischen jahreszeitlichen Verlauf, der für ein Gebiet in der gemäßigten Klimazone zu erwarten wäre (CADEE, 1977).

Die Konzentration der Tetrapyrrole in den Proben zeigten ebenfalls den typischen, jahreszeitlichen Verlauf, wie er auch für die Chlorophylle zu erwarten wäre. Dieser Konzentrationsverlauf entspricht dem Wachstum des Phytoplanktons. In den gemäßigten Klimazonen kann man von folgendem Verlauf der Phytoplanktonpopulation ausgehen: Im März/April kommt es aufgrund der Erwärmung des Wassers und der zunehmenden Lichtmenge zu einer sprunghaften Vermehrung des Phytoplanktons. Das Phytoplankton wächst so lange, bis die Nährstoffe im Wasser verbraucht sind. Pflanzenfressendes Zooplankton vermehrt sich unter solchen Bedingungen ebenfalls und vermindert die Phytoplanktonkonzentration. Abgestorbenes Phytoplankton sinkt in größere Tiefen ab. Durch die Freisetzung von Nährstoffen aus

dem abgestorbenen Phytoplankton und den Exkrementen des Zooplanktons kommt es im Juni/Juli zu einer zweiten, kleineren Algenblüte, die sich wegen der Sprungschicht in der Regel nicht in den Sedimentfallen bemerkbar macht. Im Spätsommer von August bis Oktober kann es durch neue Nährstoffe infolge des Aufbruchs der sommerlichen thermischen Schichtung zu einem nochmaligen, aber weitaus geringeren Anstieg der Phytoplanktonpopulation kommen. Dieser Verlauf ist für das angrenzende Schwarze Meer nachgewiesen (SOROKIN, 1983) und kann auch für das Marmarameer angenommen werden.

Das Verhältnis der Tetrapyrrolkonzentrationen zeigt bezogen auf den TOC-Gehalt keine grundlegenden Veränderungen (Abb.4.13), da die TOC-Gehalte nur geringfügig schwanken.

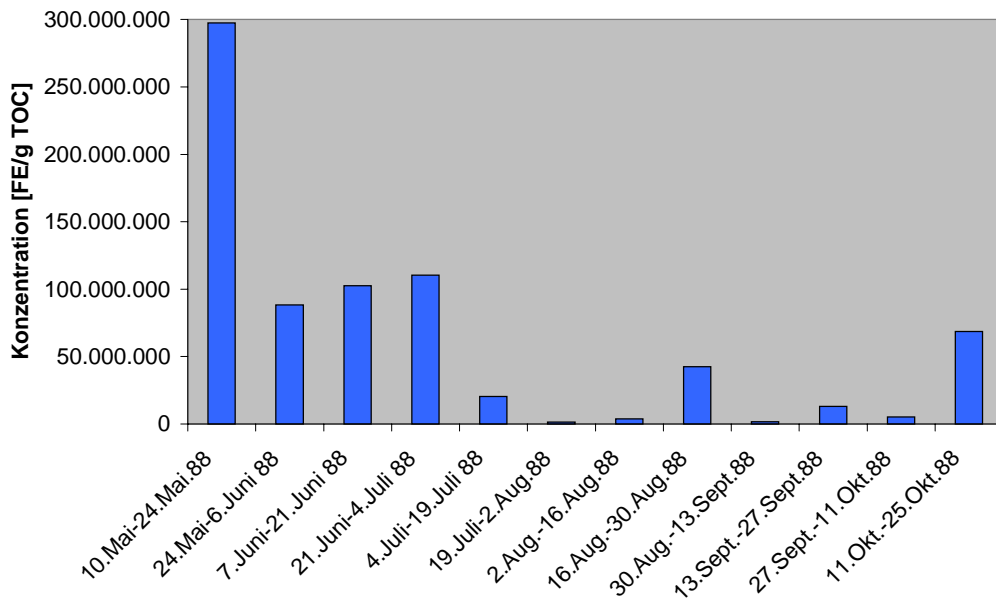


Abb.4.13: Tetrapyrrolkonzentrationen auf den TOC-Gehalt normiert

Bei der um das zwei- bis dreifachen höheren Tetrapyrrolkonzentration in der ersten Probe muß allerdings berücksichtigt werden, daß eine Beprobung erst ab Mai erfolgte. Es kann somit nicht geklärt werden, ob es sich im Mai tatsächlich um die höchsten Konzentrationen im Jahr handelte oder ob die Konzentrationen schon wieder rückläufig waren. Man kann aber davon ausgehen, daß die Algenblüte zeitlich vor dem Maximum der Tetrapyrrolkonzentration lag. Die maximale Konzentration an Chlorophyll im Sediment liegt etwa drei bis vier Wochen nach der Phytoplanktonblüte (SAGAN & THOUZEAU, 1999). Da es sich bei den Tetrapyrrolen um Abbauprodukte des

Chlorophylls handelt, sollte der Zeitpunkt der maximalen Tetrapyrrolkonzentration später liegen.

4.2.5 Südchinesisches Meer (SO 50/29)

Das südchinesische Meer ist das größte Randmeer des westlichen Pazifiks. Es wird im Norden durch das chinesische Festland und Taiwan, im Westen von Vietnam und der Halbinsel Malakka, im Südwesten von Sumatra und im Osten von Borneo, Oalawan und Luzon begrenzt.

Das südchinesische Meer ist bis zu 4614 m tief und kann grob in drei Bereiche eingeteilt werden. Da ist zum einen der Kontinentalschelf, der sich im Norden und Süden weit ausdehnt, während er im Osten und Westen nur geringe Ausmaße hat. Daran schließt sich der Kontinentalhang an, der von 200 m Tiefe bis in 3000 m Tiefe reicht. Dieses Gebiet hat eine Fläche von $1,2 \cdot 10^6$ km², und entspricht damit 40 % der Fläche des südchinesischen Meers. An dieses Hanggebiet schließt sich dann im zentralen Bereich der Tiefseeboden an.

Der beprobte Kern stammt aus dem mittleren Bereich des südchinesischen Meeres vor Hongkong. Er wurde in 3766 m Wassertiefe am Fuß des Hanges genommen. Der Bereich des Kontinentalsockels ist in diesem Bereich durch den Zhujiang-River geprägt, durch den terrestrisches Material eingetragen wird.

Die TOC- und TN-Gehalte nahmen tendenziell im Verlauf des Kerns ab, wobei die Gehalte allerdings stark schwankten. Insgesamt waren die Gehalte niedriger als in den anderen Kernen, nur in den beiden Proben aus dem Sandwatt waren die Konzentrationen ähnlich gering. In einem Kern aus dem offenen Meer sind aber auch keine besonders hohen Werte zu erwarten. Hauptquelle für organisches Material in diesen Sedimenten ist das Zoo- und Phytoplankton. Diese sind durch ein niedriges TOC/TN-Verhältnis charakterisiert, da sie einen relativ hohen Proteinanteil besitzen. Für Zooplankton wird in der Literatur ein TOC/TN-Verhältnis von 5,4 bis 5,9 beschrieben, für das Phytoplankton liegen die Werte zwischen 5,5 und 7,5 (MÜLLER, 1977).

Das TOC/TN-Verhältnis in diesem Kern entsprach somit dem, was für marin abgelagertes Material zu erwarten war. Das Verhältnis nahm im Verlauf des Kerns ab

und betrug im Durchschnitt $5,9 (\pm 1,3 \text{ SD})$. Eine Zunahme des TOC/TN-Verhältnisses aufgrund von diagenetischer Überprägung des Materials war in diesem Kern nicht festzustellen.

Die Tetrapyrrole zeigten in diesem Kern ebenfalls starke Schwankungen, wobei in diesem Fall aber zwei Maxima erkennbar waren. Worauf diese genau beruhen, war aufgrund der gemessenen Parameter nicht zu klären.

Bezieht man die Tetrapyrrolkonzentrationen auf den TOC-Gehalt (Abb.4.14), so zeigen sich keine wesentlichen Änderungen.

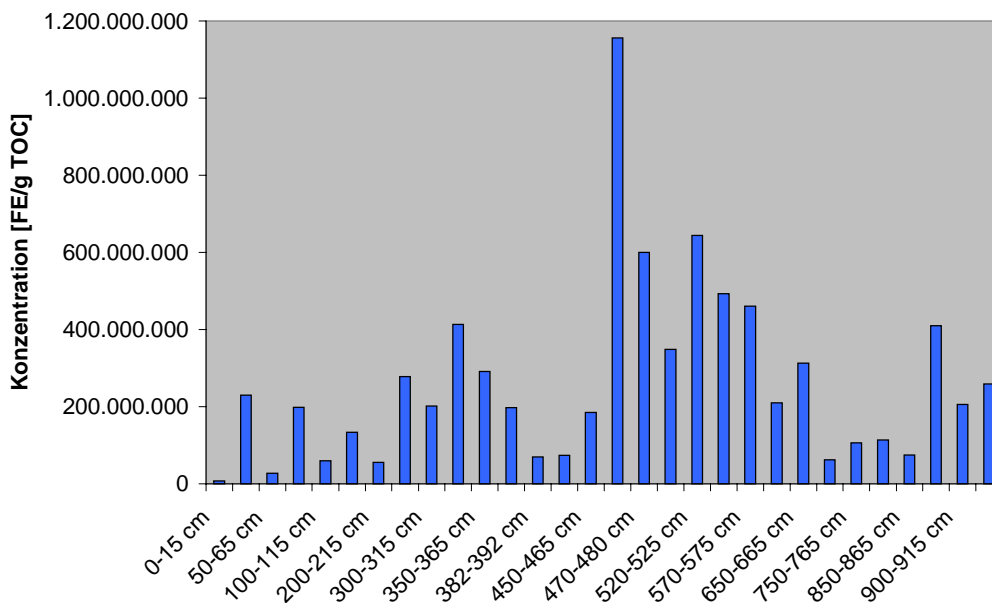


Abb.4.14: Tetrapyrrolkonzentrationen bezogen auf den TOC-Gehalt

Zu berücksichtigen ist bei diesem Kern die Lage der Probennahmestelle. Der Kern wurde am Fuß eines Hanges genommen, somit kann die Ablagerung zusätzlich zur Sedimentation aus der Wassersäule durch Rutschung von temporär abgelagertem Material beeinflusst sein. Es erfolgte somit keine ungestörte Ablagerung, so daß ein Trend schwer feststellbar ist, da es wahrscheinlich immer wieder zu einem Eintrag von schon länger abgelagertem Material gekommen ist. Bei diesem Material kann es sich sowohl um marines als auch terrestrisches Material handeln. Für die Oberflächensedimente ist nachgewiesen worden, daß die organische Substanz im Südchinesischem Meer überwiegend aus wiederaufgearbeitetem oder oxidiertem, marinen und terrestrischen Material besteht (WIESNER & ANTON, 1989). Ein Eintrag von terrestrischem Material in diesem Kern wäre durch den Einfluß des Zhujiang-

Rivers möglich, da im Bereich des sandigen Kontinentalschelfs keine Ablagerung von terrestrischem organischen Material erfolgt, sondern dieses hangabwärts in Richtung der Probenahmestelle transportiert wird. Ein höherer Eintrag von terrestrischem Material ist aber unwahrscheinlich, da sich in dem Kern nur geringe Tetrapyrrolkonzentrationen nachweisen ließen. Für die geringen Tetrapyrrolkonzentrationen kommt daher eher ein Verdünnungseffekt durch Sand aus dem Bereich des Kontinentalschelfs in Betracht.

Der Kern stellt eine Besonderheit da, da er rein oxisch bzw. suboxisch ist und nicht wie zu erwarten gewesen wäre, ab einer Tiefe von wenigen Zentimetern anoxisch. Dieser Nachweis konnte durch die Bestimmung von Nitrat gezeigt werden. Bis in eine Tiefe von 965 cm konnte Nitrat nachgewiesen werden (LIEBEZEIT, pers. Mitteilung). Es ist somit erstaunlich, daß sich die Tetrapyrrole unter diesen Ablagerungsbedingungen so gut erhalten haben und nicht weiter abgebaut wurden.

4.3 Kombination analytischer Parameter

4.3.1 Vorbemerkungen

In den Proben zeigten sich sehr unterschiedliche Gehalte an TOC und TN und auch die Tetrapyrrolkonzentrationen schwankten stark. Es soll daher in diesem Abschnitt untersucht werden, ob und wenn, wie stark die gemessenen Parameter miteinander korrelieren. Außerdem soll geprüft werden, ob eine Korrelation zwischen dem Chlorophyll und den linearen Tetrapyrrolen sowie den cyclischen Abbauprodukten und den linearen Tetrapyrrolen besteht.

4.3.2 TOC- und TN-Gehalte

Die TOC-Gehalte der Proben zeigen eine gute Korrelation mit den TN-Gehalten der Proben (Abb.4.15). Der berechnete Korrelationskoeffizient liegt bei 0,94. Eine Abweichung zeigen vor allem die Proben aus dem Schwarzen Meer, die aus der unteren Schicht der Sapropellage stammen. In diesen Proben lagen die Stickstoffgehalte zwischen 1,18 % und 1,25 %, während bei den TOC-Gehalten Konzentrationen zwischen 9,6 % und 12,6 % nachgewiesen wurden. Die anderen Proben mit hohen TN-Gehalten stammen aus der Torflage des Janssand. Hier korrelieren die TOC-Gehalte hingegen recht gut mit den TN-Gehalten, da neben hohen TN-Gehalten auch hohe TOC-Gehalte nachgewiesen wurden.

Die geringere Korrelation zwischen den TOC- und TN-Gehalten in den Sapropelproben ist wahrscheinlich auf die besonderen Ablagerungsbedingungen zurückzuführen. Während der Sapropelbildung herrschten in der gesamten Wassersäule anoxische Bedingungen vor, unter denen organisches Material besser erhalten wurde, da unter diesen Bedingungen ein bakterieller Abbau nicht oder nicht in dem Maße stattgefunden hat. In der heutigen Zeit reicht die sauerstoffhaltige Schicht bis in eine Tiefe von 100 m, so daß hier ein bakterieller Abbau stattfinden kann. In den oberen Proben der Sapropellage ist dagegen eine bessere Korrelation der TOC- und TN-Gehalte zu erkennen. In diesen Proben nimmt die TN-Konzentration gegenüber der TOC-Konzentration ab, somit ist Abbau der stickstoffhaltigen Substanzen durch Mikroorganismen wahrscheinlich. Es ist daher zu vermuten, daß sich die sauerstoffhaltige Schicht gegen Ende der Sapropelbildung ausgebildet hat.

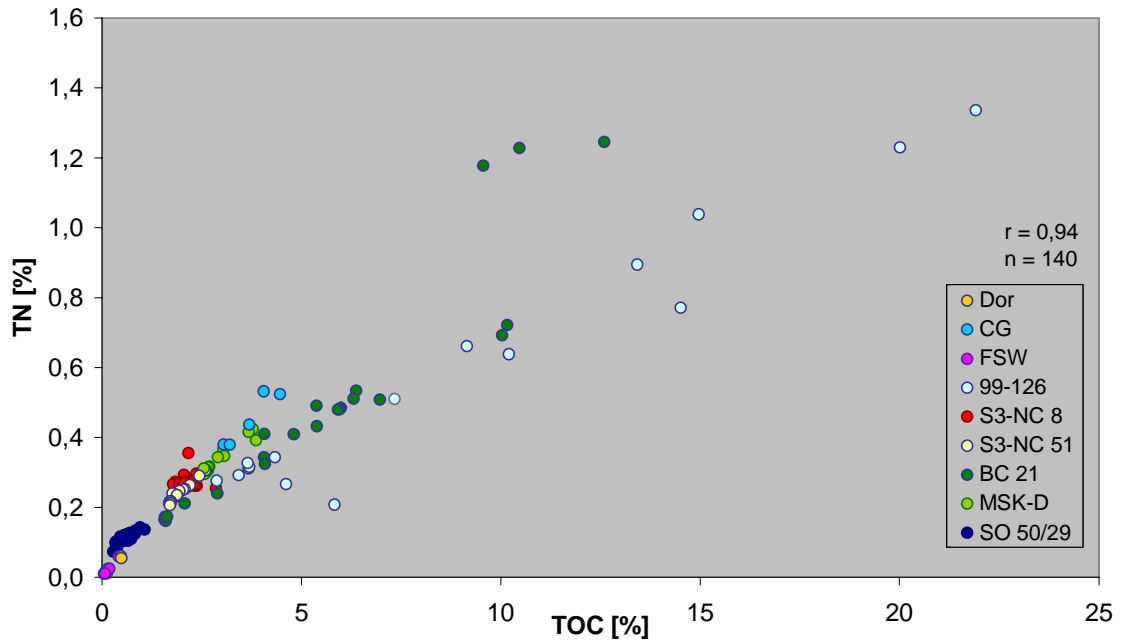


Abb.4.15: Korrelation der TOC- und TN-Gehalte

Das mittlere molare TOC/TN-Verhältnis beträgt $10,2 (\pm 2,8 \text{ SD})$, wobei die hohe Standardabweichung vor allem auf die Proben aus dem Schwarzen Meer und vom Janssand (99-126) zurückzuführen ist, in denen die TOC/TN-Verhältnisse im Verlauf des Kerns stark variierten.

4.3.3 Chlorophyll und TOC

Aus der Abbildung 4.16 kann keine eindeutige Abhängigkeit der Chlorophyllkonzentrationen von den TOC-Gehalten abgeleitet werden. Dieses wird auch durch den geringen Korrelationskoeffizienten von 0,23 bestätigt. Daß hohe TOC-Gehalte nicht direkt mit hohen Chlorophyllgehalten korrelieren, ist wahrscheinlich auf zwei Gründe zurückzuführen. Zum einen wird die Höhe der TOC-Gehalte auch durch andere Substanzklassen wie z.B. Kohlenhydrate, Proteine und Lipide beeinflusst. Zum anderen kam es wahrscheinlich zu einer Akkumulation des TOC. Bei höheren TOC-Gehalten wird das Chlorophyll offenbar in die organische Matrix adsorptiv eingebunden und ist somit biologisch nicht mehr verfügbar. In Abbildung 4.16 ist allerdings zu erkennen, daß dieses nur bis zu einer bestimmten Chlorophyllkonzentration geschieht. Limitierender Faktor scheint die Verfügbarkeit von Adsorptionsstellen an der organischen Matrix zu sein. Das Chlorophyll bleibt durch die Adsorption erhalten, kann

aber durch organische Lösungsmittel wieder extrahiert werden. FOOKEN (2000) beschrieb für die Huminstoffe, daß in diesen Absorptionsbanden auftraten, die den Phaeopigmenten zugeordnet werden konnten. Diese Phaeopigmente waren allerdings so fest an die Matrix gebunden, daß sie nicht mehr extrahiert werden konnten.

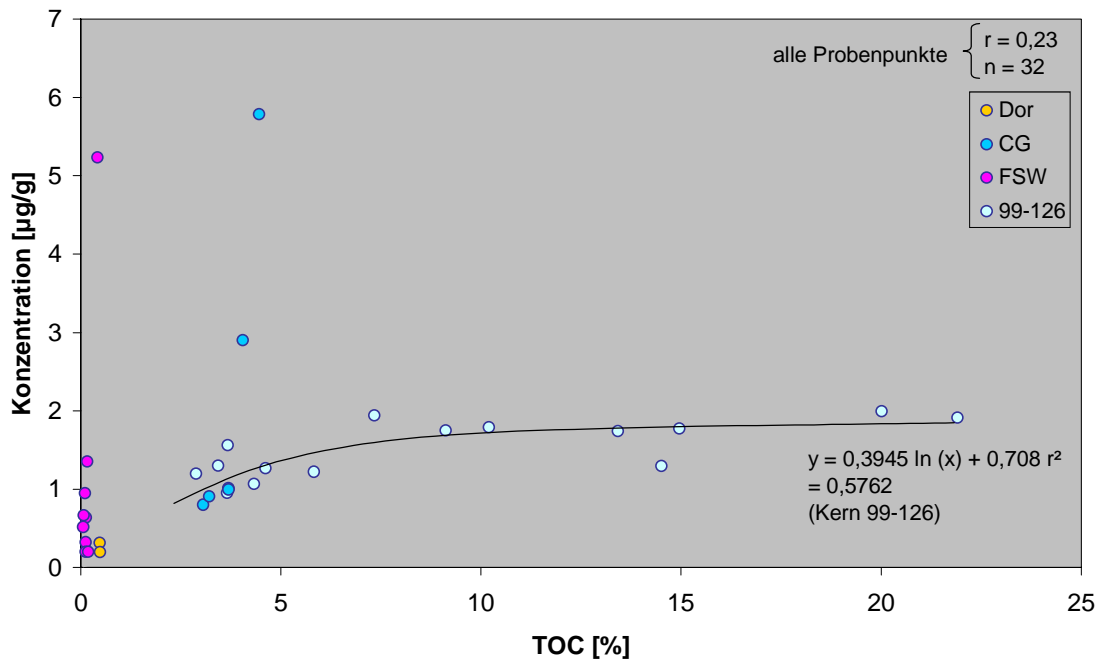


Abb.4.16: Korrelation der TOC- und Chlorophyllkonzentrationen

4.3.4 Tetrapyrrole und TOC

Die Korrelation zwischen den Tetrapyrrolen und den TOC-Gehalten ergibt für alle Proben einen Koeffizienten von 0,39. Aus Abbildung 4.17 geht allerdings hervor, daß dieser lineare Koeffizient die Abhängigkeit der beiden Parameter nur ungenügend wiedergibt. Man kann in der Abbildung zwei Bereiche erkennen. Zum einen gibt es einen Bereich, in dem die TOC-Gehalte stark variieren, die Tetrapyrrolkonzentration aber relativ konstant sind. Bei diesen Proben handelt es sich vor allem um torfhaltige Proben vom Janssand und um die obersten Proben aus dem Kern vom Schwarzen Meer. Zum anderen gibt es einen Bereich, in dem die Tetrapyrrolkonzentration mit den TOC-Gehalten linear ansteigt. Bei diesen Proben handelt es sich um die anderen Proben aus dem Schwarzen Meer. Hier scheinen die höheren Tetrapyrrolkonzentrationen mit dem höheren TOC-Gehalt zusammenzuhängen.

In den Proben vom Janssand kann man davon ausgehen, daß es zu einer Akkumulation von TOC kam. Das Chlorophyll wurde in diesen Sedimenten nicht weiter abgebaut, da es in die organische Matrix eingebunden war und für einen Abbau nicht mehr verfügbar war. Dadurch liegen in diesen Proben geringere Tetrapyrrolkonzentrationen vor. Gleichzeitig wurden die vorliegenden Tetrapyrrole wahrscheinlich besser erhalten, da sie ebenfalls in die organische Matrix eingebunden werden konnten.

Bei den Proben aus dem Schwarzen Meer kann ein Grund nur vermutet werden, da für diesen Kern keine Chlorophylldaten zur Verfügung stehen. Wahrscheinlich kam es auch hier in den obersten Proben zu einer Akkumulation des TOC. Aufgrund der anoxischen Bedingungen kommt es ebenfalls zu einer besseren Erhaltung der Chlorophylle. Dieses würde die niedrigen Tetrapyrrolkonzentrationen erklären. In den tieferen Proben scheint dagegen ein diagenetischer Abbau des Chlorophylls zu erfolgen, da in diesen Proben die Tetrapyrrolkonzentrationen ansteigen.

Auf einen grundsätzlichen Zusammenhang zwischen hohen TOC-Gehalten und hohen Tetrapyrrolkonzentrationen kann aber nicht geschlossen werden. Die Höhe der Tetrapyrrolkonzentration ist wahrscheinlich auch von anderen Faktoren wie z.B. den Ablagerungsbedingungen abhängig. Die Höhe der TOC-Gehalte ist, wie in Abschnitt 4.3.3 schon beschrieben, auch von anderen Substanzen als dem Chlorophyll und seinen Abbauprodukten abhängig.

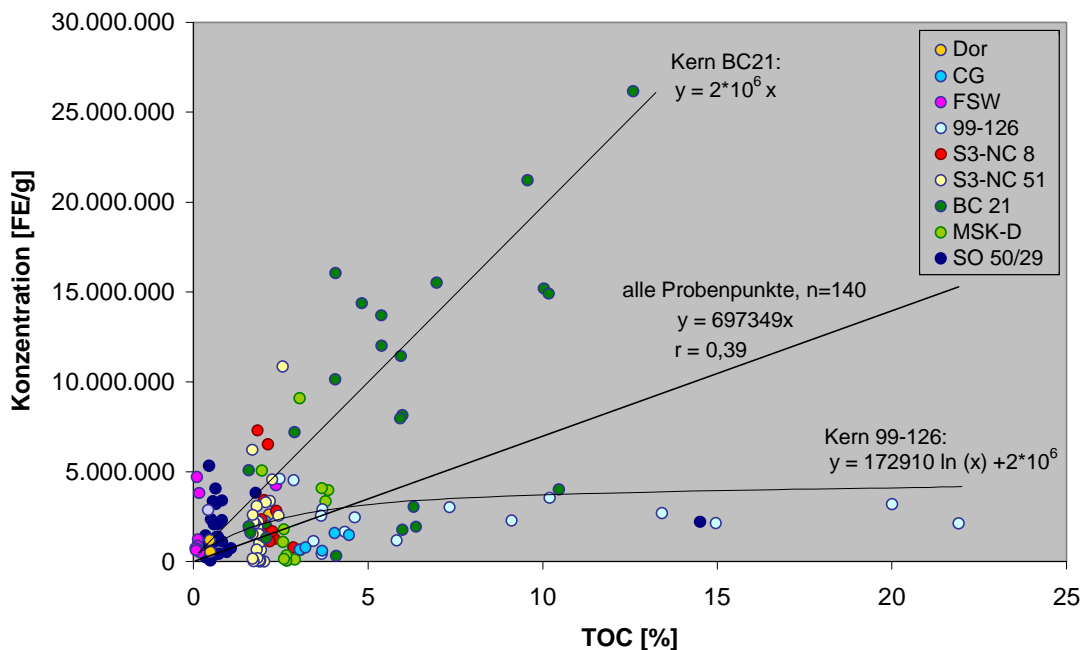


Abb.4.17: Korrelation der TOC- und Tetrapyrrolkonzentrationen

4.3.5 Chlorophyll und Phaeopigmente

Die Korrelation der Chlorophyllgehalte mit denen der Phaeopigmente (Phaeophorbide und Phaeophytin) ist ebenfalls nicht eindeutig (Abb.4.18). Der Korrelationskoeffizient beträgt 0,74. Das Problem war bei den Proben, daß sich Phaeopigmente nur in einem kleinen Teil der Proben nachweisen ließen.

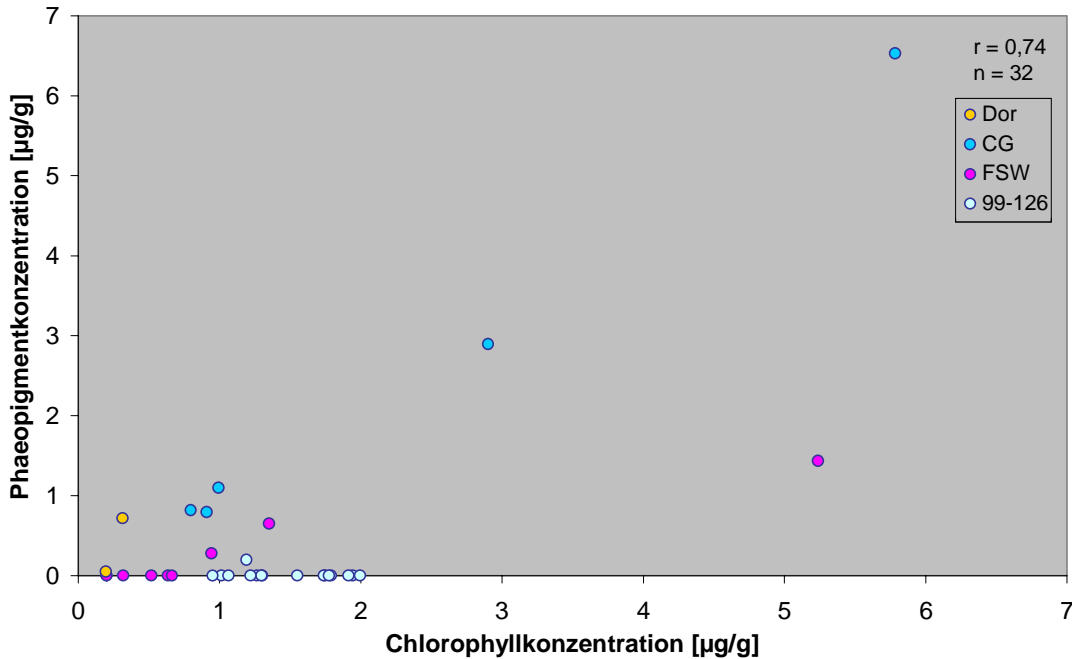


Abb.4.18: Korrelation der Chlorophyll- und Phaeopigmentgehalte

Betrachtet man die Phaeophorbide (Abb.4.19) und Phaeophytin (Abb.4.20) getrennt, so ergibt sich beim Phaeophytin ein Korrelationskoeffizient von 0,64. Bei den Phaeophorbiden ergab sich mit 0,74 ein Koeffizient, der dem der Phaeopigmente entspricht. Dieses war aber zu erwarten, da sich die Phaeopigmentkonzentration aus den Phaeophorbiden und dem Phaeophytin zusammensetzt und Phaeophorbide in einer größeren Anzahl der Proben nachzuweisen waren. Phaeophorbide zeigen also hier eine bessere Korrelation als das Phaeophytin. Betrachtet man den Abbauweg des Chlorophylls, so stellt das Phaeophytin ein Zwischenprodukt beim Abbau des Chlorophylls da, während die Phaeophorbide die Endprodukte der Typ I-Reaktion sind. Die Phaeophorbide können im Sediment akkumuliert werden, bevor ein weiterer Abbau stattfindet. Eine bessere Korrelation zwischen dem Chlorophyll und den Phaeophorbiden wäre also zu erwarten. Dieses Ergebnis widerspricht aber den Literaturdaten. VILLANUEVA & HASTINGS (2000) fanden in ihren Proben, daß Chlorophyll mit Phaeophytin linear korreliert ist, nicht aber mit den Phaeophorbiden. Die dort angegebenen Korrelationskoeffizienten betragen 0,3 bei den Phaeophorbiden

und 0,6 beim Phaeophytin. Verwendet man die Betrachtungsweise von VILLANUEVA & HASTINGS (2000), die ab einem Korrelationskoeffizienten von $r > 0,4$ von einer Korrelation ausgingen, so kann man auch in dieser Arbeit von einer Korrelation des Chlorophylls mit den beiden cyclischen Abbauprodukten ausgehen. Aufgrund der geringen Probenanzahl und des geringen Korrelationskoeffizienten ist aber keine eindeutige Aussage möglich.

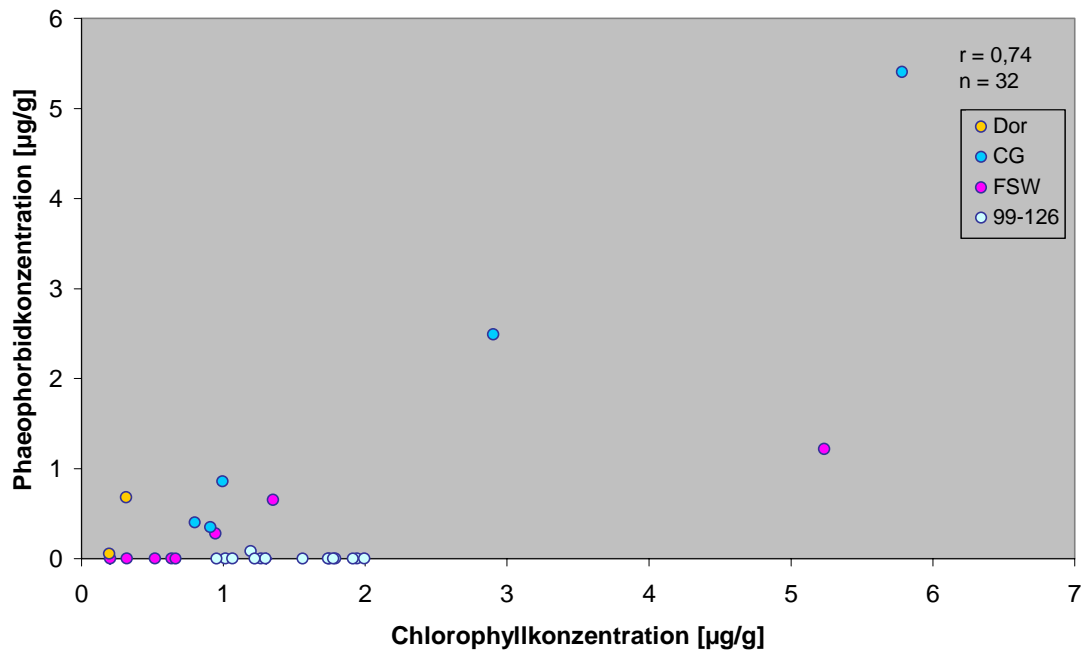


Abb.4.19: Korrelation der Chlorophyll- und Phaeophorbidekonzentrationen

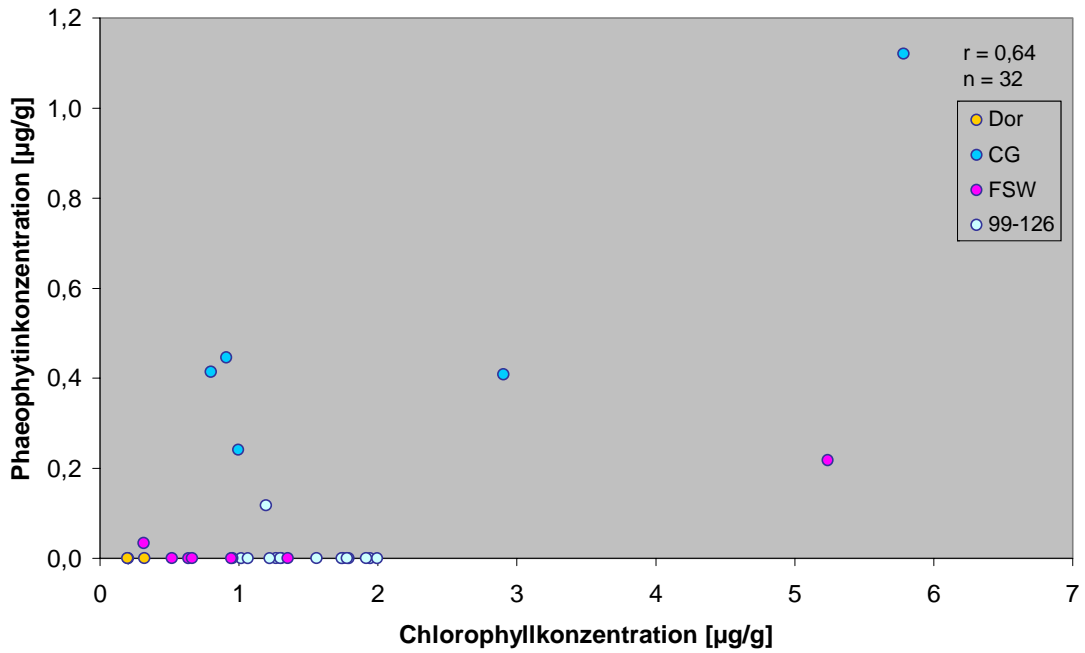


Abb.4.20: Korrelation der Chlorophyll- und Phaeophytinergehalte

4.3.6 Chlorophyll und lineare Tetrapyrrole

Die Proben zeigen eine große Streuung (Abb.4.21), wobei die Tetrapyrrolkonzentrationen stärker als die der Chlorophylle variieren. Der Korrelationskoeffizient liegt bei 0,26, so daß von einer Abhängigkeit der Tetrapyrrolkonzentration von der Chlorophyllkonzentration nicht gesprochen werden kann. In der Abbildung 4.21 ist erkennbar, daß nur drei Proben Chlorophyllgehalte von deutlich mehr als 2 µg/g aufweisen. Betrachtet man auch die anderen gemessenen Parameter, so ist es wahrscheinlich in diesen Proben zu einem verstärkten Eintrag von Algenmaterial gekommen. In diesen Proben liegen neben hohen Chlorophyllkonzentrationen nur durchschnittlich hohe Tetrapyrrolkonzentrationen vor. Man kann daraus schließen, daß somit nur ein geringer Abbau des Chlorophylls stattgefunden hat. Der Grund dürften äußere Faktoren wie ein geringer Sauerstoffgehalt gewesen sein. Bei den anderen Proben scheint eine Hintergrundkonzentration des Chlorophylls erhalten zu bleiben, während die Tetrapyrrole akkumuliert werden. Berücksichtigt man die drei Proben mit den sehr hohen Chlorophyllkonzentrationen nicht, so ergibt sich ein Korrelationskoeffizient von 0,55. Bei diesem Wert kann von einer, wenn auch geringen, Korrelation der beiden Parameter ausgegangen werden.

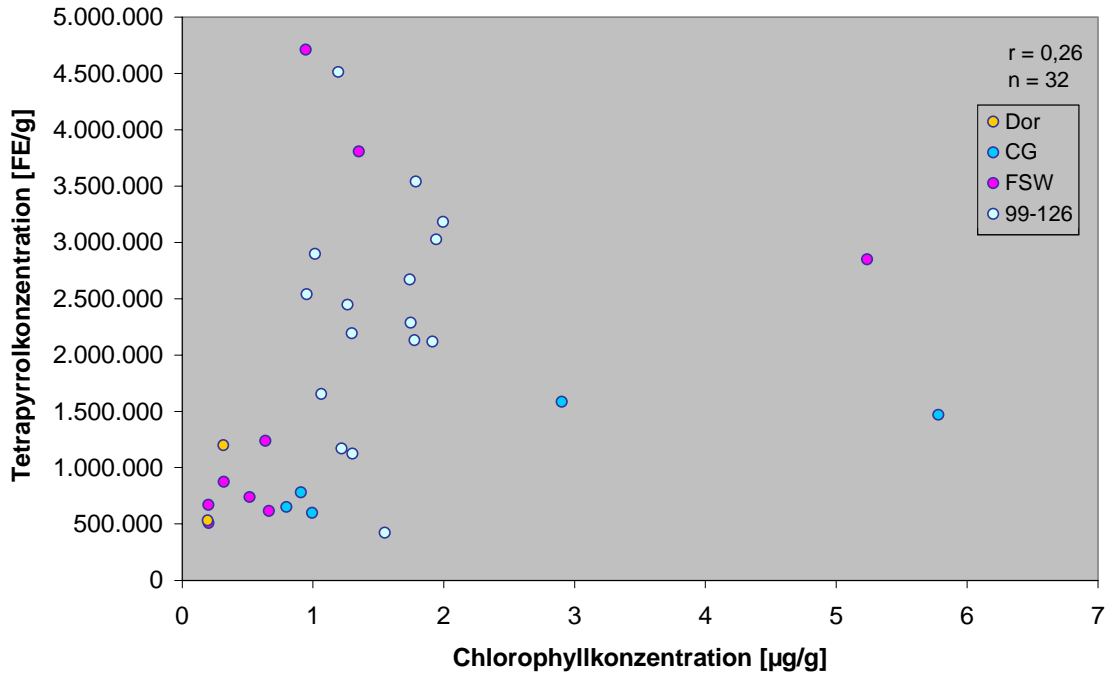


Abb.4.21: Korrelation der Chlorophyll- und Tetrapyrrolkonzentration

4.3.7 Phaeopigmente und Tetrapyrrole

Aus der Abbildung 4.22 ist keine Abhängigkeit der Tetrapyrrolkonzentration von der Phaeopigmentkonzentration zu erkennen. Dieses wird auch durch den geringen Korrelationskoeffizienten von $-0,08$ bestätigt. Die geringe Korrelation zwischen den beiden Substanzen ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß es sich bei beiden Substanzen um Abbauprodukte des Chlorophylls handelt. Die Abbaugeschwindigkeiten waren in den verschiedenen Proben wahrscheinlich aufgrund der verschiedenen Ablagerungsbedingungen und Sedimentzusammensetzungen unterschiedlich groß.

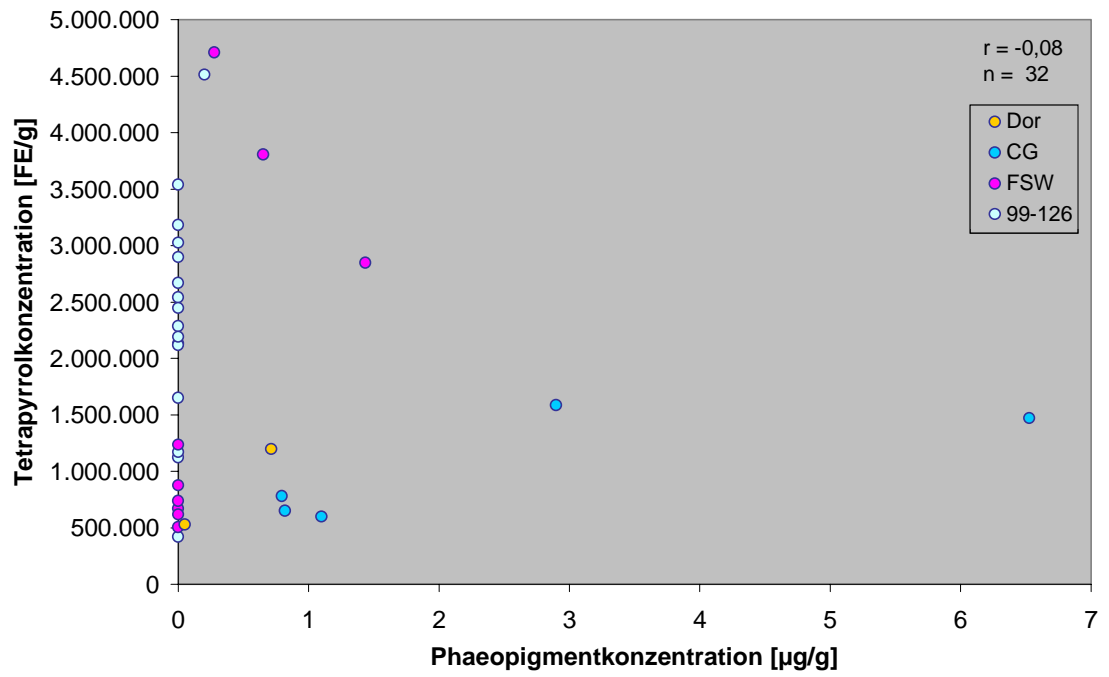


Abb.4.22: Korrelation der Phaeopigment- und Tetrapyrrolgehalte

4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Sedimentproben

Lineare Tetrapyrrole konnten in allen Proben nachgewiesen werden, die Konzentrationen zeigten dagegen deutliche Unterschiede. Es wurde vermutet, daß die Tetrapyrrolkonzentration von dem TOC-Gehalt der Probe abhängig ist. Eine lineare Korrelation zwischen den Tetrapyrrolkonzentrationen und den TOC-Gehalten konnte aber nicht nachgewiesen werden. Die wurde durch den sehr niedrigen Korrelationskoeffizienten bestätigt.

Dagegen konnte eine Abhängigkeit der Tetrapyrrolkonzentration vom Ablagerungsmilieu, oxisch oder anoxisch, gezeigt werden. Bei den Tetrapyrrolen konnte in den anoxischen Sedimenten eine höhere Konzentration nachgewiesen werden, so war die Tetrapyrrolkonzentrationen in der anoxischen Oberflächenprobe wesentlich höher als in der oxischen Probe. Die höchsten Tetrapyrrolkonzentrationen fanden sich in den Sedimenten aus dem Schwarzen Meer, hier herrscht ein anoxisches Ablagerungsmilieu vor.

Die Abhängigkeit vom Ablagerungsmilieu wurde in der Literatur auch für das Ausgangssubstrat der linearen Tetrapyrrole, die Chlorophylle beschrieben. Chlorophyll wird in oxischen Sedimenten schneller abgebaut als in anoxischen Sedimenten, der schnellere Abbau wurde ebenfalls in sauerstoffreichen Gewässern beobachtet (SUN et al., 1993 a, b; VILLANUEVA & HASTINGS, 2000). Die geringeren Abbauraten und die bessere Erhaltung der Chlorophylle unter anoxischen Bedingungen konnte ebenfalls durch Laborexperimente bestätigt werden (SUN et al., 1994).

Chlorophylle und Phaeopigmente zeigen in Sedimenten üblicherweise mit zunehmender Tiefe eine starke Konzentrationsabnahme (FURLONG & CARPENTER, 1988; SUN et al., 1994). Dies konnte auch in den vorliegenden Proben beobachtet werden. Eine Ausnahme bildeten die Proben, bei denen auf einen erhöhten Eintrag von Algen (Cyanobakterienmatte) geschlossen werden konnte. Bei den Chlorophyllkonzentrationen ist zu beachten, daß die Abbaurate des Chlorophylls nicht in allen Sedimenten gleich hoch ist. Die Abbaurate variiert zwischen 40 und 200 Tagen und ist z.B. von der Sauerstoffkonzentration abhängig (FURLONG & CARPENTER, 1988; SUN et al., 1994). VILLANUEVA & HASTINGS (2000) berichteten außerdem darüber, daß, wenn sehr große Mengen Chlorophyll abgelagert werden, nur ein Teil des Chlorophylls schnell abgebaut wird, der restliche Teil dagegen wesentlich langsamer. Eine eindeutige Korrelation zwischen dem Chlorophyll und seinen cyclischen Abbauprodukten konnte

nicht nachgewiesen werden. In der Literatur (VILLANUEVA & HASTINGS, 2000) wurde von einer Korrelation des Chlorophylls mit dem Phaeophytin berichtet, eine Korrelation mit den Phaeophorbiden aber ausgeschlossen. Ab einem Korrelationskoeffizient von 0,41 wurde in der Literatur von einer Korrelation ausgegangen. Die in dieser Arbeit bestimmten Korrelationskoeffizienten lagen höher, so daß man von daher von einem Zusammenhang ausgehen müßte. Aufgrund der geringen Probenanzahl ist aber keine genaue Aussage möglich.

Tendenziell konnte eine Konzentrationsabnahme innerhalb der Sedimentkerne auch bei den Tetrapyrrolen beobachtet werden. Ausnahmen bildeten hier Proben, in denen Besonderheiten zu verzeichnen waren. Dazu gehörten die Turbidit- und Sapropellagen im Schwarzen Meer, die Torfe in dem Kern vom Janssand sowie die vereinzelt aufgetretene Rutschungen von Material (Skagerrak, Südchinesisches Meer).

Eine Korrelation zwischen den Chlorophyllkonzentrationen und den Tetrapyrrolkonzentrationen konnte dagegen nicht festgestellt werden. Wahrscheinlich ist auch bei den Tetrapyrrolen die Abbaurrate von verschiedenen Faktoren abhängig, da Chlorophyll über die Stufen Phaeophytin bzw. Chlorophyllid und Phaeophorbid zum linearen Tetrapyrrol abgebaut wird. Zusätzlich treten noch Nebenprodukte während des Abbaus auf, durch die die Verhältnisse noch zusätzlich kompliziert werden (Abb.1.3). Daneben findet ein Chlorophyllabbau schon in der Wassersäule statt, so daß der Abbau zu den linearen Tetrapyrrolen im Sediment zum einen vom Chlorophyll, zum anderen aber auch von verschiedenen Zwischenstufen ausgeht. Durch den Abbau über diese verschiedenen Zwischenstufen mit wahrscheinlich unterschiedlichen Abbaugeschwindigkeiten war somit eine Korrelation des Chlorophylls mit dem Tetrapyrrol auch nicht zu erwarten gewesen.

Chlorophyll ist somit wahrscheinlich nur mit sehr frühen Abbauprodukten linear korreliert, aber nicht mehr mit den späten Abbauprodukten, da hier zu viele Faktoren berücksichtigt werden müssen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß lineare Tetrapyrrole in allen Proben nachweisbar waren, die Konzentration aber von Faktoren wie den Ablagerungsbedingungen und der Korngröße abhängig ist.

5 Zusammenfassung

In der Literatur wurde ab Ende der 80er Jahre über eine neue Gruppe von Abbauprodukten des Chlorophylls berichtet. Bei diesen Substanzen handelte es sich um lineare Tetrapyrrole, die in seneszenten Pflanzen wie Gerste und Weizen nachgewiesen werden konnten. Es stellte sich die Frage, ob diese linearen Tetrapyrrole auch in marinen Sedimenten nachgewiesen werden können.

Dazu wurde als erstes eine Methode zur Extraktion und Detektion der linearen Tetrapyrrole entwickelt. Das Problem dabei war, daß es sich bei den linearen Tetrapyrrolen um sehr polare Moleküle handelt, die durch die normalerweise eingesetzten Reversed-Phase HPLC nicht getrennt werden konnten. Erst nachdem die Normal-Phasen HPLC mit einer Silicagelsäule eingesetzt wurde, konnte eine Trennung erzielt werden.

Zur Charakterisierung der linearen Tetrapyrrole wurde die Absorptionsspektroskopie sowie die Massenspektrometrie eingesetzt. Die Absorptionsspektren der Verbindungen zeigten charakteristische Absorptionsmaxima bei 315 nm und 361 nm. Diese gaben erste Hinweise auf die Struktur der Verbindung. Die Bande bei 315 nm läßt auf ein Monopyrrol (α -Formylpyrrol) schließen. Die Absorptionsbande im Bereich von 361 nm weist auf ein konjugiertes π -Elektronensystem hin, das sich über die Ringe C und E und/oder Ring B erstreckt. Absorptionsspektren mit den hier gefundenen Banden werden auch in der Literatur für lineare Tetrapyrrole beschrieben.

Bestätigt wurde die Struktur der Verbindungen durch das Massenspektrum. Die hier bestimmte Masse sowie die entstandenen Fragmente weisen ebenfalls auf ein lineares Tetrapyrrol hin. Es konnten in dem Massenspektrum sowohl die Ringe A und B als auch der Rest, bestehend aus den Ringen C und D bestimmt, werden. Die in Abschnitt 4.1 dargestellte Struktur stellt einen Strukturvorschlag für die nachgewiesenen Substanzen dar.

Zur Klärung der Frage, ob lineare Tetrapyrrole sich nur unter bestimmten Ablagerungsbedingungen bilden, wurden Proben aus den verschiedenen geographischen Regionen untersucht. Lineare Tetrapyrrole ließen sich in allen Proben nachweisen. Es zeigte sich aber, daß die Konzentration in den verschiedenen Proben unterschiedlich hoch war. Die gebildete Menge an linearen Tetrapyrrolen scheint von verschiedenen Faktoren wie z.B. Sauerstoffgehalt und Korngröße abhängig zu sein.

Um weitere Aussagen zu treffen, wurden verschiedene gemessenen Parameter miteinander in Beziehung gesetzt. Dabei konnte aber nur eine sehr geringe Korrelation

zwischen dem organischen Kohlenstoffgehalt und der Tetrapyrrolkonzentration sowie der Chlorophyllkonzentration und der Tetrapyrrolkonzentration festgestellt werden. Dieses konnte aber auch nicht erwartet werden, da der Gehalt an organischem Kohlenstoff durch andere Substanzklassen wie Kohlenhydrate, Proteine und Lipide mitbestimmt wird und der Abbau von Chlorophyll zu den linearen Tetrapyrrolen über mehrere Zwischenprodukte erfolgt. Die Bildungsgeschwindigkeit dieser Produkte ist dabei ebenfalls von Faktoren wie der Sedimentzusammensetzung und dem Sauerstoffgehalt abhängig, so daß sich für die verschiedenen Sedimentproben keine einheitliche Abbaugeschwindigkeit ergeben kann.

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß es sich bei den hier isolierten Verbindungen um lineare Tetrapyrrole handelt, die ein Abbauprodukt des Chlorophylls darstellen. Es treten also neben den bisher bekannten cyclischen Abbauprodukten des Chlorophylls auch lineare Abbauprodukte auf, wie sie bisher schon aus Pflanzen bekannt waren. Der genaue Abbauweg und die Bedingungen unter denen sich diese Verbindungen in den Sedimenten bilden, muß noch weiter untersucht werden. Dazu können Laborexperimente dienen, in den die verschiedenen Bedingungen simuliert werden können.

6 Literatur

- ABELE-OESCHGER, D., 1991: Potential of some carotenoids in two recent sediments of Kiel Bight as biogenic indicators of phytodetritus. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 70: 83-92.
- ANTON, K.K.; LIEBEZEIT, G.; RUDOLPH, C.; WIRTH, H., 1993: Origin, distribution and accumulation of organic carbon in the Skagerrak. *Mar. Geol.*, 111: 287-297.
- ARTHUR, M.A.; DEAN, W.E.; NEFF, E.D.; HAY, B.J.; KING, J.; JONES, G., 1994: Varve calibrates records of carbonate and organic carbon accumulation over the last 2000 years in the Black Sea. *Global Biogeochem. Cycles*, 8: 195-217.
- AVISSAR, Y.J.; MOBERG, P.A., 1995: The common origin of the pigments of life – early steps of chlorophyll biosynthesis. *Photosyn. Res.*, 44: 221-242.
- BARLOW, R.G.; BURKILL, P.H.; MANTOURA, R.F.C., 1988: Grazing and degradation of algal pigments by marine protozoan *Oxyrrhis marina*. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 119: 119-129.
- BARRETT, J.; JEFFREY, S.W., 1964: Chlorophyllase and formation of an atypical chlorophyllide in marine algae. *Plant Physiol.*, 39: 44-47.
- BATTERSBY, A.R., 1985: Biosynthesis of the pigments of life. *Proc. R. Soc. Lond.*, B 225.: 1-26.
- BATTERSBY, A. R.; FROBEL, K., 1982: Porphyrin-Biosynthese: Vitamin B₁₂, Häm und verwandte Porphyrine. *Chiuz.*, 16: 124-134.
- BEALE, S.I., 1994: Biosynthesis of open-chain tetrapyrroles in plants, algae, and cyanobacteria. In: Ciba Foundation Symposium 180: The Biosynthesis of the Tetrapyrrol Pigments. *Wiley, Chichester*: 156-171.
- BENNET, A., SIEGELMAN, H.W., 1979: Bile pigments of plants. In: DOLPHIN, D. (ed.): The Porphyrins (Biochemistry, Part A. Volume VI). *Academic Press, New York*: 493-520.
- BEYER, H.; WALTER, W., 1991: Lehrbuch der Organischen Chemie. 22. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart: 1-1030.
- BONNETT, R.; MALLAMS, A.K.; SPARK, A.A.; TEE, J.L.; WEEDON, B.C.; MC CORMICK, A.J., 1969: Carotenoids and related compounds. XX. Structure and reactions of Fxn. *J. Chem. Soc. (C)*: 429-454.

- BORTLIK, K.; PEISKER, C.; MATILE, P., 1990: A novel type of chlorophyll catabolite in senescent barley leaves. *J. Plant Physiol.*, 136: 161-165.
- BROCKMANN, H., 1968: Zur absoluten Konfiguration des Chlorophylls. *Angew. Chem.*, 80: 233-234.
- BROCKMANN, H.; BELTER, C., 1979: Regioselektive Ringspaltung von Bakteriochlorophyll-Derivaten durch Photooxidation. *Z. Naturforsch.*, 34b: 127-128.
- BROWN, S.B.; SMITH, K.M.; BISSET, G.M.F.; TROXLER, R.F., 1980: Mechanism of photooxidation of bacteriochlorophyll-c derivatives. A possible model for natural chlorophyll breakdown. *J. Biol. Chem.*, 255: 8063-8068
- BROWN, S.B.; HOUGHTON, J.D.; HENDRY, G.A.F., 1991: Chlorophyll breakdown. In: SCHEER, H. (ed.): Chlorophylls. *CRC Press, Boca Raton*: 465-489.
- BUDZIKIEWICZ, H., 1992: Massenspektrometrie – Eine Einführung. 3. erweiterte Auflage, VCH, Weinheim: 1-179.
- CADEE, G., 1977: Pflanzliche Produktion im Wattenmeer. In: ABRAHAMSE, J.; JOENGE, W.; VAN LEEUWEN-SEELT, N. (Hrsg.) Wattenmeer. 2. Auflage Karl Wachholtz Verlag, Neumünster: 117-122.
- CALVERT, S.E.; KARLIN, R.E.; TOOLIN, L.J.; DONAHUE, D.J.; SOUTON, J.R.; VOGEL, J.S., 1991: Low organic carbon accumulation rates in Black Sea sediments. *Nature*, 350: 692-695.
- CHAPMAN, D.J.; COLE, W.J.; SIEGELMAN, H.W., 1967 a: Chromophores of allophycocyanin and R-phycoyanin. *Biochem. J.*, 105: 903-905.
- CHAPMAN, D.J.; COLE, W.J.; SIEGELMAN, H.W., 1967 b: The structure of phycoerythrobilin. *J. Am. Chem. Soc.*, 89: 5976-5977.
- CIHANGIR, B., TIRAŞIN, E.M., 1991: A review of the general food web in the Black Sea. In: IZDAR, E. & MURRAY J. W. (eds.): Black Sea Oceanography – NATO ASI Series. *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht*: 287-292.
- CONOVER, R.J.; DURVASULA, R.; ROY, S.; WANG, R., 1986: Probable loss of chlorophyll-derived pigments during passage through the gut of zooplankton, and some of the consequences. *Limnol. Oceanogr.*, 31: 878-887.

- CURTY, C., ENGEL, N., 1996: Detection, isolation and structure elucidation of a chlorophyll a catabolite from autumnal senescent leaves of *Cercidiphyllum japonicum*. *Phytochem.*, 42: 1531-1536.
- DEGENS, E.T., 1970: Molecular nature of nitrogenous compounds in seawater and recent sediments. *Inst. Mar. Sci. Univ. Alaska Occ. Publ.*, 1: 77-106
- DEGENS, E.T., 1974: Cellular processes in Black Sea sediments. In: DEGENS, E.T. & ROSS, D.A. (eds.): The Black Sea – Geology, Chemistry, and Biology. *Am. Ass. Petrol. Geol. Mem.*, 20: 296-307.
- ENGEL, N.; JENNY, T. A.; MOOSER, V.; GOSSAUER, A., 1991: Chlorophyll catabolism in *Chlorella protothecoides*. Isolation and structure elucidation of a red bilin derivative. *FEBS*, 293: 131-133.
- ENGEL, N.; CURTY, C.; GOSSAUER, A., 1996: Chlorophyll catabolism in *Chlorella protothecoides*. Part 8: Facts and artefacts. *Plant Physiol. Biochem.*, 34: 77-83.
- FALK, H., 1989: The Chemistry of Oligopyrroles and Bile Pigments. *Springer Verlag, Wien*: 1-621
- FISCHER, H., 1931: Struktur des Chlorophylls. *Angew. Chem.*, 44: 617-623.
- FLEMMING, I., 1967: Absolute configuration and structure of chlorophyll. *Nature*, 216: 151-152.
- FOOKEN, U., 2000: Huminsäuren in Oberflächensedimenten der Nordsee – Indikatoren für terrestrischen Eintrag? *Dissertation, C.v.O. Universität Oldenburg*, 1-159.
- FOPPEN, F.H., 1971: Tables for the identification of carotenoid pigments. *Chromatogr. Rev.*, 14: 133-298
- FUHRHOP, J.-H.; SUBRAMANIAN, J., 1976: Chemical reactivities of tetrapyrrole pigments: a comparison of experimental behaviour with the results of s.c.f.- π -m.-o. calculations. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, B 273: 335-340.
- FURLONG, E.T.; CARPENTER, R., 1988: Pigment preservation and remineralization in oxic coastal marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 87-99.
- GADOW, S., (1969): in DÖRJES, J.; GADOW, S.; REINECK, H.-E.; SINGH, I.B.: Die Rinnen der Jade (Südliche Nordsee). *Senckenberg. Marit.*, 1: 5-62.
- GINSBURG, S.; MATILE, P., 1993: Identification of catabolites of chlorophyll-porphyrin in senescent rape cotyledons. *Plant Physiol.*, 102: 521-527.

- GÖRICKE, R.; SHANKLE, A.; REPETA, D.J., 1999: Novel carotenol chlorin esters in marine sediments and water column particulate matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 2825-2834.
- GÖRICKE, R.; STROM, S.L.; BELL, M.A., 2000: Distribution and sources of cyclic pheophorbides in the marine environment. *Limnol. Oceanogr.*, 45: 200-211.
- GOSSAUER, A., 1994: Catabolism of tetrapyrroles. *Chimia*, 48: 352-361.
- GROOT, DE A.J., 1964: Origin and transport of mud in coastal waters from the Western Scheldt to the Danish frontier. *Rev. In Sedimentol.*, 1: 93-100.
- HARRIS, P.G.; PEARCE, G.E.S.; PEAKMAN, T.M.; MAXWELL, J.R., 1995: A widespread and abundant chlorophyll transformation product in aquatic environments. *Org. Geochem.*, 23: 183-187.
- HAWKINS, A.J.S.; BAYNE, B.L.; MANTOURA, R.F.C.; LLEWELLYN, C.A.; NAVARRO, E., 1986: Chlorophyll degradation and absorption throughout the digestive system of the blue mussel *Mytilus edulis* L. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 96: 213-223.
- HAY, B.J., 1988: Sediment accumulation in the central western Black Sea over the past 5100 years. *Paleoceanogr.*, 3: 491-508.
- HAY, B.J.; ARTHUR, M.A.; DEAN, W.E.; NEFF, E.D.; HONJO, S., 1991: Sediment deposition in the late Holocene abyssal Black Sea with climatic and chronological implications. *Deep-Sea Res., Part A*, 38: 1211-1235.
- HEDGES, J.I.; KEIL, R.G., 1995: Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Mar. Chem.*, 49: 81-115.
- HENDRY, G.A.F.; HOUGHTON, J.D.; BROWN, S.B., 1987: The degradation of chlorophyll – a biological enigma. *New. Phytol.*, 107: 255-302.
- HINDERT, B.; SCHELLENBERG, M.; RODONI, S.; GINSBURG, S.; VOGT, E.; MARTINOIA, E.; MATILE, P.; HÖRTENSTEINER, S., 1996: How plants dispose of chlorophyll catabolites. *J. Biol. Chem.*, 271: 27233-27236.
- HOEK, VAN DEN C., 1993: Algen. 3. neubearbeitete Auflage. *Thieme Verlag, Stuttgart*: 1-312.
- HÖRTENSTEINER, S., 1998: NCC malonyltransferase catalyses the final step of chlorophyll breakdown in rape (*Brassica Napus*). *Phytochem.*, 49: 953-956.

- HÖRTENSTEINER, S., 1999: Chlorophyll breakdown in higher plants and algae. *Cell. Mol. Life Sci.*, 56: 330-347.
- HÖRTENSTEINER, S.; VICENTINI, F.; MATILE, P., 1995: Chlorophyll breakdown in senescent cotyledons of rape, *Brassica napus* L.: Enzymatic cleavage of phaeophorbide a *in vitro*. *New Phytol.*, 129: 237-246.
- HÖRTENSTEINER, S.; WÜTHERICH, K.L., MATILE, P.; ONGANIA, K.-H.; KRÄUTLER, B., 1998: The key step in chlorophyll breakdown in higher plants. *J. Biol. Chem.*, 273: 15335-15339.
- HULTHE, G.; HULTH, S.; HALL, P.O.J., 1998: Effect of oxygen on degradation rate of refractory and labile organic matter in continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 1319-1328.
- HYNNINEN, P.H.; ASSANDRI, S., 1973: Chlorophylls II. Allomerization of chlorophylls a and b. *Acta Chem. Scand.*, 27: 1478-1481.
- INTERNET, 2000: Bessere Zeiten für das Schwarze Meer. Internet FTE Info 19. *Webseiten der Europäischen Kommission*. <http://europa.eu.int/comm/dg12/rtdinfo/de>
- IRION, G., 1994: Morphological sedimentological and historical evolution of Jade Bay, Southern North Sea. *Senckenberg. Marit.*, 24: 171-186.
- ITURRASPE, J.; GOSSAUER, A., 1991 a: Formation of oxoniachlorins on photooxidation of 20-trifluoroacetoxy- and 20-chloro-chlorophyll derivatives. *Photochem. Photobiol.*, 54: 43-49.
- ITURRASPE, J.; GOSSAUER, A., 1991 b: 164. Dependence of the regioselectivity of photo-oxidative ring opening of the chlorophyll macrocycle on the complexed metal ion. *Helv. Chim. Acta*, 74: 1713-1717.
- ITURRASPE, J.; MOYANO, N.; FRYDMAN, B., 1995: A new 5-formylbilinone as a major chlorophyll a catabolite in tree senescent leaves. *J. Org. Chem.*, 60: 6664-6665.
- JANNASCH, H.W., 1991: Microbial processes in the Black Sea water column and top sediment: an overview. In: IZDAR, E. & MURRAY J. W. (eds.): *Black Sea Oceanography – NATO ASI Series*. *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht*: 271-281.

- JEFFREY, S.W.; HALLEGRAEFF, G.M., 1987: Chlorophyllase distribution in ten classes of phytoplankton: a problem for chlorophyll analysis. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 35: 293-304.
- JEFFREY, S.W.; MANTOURA, R.F.C.; WRIGHT, S.W. (ed.), 1997: Phytoplankton Pigments in Oceanography. *UNESCO Publishing, New York*: 1-661.
- JONES, G.A.; GAGNON, A.R., 1994: Radiocarbon chronology of Black Sea sediments. *Deep-Sea Res. - Part I*, 41: 531-557.
- KARL, D.M., 1978: Distribution, abundance, and metabolic states of microorganisms in the water column and sediments of the Black Sea. *Limnol. Oceanogr.*, 23: 936-949.
- KEELY, B.J.; BERERETON, R.G., 1986: Early diagenesis in a recent aquatic sediment. *Org. Geochem.*, 10: 975-980.
- KEELY, B.J.; MAXWELL, J.R., 1991: Structural characterization of the major chlorins in a recent sediment. *Org. Geochem.*, 17: 663-669.
- KENNER, G.W.; RIMMER, J.; SMITH, K.M.; UNSWORTH, J.F., 1976: Studies on the biosynthesis of the *Chlorobium* chlorophylls. *Phil. Trans. Roy. Soc. London, B* 273: 255-276.
- KILLOPS, S.D.; KILLOPS, V.J., 1993: An Introduction to Organic Geochemistry. 1st edition, *Longman Scientific and Technical, Bunt Mill Harlow, Essex UK*: 1-266.
- KING, L.L., 1995: A mass balance of chlorophyll degradation product accumulation in Black Sea sediments. *Deep-Sea Res. - Part I*, 42: 919-942.
- KING, L.L.; REPETA, D.J., 1994: Phorbins in Black Sea sediment traps and sediments – a preliminary evaluation of their paleoceanographic potential. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 4389-4399.
- KNICKER, H.; SCARONI, A.W.; HATCHER, P.G., 1996: ¹³C and ¹⁵N NMR spectroscopic investigation on the formation of fossil algal residues. *Org. Geochem.*, 24: 661-669.
- KRÄUTLER, B.; MATILE, P., 1999: Solving the riddle of chlorophyll breakdown. *Acc. Chem. Res.*, 32: 35-43.
- KRÄUTLER, B.; JAUN, B.; BORTLIK, K.; SCHELLENBERG, M.; MATILE, P., 1991: Zum Rätsel des Chlorophyllabbaus: Die Konstitution eines secoporphanoiden Kataboliten. *Angew. Chem.*, 103: 1354-1357.

- KRÄUTLER, B.; MÜHLECKER, W.; ANDERL, M.; GERLACH, B., 1997: 101. Breakdown of chlorophyll: Partial synthesis of a putative intermediary catabolite. *Helv. Chim. Acta*, 80: 1355-1362.
- KRISTENSEN, E.; AHMED, S.I.; DEVOL, A.H., 1995: Aerobic and anaerobic decomposition of organic matter in marine sediment: Which ist fastest? *Limnol. Oceanogr.*, 40: 1430-1437.
- KUKAL, Z. (ed.), 1971: Geology of Recent Sediments. 2nd edition. *Academic Press, New York*: 1-490.
- LANGMEIER, M.; GINSBURG, S.; MATILE P., 1993: Chlorophyll breakdown in senescent leaves: demonstration of Mg-dechelataase activity. *Physiol. Plant.*, 89: 347-353.
- LAWLOR, D.W., 1990: Photosynthese. *Georg Thieme Verlag, Stuttgart*: 1-390.
- LIEBEZEIT, G., 1992: Pyrolysis of recent marine sediments. II. The Black Sea. *Senckenberg. Marit.*, 22: 153-170.
- LORENZEN, C.J., 1974: Chlorophyll degradation products in sediments of the Black Sea. In: DEGENS, E.T.; ROSS, D.A. (ed.): The Black Sea Geology, Chemistry and Biology. *Am. Assoc. Pet. Geol., Oklahoma*, 20: 426-428.
- LYONS, T.W., 1991: Upper Holocene sediments of the Black Sea. Summary of leg 4 box cores (1988 Black Sea oceanographic expedition). In: IZDAR, E. & MURRAY J. W. (eds.): Black Sea Oceanography – NATO ASI Series. *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht*: 401-441.
- MANTOURA, R.F.C.; LLEWELLYN, C.A., 1983: The rapid determination of algal chlorophyll and their breakdown products in natural waters by reversed-phase high performance liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta*, 151: 297-314.
- MATILE, P., 1987: Seneszenz bei Pflanzen und ihre Bedeutung für den Stickstoffhaushalt. *Chimia*, 41: 376-381.
- MATILE, P.; KRÄUTLER, B., 1995: Wie und warum bauen Pflanzen das Chlorophyll ab? Molekulare Grundlagen der Blattvergilbung. *Chem. uns. Zeit*, 29: 298-306.
- MATILE, P.; SCHELLENBERG, M.; VINCENTINI, F., 1997: Localization of chlorophyllase in the chloroplast envelope. *Planta*, 201: 96-99.
- MATILE, P.; HÖRTENSTEINER, S; THOMAS, H., 1999: Chlorophyll degradation. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 50: 67-95.

- MAYER, H., 1930: Untersuchungen über die Chlorophyllase. *Planta*, 11: 294-330.
- MEYENBURG, G.; LIEBEZEIT, G., 1993: Mineralogy and geochemistry of a core from the Skagerrak/Kattegat boundary. *Mar. Geol.*, 111: 337-344.
- MÜHLECKER, W., KRÄUTLER, B.; GINSBURG, S.; MATILE, P., 1993: Breakdown of chlorophyll: A tetrapyrrolic chlorophyll catabolite from senescent rape leaves. *Helv. Chim. Acta*, 76: 2976-2980.
- MÜHLECKER, W.; ONGANIA, K.-H.; KRÄUTLER, B.; MATILE, P.; HÖRTENSTEINER, S., 1997: Dem Chlorophyllabbau in Pflanzen auf der Spur - Konstitutionsaufklärung eines "fluoreszierenden" Chlorophyllkataboliten. *Angew. Chem.*, 109: 401-403.
- MÜLLER, P.J., 1977: C/N ratios in Pacific deep-sea sediments: Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41: 765-776.
- NAKAMURA, H.; Musicki, B.; Kishi, Y.; SHIMOMURA, O., 1988: Structure of the light emitter in krill (*Euphausia pacifica*) bioluminescence. *J. Am. Chem. Soc.*, 110: 2683-2685.
- NAKAMURA, H.; KISHI, Y.; SHIMOMURA, O.; MORSE, D.; WOODLAND HASTINGS, J., 1989: Structure of dinoflagellate luciferin and its enzymatic and nonenzymatic air-oxidation products. *J. Am. Chem. Soc.*, 111: 7607-7611.
- NAUKE, W., 1974: Chemie von Moor und Torf. In: GÖTTLICH, K. (Hrsg.): Moor- und Torfkunde. 3. Auflage. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart: 237-261.
- NAYLOR, C.C.; KEELY, B.J., 1998: Sedimentary purpurins: oxidative transformation products of chlorophylls. *Org. Geochem.*, 28: 417-422.
- Ó CARRA, P., 1965: Purification and N-terminal analyses of algal biliproteins. *Biochem. J.*, 94: 171-174.
- Ó CARRA, P., 1970: Algal biliproteins. *Biochem. J.*, 119: 2P-4P.
- Ó CARRA, P.; Ó HEOCHA, C., 1976: Algal biliproteins and phycobilins. In: GOODWIN, T.W. (ed.): Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments. Academic Press, London: 328-376.
- ORR; EMERY; GRADY, 1958: Preservation of chlorophyll derivatives in sediments off Southern California. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 42: 925-958.

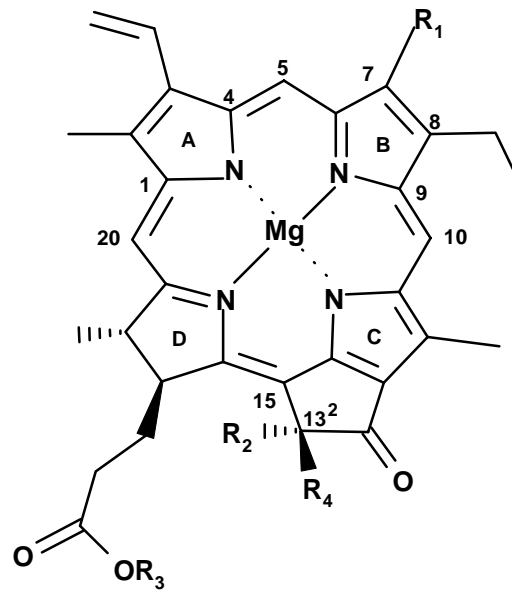
- OWENS, T.G.; FALKOWSKI, P.G., 1982: Enzymatic degradation of chlorophyll a by marine phytoplankton *in vitro*. *Phytochem.*, 21: 979-984.
- PARSON, T.R., 1975: Particulate organic carbon in the sea. In: RILEY, J.P. & SKIRROW, G. (eds.): *Chemical Oceanography. Academic Press, London* 2nd edition, Vol. 5: 365-383.
- PEARCE, G.E.S.; HARRADINE, P.J.; TALBOT, H.M.; MAXWELL, J.R., 1998: Sedimentary sterols and steryl chlorin esters: Distribution differences and significance. *Org. Geochem.*, 17: 877-886.
- PEISKER, C.; DÜGGELIN, T.; RENTSCH, D.; MATILE, P., 1989: Phytol and the breakdown of chlorophyll in senescent leaves. *J. Plant Physiol.*, 135: 428-432.
- PERKAMPUS, H.-H., 1993: *Lexikon Spektroskopie. VCH Weinheim*: 1-803.
- PENRY, D.L.; FROST, B.W., 1991: Chlorophyll a degradation by *Calanus pacificus*: Dependence on ingestion rate and digestive acclimation to food resources. *Limnol. Oceanogr.*, 36: 147-159.
- REINECK, H.-E. (Hrsg.), 1978: *Das Watt – Ablagerungs- und Lebensraum. Waldemar Kramer Verlag, Frankfurt am Main*, 1-185.
- RHIE, G; BEALE, S.I., 1992: Biosynthesis of phycobilins. *J. Biol. Chem.*, 267: 16088-16093.
- RIAUX-GOBIN, C.; LLEWELLYN, C.A.; KLEIN, B., 1987: Microphytobenthos from two subtidal sediments from North Britany. 2. Variation of pigment composition and concentration determined by HPLC and conventional techniques. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 40: 275-283.
- RIPPKA, R.; DERUELLES, J.; WATERBURY, J.R.; HERDMAN, M.M STANIER, R.Y., 1979: Generic assignments, strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. *J. Gen. Mircobiol.* 111: 1-61.
- RODONI, S.; MÜHLECKER, W.; ANDERL, A.; Kräutler, B.; Moser, D.; Thomas, H.; Matile, P.; Hörtensteiner, S., 1997 a: Chlorophyll breakdown in senescent chloroplasts. *Plant Physiol.*, 115: 669-676.
- RODONI, S.; VINCENTINI, F.; SCHELLENBERG, M.; Matile, P.; Hörtensteiner, S., 1997 b: Partial purification and characterization of red chlorophyll catabolite reductase, a stroma protein involved in chlorophyll breakdown. *Plant Physiol.*, 115: 677-682.

- RÜDIGER, W., 1970 a: Neues aus der Chemie und Biochemie der Gallenfarbstoffe. *Angew. Chem.*, 82: 527-562.
- RÜDIGER, W., 1970 b: Animal biliproteins. *Biochem. J.*, 119: 1P.
- RÜDIGER, W., 1975: Phycobiliproteide. In: CZYGEN, F.-C. (Hrsg.): Farbstoffe in Pflanzen. Pigments in Plants. *Gustav Fischer Verlag, Stuttgart*: 125-139.
- RÜDIGER, W., 1993: Biosynthese von Tetrapyrrolen bei Pflanzen. *Naturwissenschaften*, 80: 353-360.
- RÜDIGER, W.; SCHOCH, S., 1989: Abbau von Chlorophyll. *Naturwissenschaften*, 76: 453-457.
- SAGAN, G.; THOUZEAU, G., 1999: Variabilité spatio-temporelle de la biomasse microphytobenthique en Rade de Brest et en Manche occidentale. *Oceanol. Acta*, 21: 677-694.
- SARDESSAI, S., 1994: Organic carbon and humic acids in sediments of the Arabian Sea and factors governing their distribution. *Oceanol. Acta*, 17: 263-270.
- SCHEER, H. (ed.), 1991: Chlorophylls. *CRC Press, Boca Raton*: 1-1257.
- SCHLEE, D.; KLEBER, H.-P. (Hrsg.), 1991: Biotechnologie Teil I und II. 1. Auflage, *Gustav Fischer Verlag, Jena*: 1-1096.
- SCHEUMANN, V.; ITO, H.; TANAKA, A.; SCHOCH, S.; RÜDIGER, W., 1996: Substrate specificity of chlorophyll(ide) b reductase in etioplasts of barley (*Hordeum vulgare* L.). *Eur. J. Biochem.*, 242: 163-170.
- SCHMID, R.; MC DONAGH, A.F., 1979: Formation and metabolism of bile pigments *in vivo*. In: DOLPHIN, D. (ed.): The Porphyrins (Biochemistry, Part A. Volume VI). *Academic Press, New York*: 257-292.
- SCHOCH, S.; RÜDIGER, W.; LÜTHY, B.; MATILE, P., 1984: 13^2 -Hydroxychlorophyll a, the first product of the reaction of chlorophyll-oxidase. *J. Plant Physiol.*, 115: 85-89.
- SENGE, M.; SENGER, H., 1988: Chlorination of isolated chlorophylls *in vitro*. *Photochem. Photobiol.*, 48: 711-717.
- SHIOL, Y.; MASUDA, T.; TAKAMIYA, K.; SHIMOKAWA, K., 1995: Breakdown of chlorophylls by soluble proteins extracted from leaves of *Chenopodium album*. *J. Plant Physiol.*, 145: 416-421.

- SIMANOWSKY, L., 1988: Sedimentologie, Mineralogie, Geochemie. In: R/V Sonne Fahrt 50, Abschlußbericht für das Bundesministerium für Forschung und Technologie.
- SMITH, H.; KENDRICK, R.E., 1976: The structure and properties of phytochrome. In: GOODWIN, T.W. (ed.): Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments. *Academic Press, London*: 377-424.
- SOOHOO, J.B.; KIEFER, D.A., 1982 a: Vertical distribution of phaeopigments. - I. A simple grazing and photooxidative scheme for small particles. *Deep-Sea Res. - Part I*, 29: 1539-1551.
- SOOHOO, J.B.; KIEFER, D.A., 1982 b: Vertical distribution of phaeopigments. - II. Rates of production and kinetics of photooxidation. *Deep-Sea Res. - Part I*, 29: 1553-1563.
- SOROKIN, Y.I., 1983: The Black Sea. In KETCHUM, B.H. (ed.), Ecosystems of the World. 26 – Estuaries and Enclosed Seas. *Elsevier, Amsterdam*: 253-307.
- STRAATEN, VAN L.M.J.U., 1954: Composition and structure of recent marine sediments in the Netherlands. *Leids Geol. Meded.*, 19: 1-108.
- STRUCK, A.; SCHEER, H.; CMIEL, E.; SCHNEIDER, S., 1990: Photochemical ring-opening in meso-chlorinated chlorophylls. *Photochem. Photobiol.*, 51: 217-223.
- SUN, M.-Y.; LEE, C.; ALLER, R.C., 1993 a: Anoxic and oxic degradation of ¹⁴C-labeled chloropigments and a ¹⁴C-labeled diatom in Long Island Sound sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 38: 1438-1451.
- SUN, M.-Y.; LEE, C.; ALLER, R.C., 1993 b: Laboratory studies of oxic and anoxic degradation of chlorophyll-a in Long Island Sound sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.*; 57: 147-157.
- SUN, M.-Y.; ALLER, R.C.; LEE, C., 1994: Spatial and temporal distribution of sedimentary chloropigments as indicators of benthic processes in Long Island Sound. *J. Marine Res.*, 52: 149-176.
- TREIBS, A., 1936: Chlorophyll- und Hämin-Derivate in organisch-mineralischen Substanzen. *Angew. Chem.*, 49: 682-686.
- VICENTINI, F.; HÖRTENSTEINER, S.; SCHELLENBERG, M.; THOMAS, H.; MATILE, P., 1995: Chlorophyll breakdown in senescent leaves: identification of the biochemical

- lesion in a *stay-green* genotype of *Festuca pratensis* Huds. *New Phytol.*, 129: 247-252.
- VILLANUEVA, J.; HASTINGS, D.W., 2000: A century-scale record of the preservation of chlorophyll and its transformation products in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 2281-2294.
- VOET, D.; VOET, J.G., 1994: Biochemie. 1. Korrigierte Auflage. VCH, Weinheim: 1-1237.
- WAKEHAM, S.G.; BEIER, J.A.; CLIFFORD, C.H., 1991): Organic matter sources in the Black Sea as inferred from hydrocarbon distributions. In: IZDAR, E. & MURRAY, J.W.: Black Sea Oceanography. *Kluwer Academic Publisher, Dordrecht*: 319-341.
- WALLERSTEIN, P., 1996: Chlorine und Carotinoide in Sedimenten des Wattenmeers. *Diplomarbeit, C.v.O. Univ. Oldenburg*: 1-114.
- WEERING, van T.C.E.; BERGER, G.W.; KALF, J., 1987: Recent sediment accumulation in the Skagerrak, northeastern North Sea. *Neth. J. Sea Res.*, 21: 177-189.
- WEERING, van T.C.E.; BERGER, G.W.; OKKELS, E, 1993 a: Sediment transport, resuspension and accumulation rates in the northeastern Skagerrak. *Mar. Geol.*, 111: 269-285.
- WEERING, VAN T.C.E., RUMOHR, J.; LIEBEZEIT, G., 1993 b: Holocene sedimentation in the Skagerrak: A review. *Mar. Geol.*, 111: 379-391.
- WILLSTÄTTER, R.; STOLL, A., 1913: Untersuchungen über Chlorophyll. *Springer Verlag, Berlin*: 1-424.
- WIESNER, M.G.; ANTON, K., 1989: Organische Fazies der Oberflächensedimente des Südchinesischen Meeres. In: R/V Sonne Fahrt 50, Abschlußbericht für das Bundesministerium für Forschung und Technologie.
- WIRTH, H.; WIESNER, M., 1988: Sedimentary facies in the North Sea. In: KEMPE, S.; LIEBEZEIT, G.; DETHLEFSEN, V.; HARMS, U. (eds.): Biochemistry and Distribution of Suspended Matter in the North Sea and Implication to Fisheries Biology. *Mitt. Geol.-Paläol. Inst. Univ. Hamburg*, 65: 269-287.
- WOODWARD, R.B., 1960: Totalsynthese des Chlorophylls. *Angew. Chem.* 72: 651-662.

- WOODWARD, R.D.; SCARIC, V, 1961: A new aspect of the chemistry of chlorins.
J. Am. Chem. Soc., 83: 4676-4678.
- WRIGHT, S.W.; SHEARER, J.D., 1984: Rapid extraction and high-performance liquid chromatography of chlorophylls and carotenoids from marine phytoplankton.
J. Chromatogr, 294: 281-295
- YACOBI, Y.Z.; MANTOURA, R.F.C.; LLEWELLYN, C.H., 1991 : The distribution of chlorophylls, carotenoids and their breakdown products in the Lake Kinneret (Israel) sediments. *Freshwat. Biol.*, 26: 1-10.
- ZIEGLER, R.; BLAHETA, A.; GUHA, N.; SCHÖNEGGE, B., 1988: Enzymatic formation of phaeophorbide and pyropheophorbide during chlorophyll degradation in a mutant of *Chlorella fucsa* SHIHIRA et KRAUS. *J. Plant Physiol.*, 132: 327-332.



- a. $R_1 = \text{CH}_3$ Chlorophyll a
 b. $R_1 = \text{CHO}$ Chlorophyll b

Pigment	M	R_2	R_3	R_4
Chlorophyll	Mg^{2+}	CO_2CH_3	Phytol	H
Chlorophyllid	Mg^{2+}	CO_2CH_3	H	H
Phaeophorbid	2 H^+	CO_2CH_3	H	H
Pyropheophorbid	2 H^+	H	H	H
13 ² -Hydroxy-Chlorophyll	Mg^{2+}	CO_2CH_3	Phytol	OH
Phaeophytin	2 H^+	CO_2CH_3	Phytol	H
Pyropheophytin	2 H^+	H	Phytol	H
13 ² -Hydroxy-Phaeophorbid	2 H^+	CO_2CH_3	H	OH

Abb.7.1: Struktur des Chlorophylls und der cyclischen Abbauprodukte (nach RÜDIGER & SCHOCH, 1989)

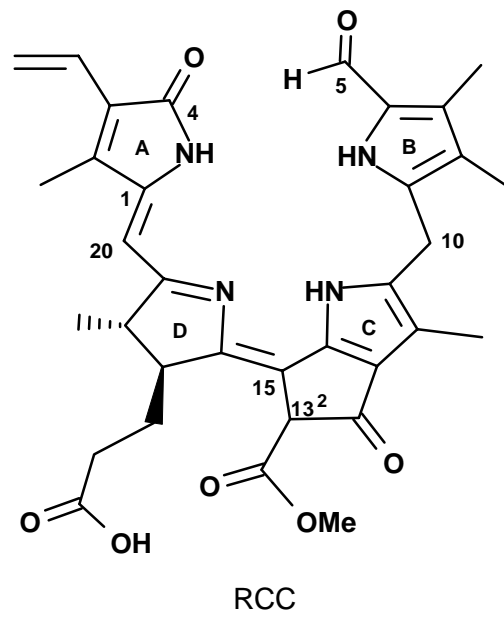


Abb.7.2: Struktur des RCC (red chlorophyll catabolite)(KRÄUTLER et al., 1997)

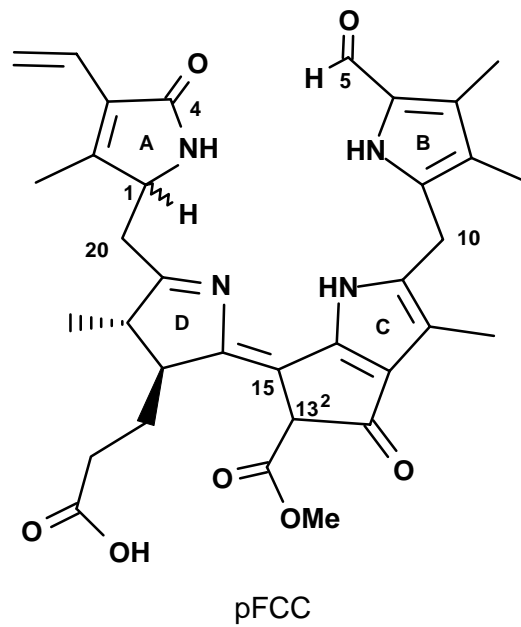
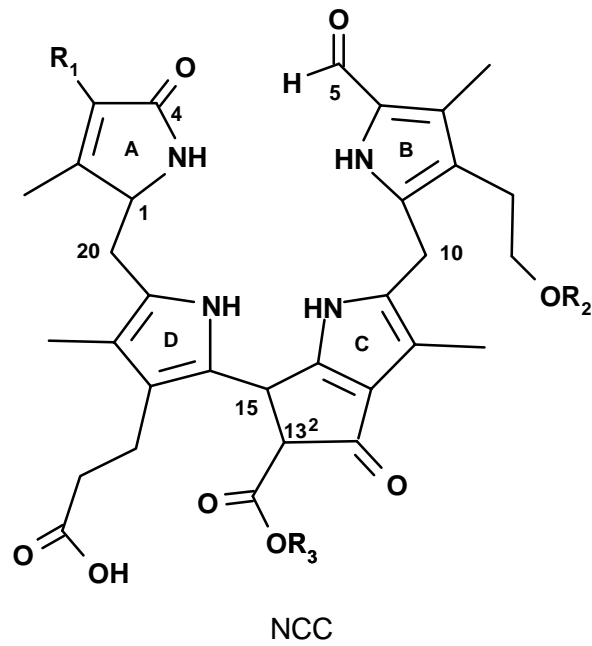
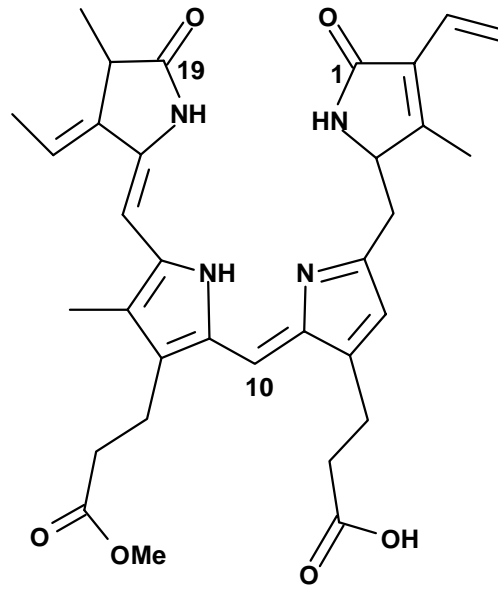


Abb.7.3: Struktur des pFCC (primary fluorescent chlorophyll catabolite) (KRÄUTLER et al., 1997)



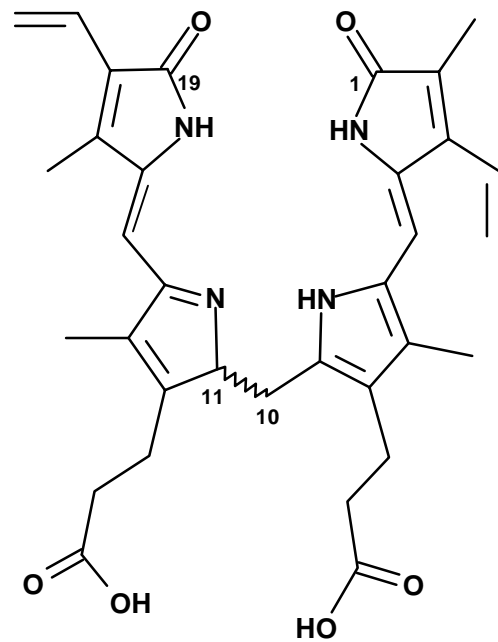
Spezies	NCC	R ₁	R ₂	R ₃
<i>Liquidambar styraciflua</i>	<i>Ls</i> -NCC	Vinyl	H	CH ₃
<i>L. orientalis</i>	<i>Lo</i> -NCC	Vinyl	H	CH ₃
<i>Cercidiphyllum japonicum</i>	<i>Cj</i> -NCC	Vinyl	H	CH ₃
<i>Brassica napus</i>	<i>Bn</i> -NCC-1	Vinyl	Malonyl	H
	<i>Bn</i> -NCC-2	Vinyl	Glucosyl	H
	<i>Bn</i> -NCC-3	Vinyl	H	H
<i>Hordeum vulgare</i>	<i>Hv</i> -NCC-1	Dihydroxyethyl	H	CH ₃

Abb.7.4: Strukturen verschiedener NCC (nonfluorescent chlorophyll catabolite)
(Tabelle aus HÖRTENSTEIN, 1999).



Aplysiaviolin

Abb.7.5: Aplysiaviolin aus marinen Nacktschnecken (*Aplysiidae* spp.) (RÜDIGER, 1975)



Pigment	Bindung zwischen C-10 und C-11
Biliverdin IX α	C=C
Bilirubin	HC-CH

Abb.7.6: Bilirubin und Biliverdin IX α (nach RÜDIGER, 1970 a)

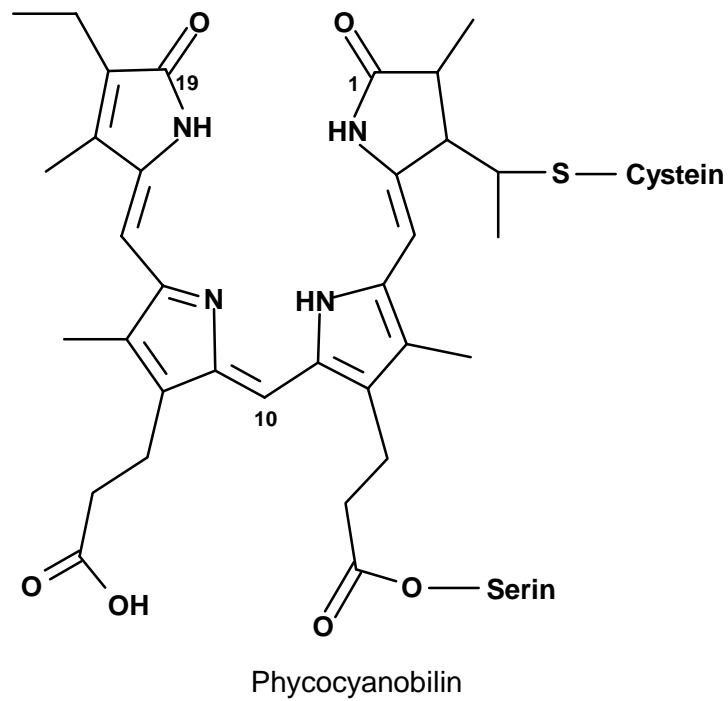


Abb.7.7: Struktur von Phycocyanobilin (RHIE & BEALE, 1992)

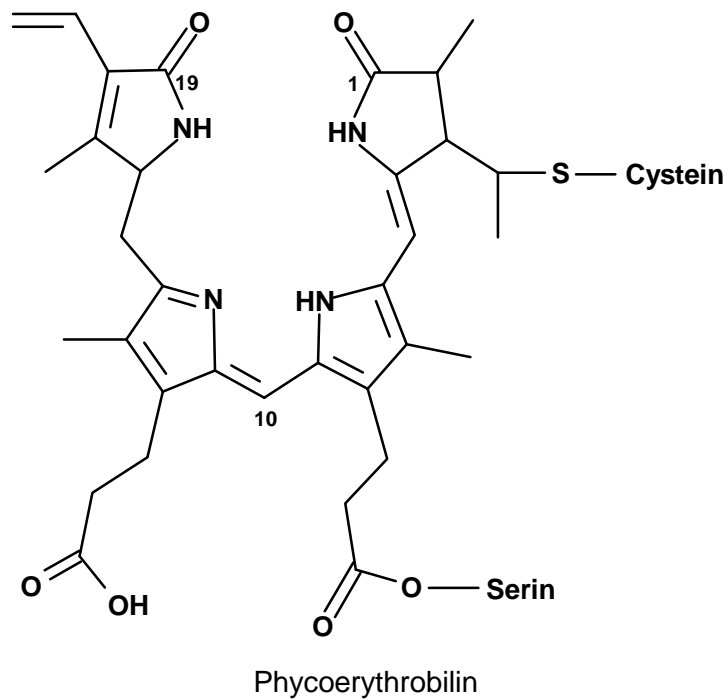


Abb.7.8: Struktur von Phycoerythrobilin (RHIE & BEALE, 1992)

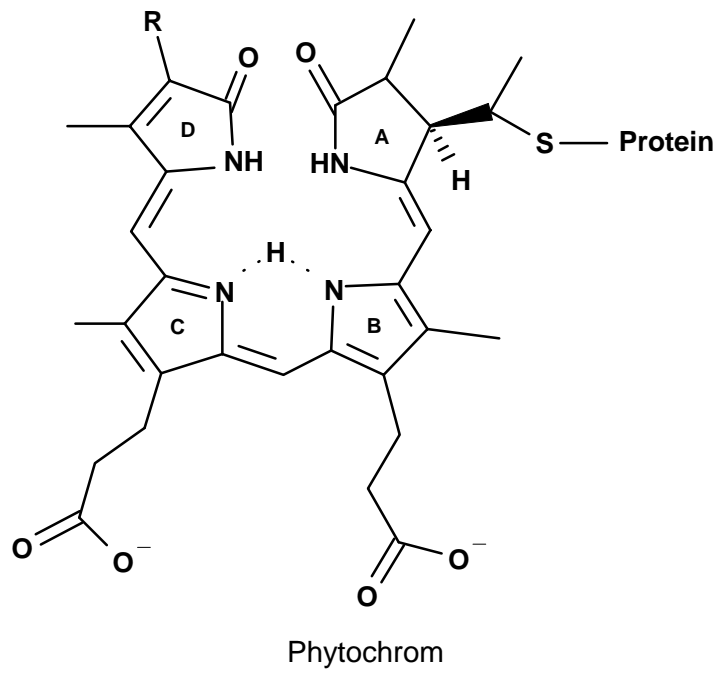
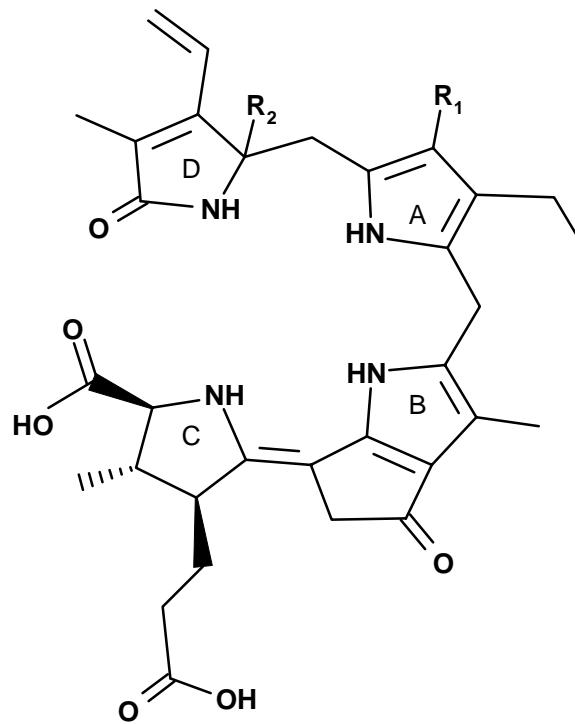


Abb.7.9: Struktur des Phytyochroms (nach SMITH & KENDRICK, 1976)



Organismen	R ₁	R ₂
<i>Euphausia pacifica</i> (Krill)	CH ₂ OH	OH
<i>Pyrocystis lunula</i> (Dinoflagellate)	CH ₃	H

Abb.7.10: Strukturen der linearen Tetrapyrrole aus Krill und einem Dinoflagellaten (HÖRTENSTEINER, 1999)

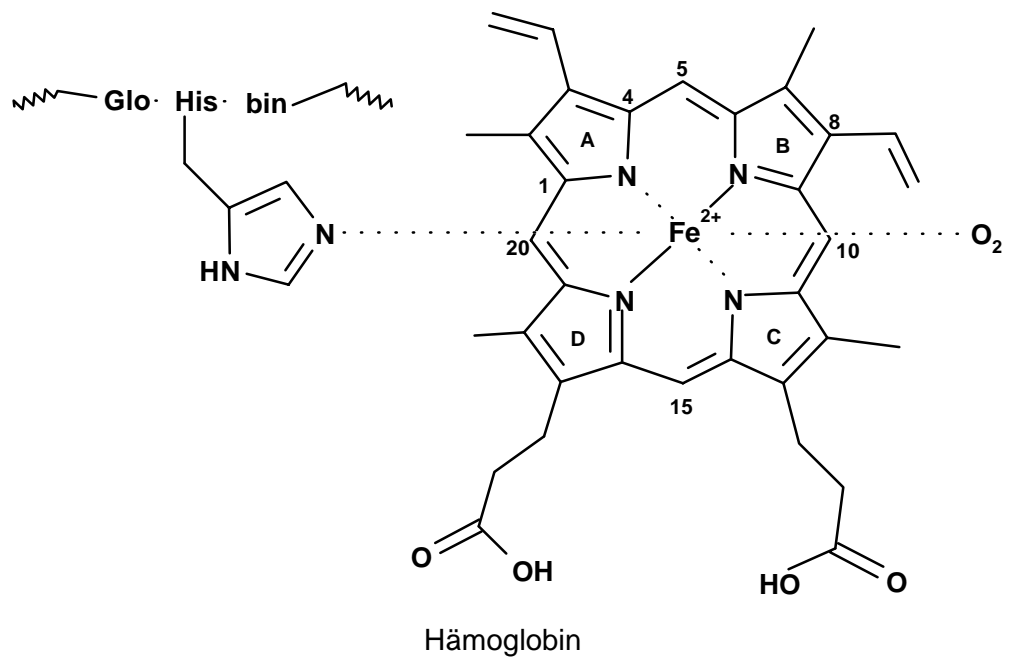
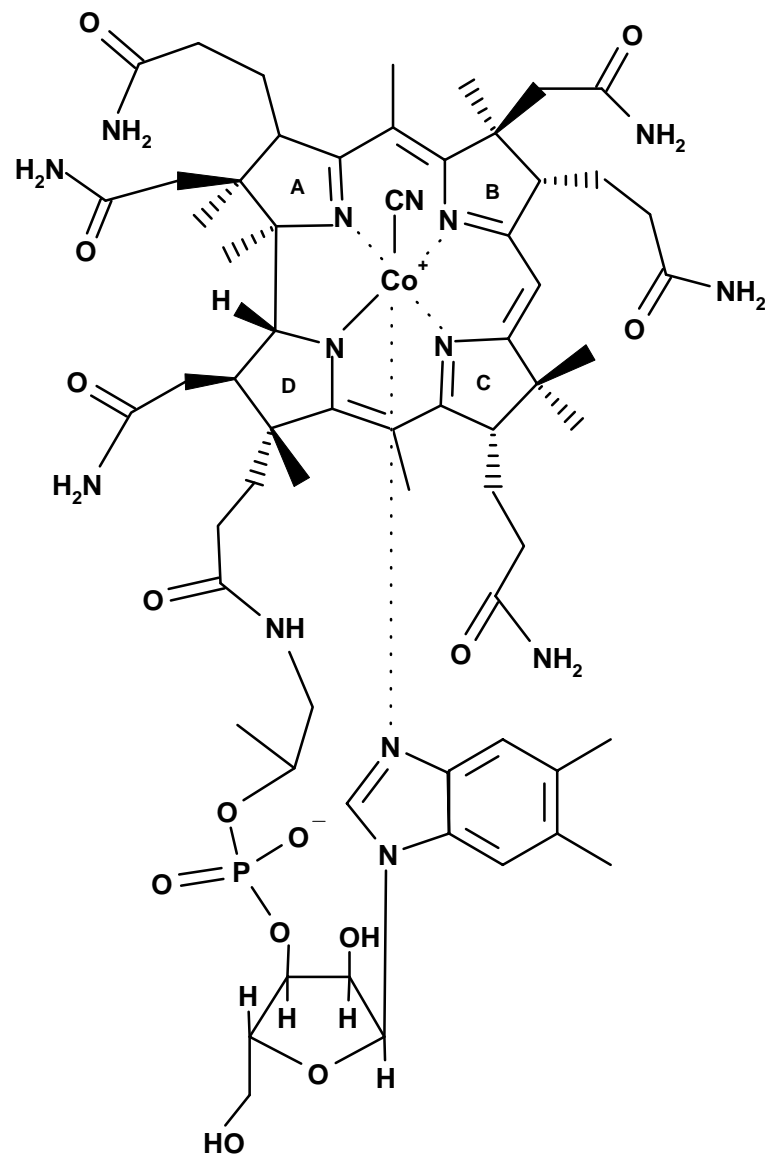
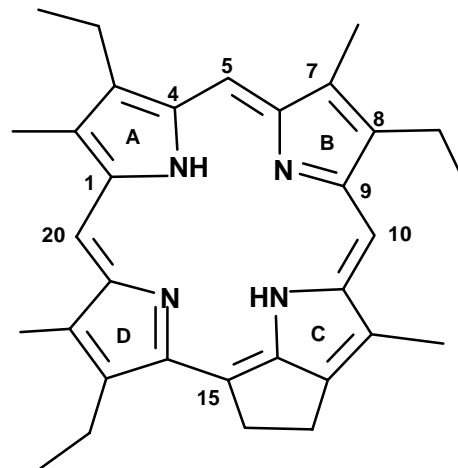


Abb.7.11: Strukturformel des Hämoglobins (BEYER & WALTER, 1991)



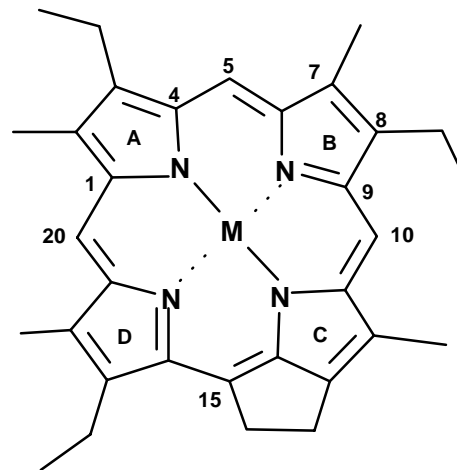
Vitamin B₁₂

Abb.7.12: Struktur des Vitamin B₁₂ (BEYER & WALTER, 1991)



DPEP-Porphyrin

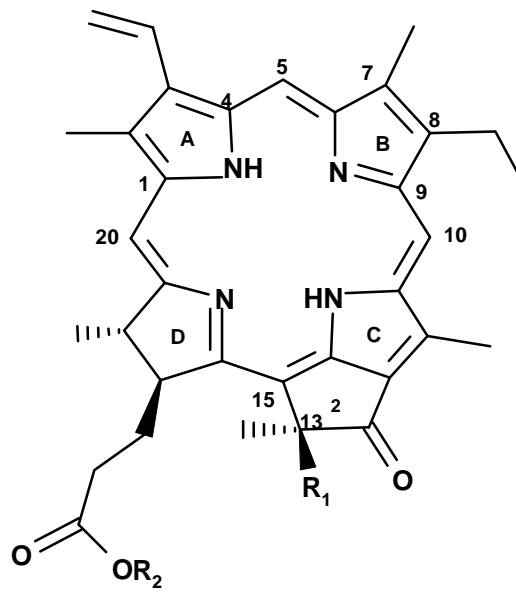
Abb.7.13: Struktur des Deoxyphylloerythroetin (DPEP) porphyrin (BEYER & WALTER, 1991)



M: VO^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}

DPEP-Porphyrine mit Metallion

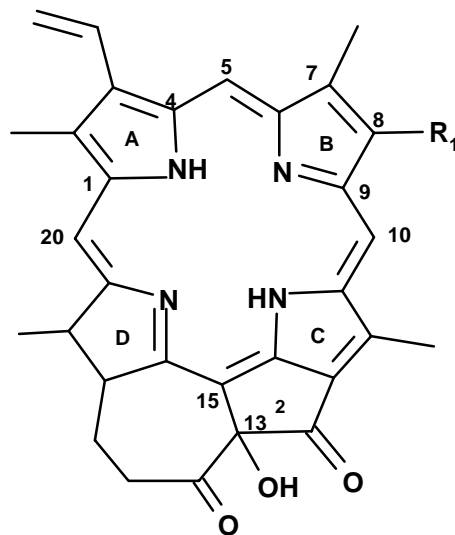
Abb.7.14: Struktur metallierter DPEP-Porphyrine (BEYER & WALTER, 1991)



$R_1 = H$

$R_2 = \text{Sterol oder}$
 Carotinoid

Abb.7.15: Struktur der Sterol- und Carotinolchlorinester (GÖRICKE et al., 1999)



$R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_3$

Abb.7.16: Struktur von Chlorophyllon a (GÖRICKE et al., 2000)

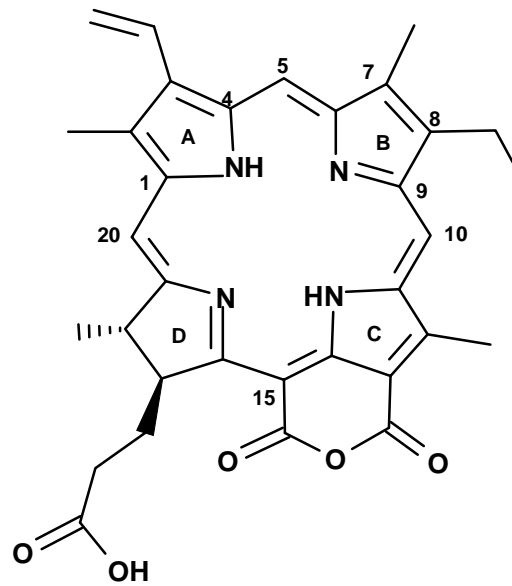


Abb.7.17: Struktur von Purpurin-18 (NAYLOR & KEELY, 1998)

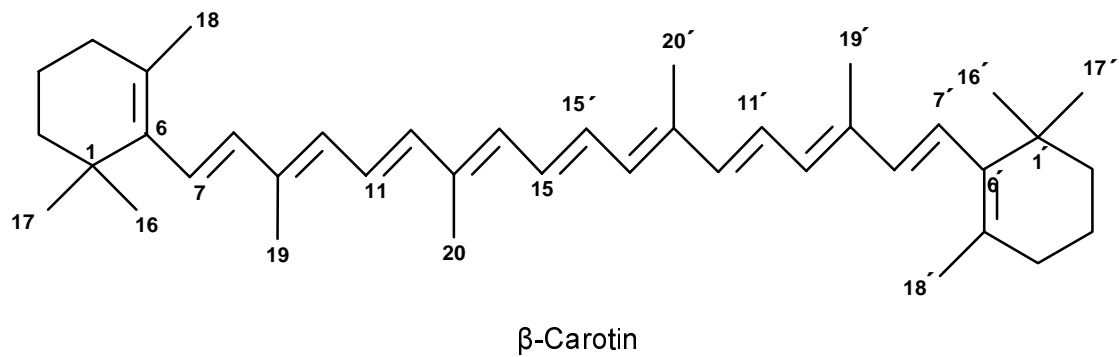


Abb.7.18: Stuktur von Carotin (FOPPEN, 1971)

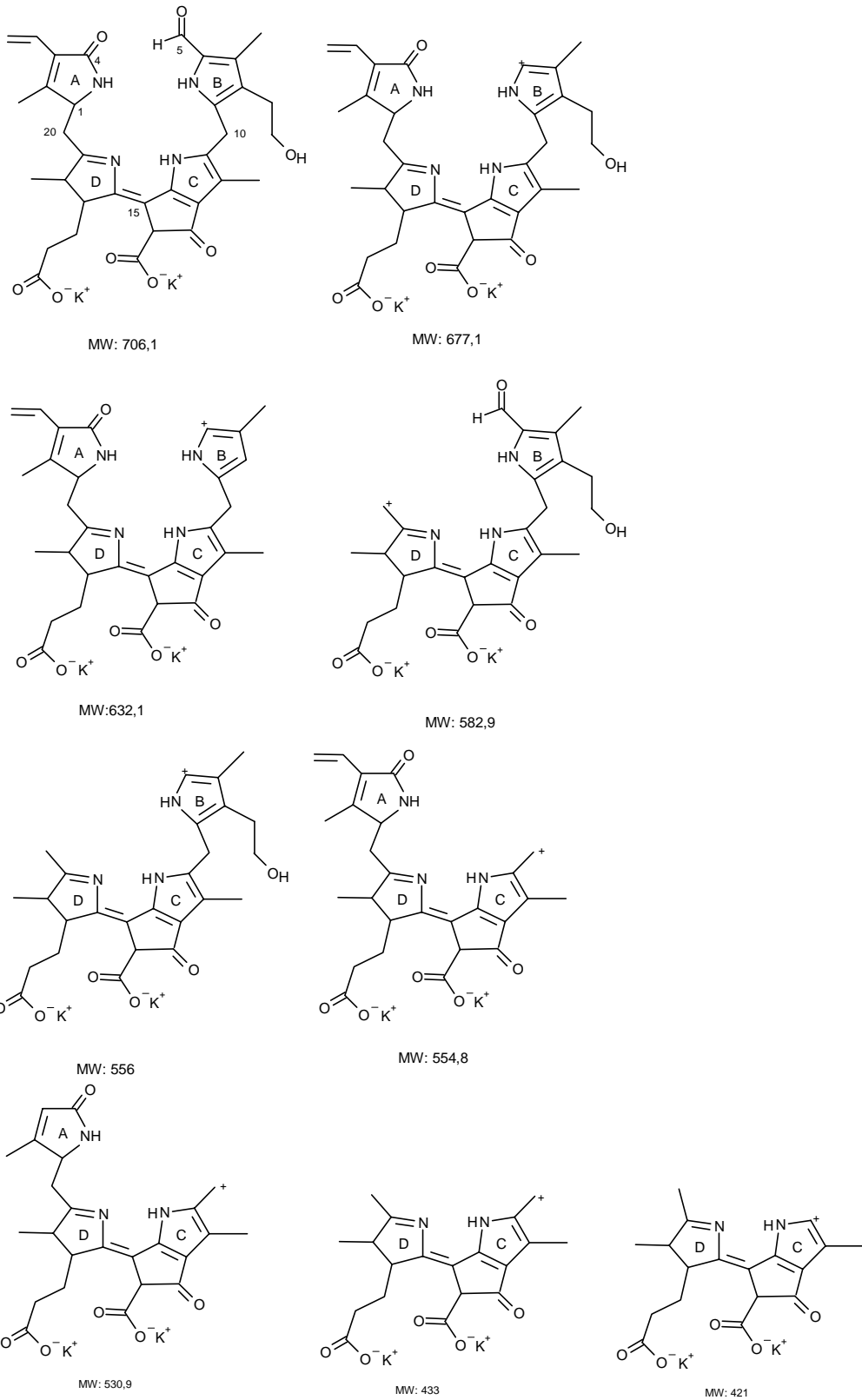


Abb.7.19 Strukturen der Fragmente des Massenspektrums

Abkürzungen:

FE: Flächeneinheiten

TG: Trockengewicht

TOC: total organic carbon, organischer Gesamtkohlenstoffgehalt

TN: total nitrogen, Gesamtstickstoffgehalt

n.n.: nicht nachweisbar

	anoxisch	oxisch
Tetrapyrrole [FE / g TG]	1.198.249	529.751
TOC [%]	0,5	0,5
TN [%]	0,06	0,06
TOC / TN	9,7	9,7
Wassergehalt [%]	25,7	28,4
Tetrapyrrole [FE / g TOC]	251.205.191	107.892.211
Tetrapyrrole [FE / g TN]	1.977.308.184	964.937.622

Tab.8.1: Proben Dornumer Nacken

	0-3 cm	3-6 cm	6-9 cm	9-12 cm	12-15 cm
Tetrapyrrol [FE / g TG]	1.585.558	1.470.303	598.659	650.584	779.974
TOC [%]	4,1	4,5	3,7	3,1	3,2
TN [%]	0,53	0,52	0,44	0,38	0,38
TOC / TN	8,9	10,0	9,9	9,4	9,9
Wassergehalt [%]	42,7	47,9	40,8	36,3	36,9
Tetrapyrrol [FE / g TOC]	39.106.119	32.912.562	16.215.482	21.267.878	24.289.929
Tetrapyrrol [FE / g TN]	298.710.929	281.021.195	137.181.341	171.116.359	205.852.177

Tab.8.2: Proben Cäciliengroden

	Tetrapyrrole [FE / g TG]	TOC [%]	TN [%]	TOC / TN	Wassergehalt [%]	Tetrapyrrole [FE / g TOC]	Tetrapyrrole [FE / g TN]
0-1 cm	4.709.802	0,1	0,02	7,1	16,0	4.360.927.516	26.459.560.210
1-1,5 cm	3.806.398	0,2	0,02	7,8	14,8	2.320.974.102	15.473.160.677
1,5-3,5 cm	2.849.429	0,4	0,06	8,2	21,2	680.054.555	4.788.955.607
3,5-6 cm	1.237.269	0,1	0,01	10,6	16,2	923.335.442	8.416.799.271
6-8 cm	874.843	0,1	0,01	13,7	17,6	729.036.027	8.576.894.437
8-11 cm	670.055	0,1	0,02	7,4	16,6	558.379.303	3.564.123.212
11-14 cm	507.387	0,2	0,03	8,7	18,5	269.886.660	2.013.440.161
14-17 cm	738.852	0,1	0,01	7,1	17,4	1.211.233.324	7.388.523.278
17-20 cm	616.660	0,1	0,01	8,2	17,4	844.739.335	5.929.420.334

Tab.8.3: Proben Wangerooge

	Tetrapyrrole [FE / g TG]	TOC [%]	TN [%]	TOC / TN	Wassergehalt [%]	Tetrapyrrole [FE / g TOC]	Tetrapyrrole [FE / g TN]
0-1 cm	4.513.408	2,9	0,28	12,2	48,4	156.715.560	1.634.700.518
1-4 cm	421.664	3,7	0,31	13,8	51,3	11.467.598	135.670.388
4-7 cm	1.124.260	3,4	0,29	13,7	50,9	32.729.538	385.548.576
7-10 cm	2.897.146	3,7	0,32	13,7	51,8	78.322.416	919.437.056
10-13 cm	2.539.436	3,7	0,33	13,1	51,0	69.345.600	777.537.009
13-16 cm	1.651.845	4,3	0,34	14,7	52,3	38.122.428	481.727.851
16-19 cm	2.446.777	4,6	0,27	20,3	49,9	52.949.085	919.841.058
19-21 cm	3.026.312	7,3	0,51	16,8	58,5	41.264.139	593.976.825
21-23 cm	3.538.600	10,2	0,64	18,7	64,1	34.685.358	555.510.233
23-25 cm	2.286.186	9,2	0,66	16,2	61,7	24.974.725	346.129.646
25-27 cm	2.684.955	13,4	0,89	17,5	67,0	20.004.135	300.431.351
27-29 cm	3.181.148	20,0	1,23	19,0	72,1	15.896.203	258.777.202
29-31 cm	2.130.726	15,0	1,04	16,8	66,9	14.239.966	205.430.596
31-33 cm	2.118.352	21,9	1,34	19,1	64,9	9.666.221	158.523.715
33-35 cm	2.191.901	14,5	0,77	22,0	56,4	15.104.056	284.403.871
35-37 cm	1.169.463	5,8	0,21	32,9	37,7	20.052.520	565.231.004

Tab.8.4: Proben Janssand

	Tetrapyrrole [FE / g TG]	TOC [%]	TN [%]	TOC / TN	Tetrapyrrole [FE/ g TOC]	Tetrapyrrole [FE / g TN]
0-2 cm	2.612.297	2,2	0,36	7,1	120.271.509	735.858.359
2-4 cm	2.253.673	2,1	0,29	8,2	109.348.503	769.171.552
4-6 cm	4.240.565	2,4	0,30	9,3	179.002.321	1.432.623.303
6-8 cm	4.599.552	2,5	0,30	9,8	185.915.616	1.553.902.821
8-10 cm	7.287.263	1,8	0,27	7,9	395.831.790	2.669.327.201
10-12 cm	4.552.967	2,3	0,27	9,6	201.458.733	1.661.666.922
12-14 cm	1.847.024	2,1	0,27	8,9	88.841.944	674.096.359
14-16 cm	5.047.032	2,0	0,27	8,5	257.108.100	1.883.220.897
16-18 cm	3.830.891	1,8	0,27	7,8	214.892.609	1.440.184.415
18-20 cm	6.514.979	2,1	0,26	9,5	304.438.250	2.486.633.038
20-22 cm	2.725.149	2,4	0,26	10,6	114.502.071	1.040.133.320
22-24 cm	1.257.230	2,3	0,26	10,4	53.819.756	479.858.588
24-26 cm	2.352.138	1,9	0,27	8,5	121.181.763	880.950.572
26-28 cm	3.403.852	2,0	0,27	8,9	168.008.508	1.284.472.596
28-30 cm	1.518.805	2,1	0,27	9,0	73.019.463	564.611.459
32-34 cm	1.681.242	2,3	0,26	10,1	74.227.000	639.255.344
36-38 cm	1.116.206	2,2	0,26	9,8	51.038.238	427.665.239
40-42 cm	773.603	2,9	0,25	13,2	27.020.702	304.567.996

Tab.8.5: Proben Skagerrak S3-NC 8

	Tetrapyrrole [FE / g TG]	TOC [%]	TN [%]	TOC / TN	Tetrapyrrole [FE / g TOC]	Tetrapyrrole [FE / g TN]
0-3 cm	10.849.154	2,6	0,31	9,6	423.960.707	3.486.232.164
3-5 cm	2.545.132	2,4	0,29	9,8	104.180.610	877.934.566
5-7 cm	3.373.996	2,2	0,26	9,8	153.154.600	1.284.842.284
7-9 cm	3.284.018	2,1	0,25	9,6	158.342.221	1.300.086.168
9-11 cm	0	2,0	0,25	9,5	n.n.	n.n.
11-13 cm	0	1,9	0,25	9,1	n.n.	n.n.
13-15 cm	645.434	1,9	0,24	9,3	33.269.800	264.413.817
15-17 cm	1.019.700	1,9	0,24	9,2	53.724.998	425.052.301
17-19 cm	58.177	1,9	0,24	9,3	3.026.917	24.030.295
19-21 cm	68.519	1,9	0,24	9,3	3.621.499	28.777.306
21-23 cm	1.361.425	1,9	0,25	9,2	70.068.194	551.407.452
23-25 cm	2.224.283	1,9	0,24	9,3	119.200.610	944.895.235
25-27 cm	3.077.768	1,8	0,23	9,2	168.829.857	1.331.214.663
27-29 cm	650.639	1,8	0,23	9,3	35.847.902	285.118.062
29-31 cm	183.422	1,8	0,23	9,3	10.012.122	79.575.738
31-33 cm	1.902.154	1,8	0,24	9,1	103.153.668	803.953.355
33-35 cm	2.125.563	1,8	0,24	8,6	120.292.166	888.613.116
35-37 cm	1.517.479	1,9	0,23	9,3	80.845.953	646.285.577
37-39 cm	19.615	1,7	0,22	9,2	1.136.469	8.993.792
39-41 cm	158.016	1,7	0,22	9,2	9.278.683	73.325.274
41-43 cm	1.517.473	1,7	0,22	9,2	89.210.624	699.941.287
43-45 cm	6.205.853	1,7	0,21	9,3	366.993.095	2.914.914.629
45-47 cm	2.197.142	1,7	0,21	9,5	127.666.579	1.039.329.152
47-49 cm	2.598.673	1,7	0,21	9,6	152.953.111	1.263.946.184

Tab. 8.6: Proben Skagerrak S3-NC 51

	Tetrapyrrole [FE / g TG]	TOC [%]	TN [%]	TOC / TN	Tetrapyrrole [FE / g TOC]	Tetrapyrrole [FE / g TN]
1,2 cm	13.689.371	5,4	0,49	12,8	254.449.267	2.790.901.231
3,6 cm	1.934.022	6,4	0,53	14,0	30.313.820	362.447.848
6 cm	3.041.954	6,3	0,51	14,4	48.208.471	595.352.676
8,4 cm	1.772.217	6,0	0,49	14,2	29.586.252	364.653.605
10,8 cm	10.132.192	4,1	0,34	13,6	249.561.371	2.951.410.324
13,3 cm	16.050.906	4,1	0,41	11,5	394.371.153	3.869.553.022
15,7 cm	15.505.588	7,0	0,51	16,0	222.461.801	3.054.686.281
18,1 cm	8.142.988	6,0	0,48	14,5	135.943.046	1.683.479.110
20,5 cm	12.000.888	5,4	0,43	14,6	222.650.992	2.784.428.875
22,9 cm	14.367.835	4,8	0,41	13,8	298.087.859	3.512.918.045
25,3 cm	11.419.292	6,0	0,48	14,5	191.598.866	2.373.086.535
27,7 cm	7.866.119	5,9	0,48	14,4	132.873.633	1.638.092.270
30,1 cm	7.183.593	2,9	0,24	14,1	247.710.111	3.000.665.506
32,5 cm	5.071.734	1,6	0,16	11,2	323.040.357	3.086.873.771
34,9 cm	1.819.349	1,6	0,16	11,6	113.709.314	1.127.229.883
37,3 cm	1.949.577	1,6	0,17	10,8	122.614.937	1.131.501.736
39,8 cm	1.609.742	1,6	0,17	11,0	98.154.998	923.546.741
42,2 cm	1.291.403	2,1	0,21	11,5	62.086.694	611.749.522
44,6 cm	298.291	4,1	0,32	14,7	7.293.167	91.923.125
47 cm	15.180.268	10,0	0,69	16,9	151.197.887	2.192.096.446
49,4 cm	14.889.541	10,2	0,72	16,5	146.406.497	2.065.983.178
51,8 cm	26.158.208	12,6	1,25	11,8	207.769.723	2.100.892.143
54,2 cm	3.944.618	10,5	1,23	10,0	37.675.435	321.222.964
56,6 cm	21.202.107	9,6	1,18	9,5	221.547.622	1.800.756.535

Tab.8.7: Proben Schwarzes Meer

	Tetrapyrrole [FE / g TG]	TOC [%]	TN [%]	TOC / TN	Tetrapyrrole [FE / g TOC]	Tetrapyrrole [FE / g TN]
10.Mai-24.Mai	9.076.519	3,1	0,37	9,7	297.590.774	2.470.473.217
24.Mai-6.Juni	3.339.717	3,8	0,42	10,4	88.305.569	788.226.717
7.Juni-21.Juni	3.961.135	3,9	0,39	11,5	102.513.853	1.010.235.984
21.Juni-4.Juli	4.061.629	3,7	0,42	10,3	110.400.350	978.705.757
4.Juli-19.Juli	630.209	3,1	0,35	10,3	20.568.172	181.721.108
19.Juli-2.Aug.	36.076	2,7	0,32	9,9	1.343.097	11.401.896
2.Aug.-16.Aug.	110.066	2,9	0,34	9,9	3.790.155	32.014.571
16.Aug.-30.Aug.	1.089.557	2,6	0,29	10,2	42.345.784	369.591.930
30.Aug.-13.Sept.	44.040	2,7	0,31	10,2	1.652.525	14.387.386
13.Sept.-27.Sept.	346.803	2,7	0,31	9,9	13.032.789	110.834.937
27.Sept.-11.Okt.	139.489	2,6	0,31	9,9	5.360.831	45.376.973
11.Okt.-25.Okt.	1.779.836	2,6	0,31	9,9	68.587.140	581.455.825

Tab.8.8: Proben Marmaraneer

	Tetrapyrrole [FE / g TG]	TOC [%]	TN [%]	TOC / TN	Tetrapyrrole [FE / g TOC]	Tetrapyrrole [FE / g TN]
0-15 cm	34.879	0,5	0,11	5,2	7.118.197	31.766.090
20-25 cm	782.240	0,3	0,10	4,0	230.070.585	791.740.880
50-65 cm	136.657	0,5	0,11	5,3	27.331.354	124.120.590
70-75 cm	931.557	0,5	0,10	5,4	198.203.592	915.085.346
100-115 cm	436.254	0,7	0,11	7,8	59.760.794	397.316.753
150-165 cm	1.104.745	0,8	0,13	7,3	133.101.771	837.562.320
200-215 cm	534.785	1,0	0,14	7,8	55.706.808	374.237.476
250-265 cm	2.304.570	0,8	0,12	7,8	277.659.022	1.854.038.524
300-315 cm	1.330.653	0,7	0,10	7,4	201.614.057	1.277.018.021
320-325 cm	3.390.343	0,8	0,13	7,4	413.456.440	2.634.298.994
350-365 cm	2.069.149	0,7	0,12	7,0	291.429.378	1.750.548.717
370-375 cm	1.381.244	0,7	0,13	6,5	197.320.550	1.099.716.440
382-392 cm	744.759	1,1	0,14	9,2	69.344.444	545.611.229
400-415 cm	427.635	0,6	0,11	6,2	73.730.131	389.822.026
450-465 cm	1.090.845	0,6	0,12	5,7	184.888.938	909.795.442
470-475 cm	5.321.401	0,5	0,12	4,6	1.156.826.279	4.583.463.292

Tab 8.9: Proben Südkinesisches Meer (Teil 1)

	Tetrapyrrole [FE / g TG]	TOC [%]	TN [%]	TOC / TN	Tetrapyrrole [FE / g TOC]	Tetrapyrrole [FE / g TN]
470-480 cm	3.359.196	0,6	0,12	5,5	599.856.458	2.801.664.860
500-515 cm	2.056.183	0,6	0,12	5,9	348.505.653	1.749.943.280
520-525 cm	4.056.366	0,6	0,12	6,0	643.867.549	3.322.166.714
550-565 cm	3.201.449	0,7	0,12	6,1	492.530.643	2.588.075.327
570-575 cm	2.349.646	0,5	0,10	5,8	460.714.884	2.294.576.080
600-615 cm	799.543	0,4	0,08	5,3	210.406.161	958.685.145
650-665 cm	875.922	0,3	0,07	4,4	312.829.417	1.191.731.114
700-715 cm	223.897	0,4	0,08	5,1	62.193.739	274.384.143
750-765 cm	391.418	0,4	0,09	4,6	105.788.626	414.637.622
800-815 cm	442.481	0,4	0,10	4,5	113.456.750	436.802.888
850-865 cm	312.655	0,4	0,10	4,9	74.441.596	312.037.475
890-900 cm	1.435.007	0,4	0,10	4,1	410.001.859	1.423.617.565
900-915 cm	759.108	0,4	0,10	4,7	205.164.253	784.202.206
950-965 cm	905.021	0,4	0,07	4,7	258.577.477	1.241.279.324

Tab. 8.10: Proben Südkinesisches Meer (Teil 2)

	Chlorophyll a [$\mu\text{g/g}$]	Phaeophytin [$\mu\text{g/g}$]	Σ Phaeophorbide [$\mu\text{g/g}$]
Anoxisch	0,31	n.n.	0,68
oxisch	0,20	n.n.	0,05

Tab.8.11: Chlorophyll-, Phaeophytin- und Phaeophorbidkonzentrationen der Proben vom Dornumer Nacken

	Chlorophyll a [$\mu\text{g/g}$]	Phaeophytin [$\mu\text{g/g}$]	Σ Phaeophorbide [$\mu\text{g/g}$]
0-3 cm	2,90	0,41	2,49
3-6 cm	5,78	1,12	5,41
6-9 cm	0,99	0,24	0,86
9-12 cm	0,80	0,41	0,40
12-15 cm	0,91	0,45	0,35

Tab.8.12: Chlorophyll-, Phaeophytin- und Phaeophorbidkonzentrationen der Proben aus Cäciliengroden

	Chlorophyll a [$\mu\text{g/g}$]	Phaeophytin [$\mu\text{g/g}$]	Σ Phaeophorbide [$\mu\text{g/g}$]
0-1 cm	0,94	n.n.	0,28
1-1,5 cm	1,35	n.n.	0,65
1,5-3,5 cm	5,24	0,22	1,22
3,5-6 cm	0,64	n.n.	n.n.
6-8 cm	0,32	n.n.	n.n.
8-11 cm	0,20	n.n.	n.n.
11-14 cm	0,20	n.n.	n.n.
14-17 cm	0,52	n.n.	n.n.
17-20 cm	0,66	n.n.	n.n.

Tab.8.13: Chlorophyll-, Phaeophytin- und Phaeophorbidkonzentrationen der Wangerooger Proben

	Chlorophyll a [µg/g]	Phaeophytin [µg/g]	Σ Phaeophorbide [µg/g]
0-1 cm	1,19	0,12	0,08
1-4 cm	1,56	n.n.	n.n.
4-7 cm	1,30	n.n.	n.n.
7-10 cm	1,02	n.n.	n.n.
10-13 cm	0,95	n.n.	n.n.
13-16 cm	1,06	n.n.	n.n.
16-19 cm	1,27	n.n.	n.n.
19-21 cm	1,94	n.n.	n.n.
21-23 cm	1,79	n.n.	n.n.
23-25 cm	1,75	n.n.	n.n.
25-27 cm	1,74	n.n.	n.n.
27-29 cm	1,99	n.n.	n.n.
29-31 cm	1,78	n.n.	n.n.
31-33 cm	1,91	n.n.	n.n.
33-35 cm	1,30	n.n.	n.n.
35-37 cm	1,22	n.n.	n.n.

Tab.8.14: Chlorophyll-, Phaeophytin- und Phaeophorbidkonzentrationen der Proben vom Janssand

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Petra Wallerstein-Zielasko, geborene Wallerstein

Geburtsdatum: 3.12.1969 in Varel (Friesland)

Familienstand: verheiratet

Schulausbildung

1975 - 1979 Grundschule in Varel

1979 - 1981 Orientierungsstufe in Varel

1981 - 1985 Realschule Varel

1985 – 1988 Fachgymnasium Wirtschaft in Wilhelmshaven

Hochschulausbildung

1990 - 1992 Grundstudium der Chemie an der C.v.O. Universität Oldenburg

18.05.1992 Diplom-Chemiker-Vorprüfung

1992 - 1996 Hauptstudium der Chemie an der C.v.O. Universität Oldenburg

Wahlfach: Geochemie

23.02.1996 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

1995 - 1996 Diplomarbeit am Forschungszentrum Terramare in Wilhelmshaven
im Arbeitskreis von Herrn Priv. Doz. Dr. G. Liebezeit

seit 1996 Promotionsstudium an der C.v.O. Universität Oldenburg, ausgeführt
am Forschungszentrum Terramare in Wilhelmshaven im Arbeitskreis
von Herrn Priv. Doz. Dr. G. Liebezeit

Danksagung

Hier möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke vor allem Herrn Priv. Doz. Dr. Gerd Liebezeit für die Überlassung des interessanten Themas und der Möglichkeit die Arbeit am Forschungszentrum Terramare in Wilhelmshaven durchzuführen. Mein Dank gilt ihm aber auch für die Betreuung, seine Anregungen und Unterstützung während der gesamten Zeit.

Herrn Prof. Dr. Peter Köll danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitreferats.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Forschungszentrums Terramare und der ICBM-Meeresstation danke ich herzlich für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre und ihre Hilfsbereitschaft auf allen Gebieten.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Frau Dörthe Grebel-Koehler für ihre Hilfe und Unterstützung bei der Aufnahme der Massenspektren.

Mein besonderer Dank gilt meiner Mutter, die mir mein Studium ermöglicht und mich mein ganzes Studium hindurch begleitet hat. Ebenso bedanke ich mich bei meinem Mann für seine Unterstützung und Geduld während der gesamten Zeit.

Hiermit erkläre ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt habe.

Petra Wallerstein-Zielasko