

Isolierung, Identifizierung und Quantifizierung von Alkyl-Kohlenstoff in Böden

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für
Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Anja Winkler
Diplom-Chemikerin
aus Wüstenselbitz

Bayreuth, 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1998 bis November 2002 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Wolfgang Zech am Lehrstuhl Bodenkunde und Bodengeographie der Universität Bayreuth angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Tag der Abgabe der Arbeit: 15.4.2003

Tag der Annahme der Arbeit: 23.4.2003

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 15.12.2003

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Wolfgang Zech (1. Gutachter)

Prof. Dr. G. Guggenberger (2. Gutachter)

Prof. Dr. E. Matzner

Prof. Dr. K. Seifert

Prof. Dr. C. Engels

Inhalt

Abkürzungen	V
Zusammenfassung/Summary	VI
Einleitung	1
A BEITRAG VON HOPANOIDEN ZUM ALKYL-KOHLSTOFF IN BÖDEN	
1 Allgemeines	5
2 Stand der Forschung: Hopanoide in Böden	8
2.1 Isolierung und Strukturen lösungsmittellöslicher Hopanoide	9
2.2 Isolierung und Strukturen kovalent gebundener Hopanoide	10
2.3 Konzentrationen der Hopanoide in Böden	11
3 Material und Methoden	11
3.1 Konzept: Bodenauswahl und nasschemische Analysenmethoden	12
3.1.1 Untersucher Boden	12
3.1.2 Nasschemische und spektroskopische Analysenmethoden	12
3.1.2.1 Isolierung lösungsmittellöslicher Hopanoide aus Böden	12
3.1.2.2 Isolierung kovalent gebundener Hopanoide aus Böden	13
3.1.2.3 Identifizierung und Quantifizierung der Hopanoide	16
3.1.2.4 Steroide	16
3.2 Experimentelles	17
3.2.1 Bodenproben	17
3.2.2 Chemikalien	17
3.2.3 Materialien	17
3.2.4 Nasschemische Methoden	18
3.2.4.1 Lösungsmittlextraktion der Hopanoide und der Steroide	18
3.2.4.2 Saure und basische Hydrolyse	18
3.2.4.3 Spaltung mit Iodtrimethylsilan	19
3.2.4.4 Oxidation mit Rutheniumtetroxid	20
3.2.4.5 Methylierung der Carboxylgruppen mit Bortrifluorid in Methanol	21
3.2.4.6 Abtrennung linearer Komponenten durch Adduktbildung mit Harnstoff	21
3.2.4.7 Trimethylsilylierung der Hydroxylgruppen mit N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid	22
3.2.4.8 Vorversuche zur vollständigen Isolierung des internen Standards Cholestan aus den Bodenproben	22
3.2.4.9 Identifizierung und Quantifizierung der Hopanoide und der Steroide	22

4 Ergebnisse und Diskussion	23
4.1 Strukturen der Hopanoide	23
4.2 Konzentrationen der lösungsmittellöslichen Hopanoide	28
4.3 Konzentrationen der durch sequentiellen chemischen Abbau freigesetzten Hopanoide	29
4.4 Konzentrationen der gesamten Hopanoide im Podsolprofil	32
4.5 Strukturen und Konzentrationen der Steroide	33
4.6 ¹³ C-CP/MAS-NMR-Messungen: Vergleich der Hopanoidkonzentrationen und der Alkyl-C-Konzentrationen	35
5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung	37
B ISOLIERUNG, IDENTIFIZIERUNG UND QUANTIFIZIERUNG DES UNLÖSLICHEN ALKYL-KOHLLENSTOFFS IN BÖDEN	
1 Allgemeines: Strukturen makromolekularer Biomoleküle	39
1.1 Hydrolysierbare Biopolyester aus Pflanzen: Cutin und Suberin	39
1.2 Nichthydrolysierbare Moleküle pflanzlichen Ursprungs: Cutan und Suberan	40
2 Stand der Forschung: Alkyl-Kohlenstoff in Böden	42
2.1 Strukturaufklärung der unlöslichen organischen Bodensubstanz	42
2.1.1 Charakterisierung des refraktären Alkyl-Kohlenstoffs mittels NMR-Spektroskopie und Pyrolyse-GC/MS	43
2.1.2 Strukturaufklärung der Huminfraction mittels NMR-Spektroskopie und Pyrolyse-GC/MS	44
2.1.3 Strukturaufklärung der Huminfraction mittels nasschemischem Abbau und GC/MS	44
2.2 Quantifizierung der bekannten pflanzlichen Biomoleküle Cutin und Suberin	45
3 Versuchsansatz I: Material und Methoden	46
3.1 Konzept: Bodenauswahl und nasschemische Analysenmethoden	46
3.1.1 Untersucher Bodenhorizont	46
3.1.2 Nasschemische und spektroskopische Analysenmethoden	46
3.1.2.1 Gewinnung des „refraktären“ Alkyl-C	46
3.1.2.2 Weitere nasschemische Abbaureaktionen	47
3.1.2.3 Identifizierung und Quantifizierung der Alkyl-C-Komponenten und und des Alkyl-C	51
3.2 Experimentelles	52
3.2.1 Bodenproben, Chemikalien, Materialien	52
3.2.2 Sonstige Bemerkungen	52

3.2.3 Nasschemische Methoden	52
3.2.3.1 Abtrennung der Lipide	52
3.2.3.2 Abtrennung der Kohlenhydrate durch saure Hydrolyse	52
3.2.3.3 Abtrennung des Lignins durch Natriumchlorit-Oxidation	53
3.2.3.4 Abtrennung der Cutin- und Suberinester durch basische Hydrolyse	53
3.2.3.5 Spaltung mit Iodtrimethylsilan	54
3.2.3.6 Oxidation mit Rutheniumtetroxid	54
3.2.3.7 Methylierung der Carboxylgruppen mit Bortrifluorid in Methanol	55
3.2.3.8 Trimethylsilylierung der Hydroxylgruppen mit N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid	55
3.2.3.9 Identifizierung und Quantifizierung der Alkyl-C-Komponenten	55
3.2.3.10 Berechnung des Alkyl-C aus den Alkyl-C-Komponenten	57
3.2.3.11 Quantifizierung nicht trennbarer Verbindungen	57
3.2.3.12 Statistik	58
4 Versuchsansatz I: Ergebnisse und Diskussion	58
4.1 GC/MS-Messungen: Strukturen der Alkyl-C-Komponenten	58
4.2 GC/MS-Messungen: Konzentrationen der Alkyl-C-Komponenten	59
4.2.1 Konzentrationen der Alkyl-C-Verbindungen nach saurer Hydrolyse, Ligninoxidation und basischer Hydrolyse	59
4.2.2 Konzentrationen der Alkyl-C-Verbindungen nach ITMS-Spaltung	63
4.2.3 Konzentrationen der Alkyl-C-Verbindungen nach RuO ₄ -Oxidation	66
4.2.4 Bedeutung der Ergebnisse	68
4.3 ¹³ C-CP/MAS-NMR-Messungen: Konzentrationen des Alkyl-C	70
5 Versuchsansatz I: Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	74
6 Versuchsansatz II: Material und Methoden	75
6.1 Konzept: Bodenauswahl und nasschemische Analysenmethoden	75
6.1.1 Untersuchte Böden	75
6.1.2 Nasschemische und spektroskopische Analysenmethoden	75
6.2 Experimentelles	77
6.2.1 Bodenproben	77
6.2.2 Chemikalien, Materialien, sonstige Bemerkungen	77
6.2.3 Nasschemische Methoden	77
6.2.3.1 Abtrennung des löslichen Alkyl-C	77
6.2.3.2 Saure und basische Hydrolyse	78
6.2.3.3 Spaltung mit Iodtrimethylsilan	78
6.2.3.4 Oxidation mit Rutheniumtetroxid	79

6.2.3.5	Methylierung der Carboxylgruppen mit Bortrifluorid in Methanol	80
6.2.3.6	Trimethylsilylierung der Hydroxylgruppen mit N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid	80
6.2.3.7	Identifizierung und Quantifizierung der Alkyl-C-Komponenten	80
6.2.3.8	Berechnung des Alkyl-C aus den Alkyl-C-Komponenten	81
6.2.3.9	Quantifizierung nicht trennbarer Verbindungen	81
6.2.3.10	Statistik	81
7	Versuchsansatz II: Ergebnisse und Diskussion	81
7.1	Oh-Horizont des Podsol: Strukturen der unlöslichen Alkyl-C-Komponenten	82
7.2	Oh-Horizont des Podsol: Konzentrationen der unlöslichen Alkyl-C-Komponenten	82
7.2.1	Konzentrationen der Alkyl-C-Komponenten nach Hydrolyse	83
7.2.2	Konzentrationen der Alkyl-C-Komponenten nach ITMS-Spaltung	86
7.2.3	Konzentrationen der Alkyl-C-Komponenten nach RuO ₄ -Oxidation	88
7.2.4	Bedeutung der Ergebnisse	90
7.3	Strukturen der unlöslichen Alkyl-C-Komponenten im Podsol- und Tangelrendzinaprofil	91
7.3.1	Allgemeines	91
7.3.2	Relative Zusammensetzung des sauren und basischen Hydrolysats	94
7.3.3	Relative Zusammensetzung der Fraktion nach ITMS-Spaltung	95
7.3.4	Relative Zusammensetzung der Fraktion nach RuO ₄ -Oxidation	96
7.4	Konzentrationen der unlöslichen Alkyl-C-Komponenten im Podsol- und Tangelrendzinaprofil	97
7.5	Verhalten ausgewählter unlöslicher Alkyl-C-Komponenten während Streuzersetzung und Humifizierung	103
7.5.1	Anreicherung unlöslicher Alkyl-C-Komponenten im Podsolprofil	103
7.5.2	Abreicherung unlöslicher Alkyl-C-Komponenten im Podsolprofil	106
7.5.3	Abreicherung unlöslicher Alkyl-C-Komponenten im Tangelrendzinaprofil	107
7.6	Konzentrationen des gesamten Alkyl-C, des extrahierbaren Alkyl-C und des aufklärbaren unlöslichen Alkyl-C im Podsol- und Tangelrendzinaprofil	110
8	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	113
	Literatur	116
	Anhang	127

Abkürzungen

A	Anhang
Abb.	Abbildung
C _{org}	organischer Kohlenstoff
CP/MAS	cross polarization/magic angle spinning
EI	electron impact
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektroskopie
M	mol/l
M ⁺	Molekülion
Me	Methyl
MSD	mass selective detector
NMR	nuclear magnetic resonance
RT	Raumtemperatur
TIC	total ion current
TMS	Trimethylsilyl

In der Nomenklatur der Hopanoide bedeuten „nor“ bzw. „homo“, dass das Kohlenstoffgerüst der betreffenden Verbindung ein C-Atom weniger bzw. mehr aufweist als das des Hopans (C₃₀H₅₂). Fehlt mehr als ein C-Atom bzw. ist mehr als ein zusätzliches C-Atom vorhanden, werden vor „nor“ und „homo“ die Silben „bis“, „tris“, „tetrakis“, „pentakis“ gesetzt. Zum besseren Verständnis wird hinter der Bezeichnung eines Hopanoids in Klammern die jeweilige Kohlenstoffanzahl angegeben.

Unter „Alkyl-C-Komponenten“ werden Naturstoffe wie Carbonsäuren und Alkohole verstanden. „Alkyl-C“ ist der Kohlenstoff, dessen Signale in den ¹³C-NMR-Spektren zwischen 5 und 45 ppm erscheinen.

Alle Konzentrationsangaben beziehen sich auf underivatisierte (nicht methylierte, nicht silylierte) Verbindungen.

Zusammenfassung

Nach Befunden der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie reichern sich unbekannte Alkyl-C-Komponenten in Waldhumusprofilen mit zunehmender Streuzersetzung und Humifizierung an. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es deshalb, den Alkyl-C in Bodenproben zu isolieren, zu identifizieren und zu quantifizieren, um auf diese Weise zur Aufklärung des o.g. Phänomens beizutragen. Das Interesse galt sowohl den zu den Triterpenen gehörenden Hopanoiden als auch anderen, vor allem unlöslichen Alkyl-C-Komponenten. Dabei sollten Informationen über Strukturen, Konzentrationen und Verhalten dieser "Zielverbindungen" in Böden gewonnen werden.

Die Methodenentwicklung erfolgte jeweils anhand einer Referenzprobe (Oh-Horizont eines Norm-Podsols). Lösungsmittellösliche Hopanoide ließen sich durch Lipidextraktion aus Böden abtrennen. Kovalent an die Huminstoffmatrix gebundene Hopanoide wurden durch mehrere Abbauschritte freigesetzt: der sauren/basischen Hydrolyse (Spaltung von Estern) schlossen sich die Reaktion mit Iodtrimethylsilan (ITMS; Spaltung von Ethern, auch von Estern) und die Oxidation mit Rutheniumtetroxid (RuO_4 ; Spaltung von aliphatisch-aromatischen Bindungen, auch von Estern und Doppelbindungen) an. Dieses Analysenschema (in leicht modifizierter Form) bewährte sich auch für die Isolierung unlöslicher Alkyl-C-Komponenten.

Um die Tiefenfunktionen der Zielverbindungen (d.h. den jeweiligen Konzentrationsverlauf im Bodenprofil) zu charakterisieren, wurden ein Norm-Podsol (Horizontabfolge L/Of/Oh/Aeh/Ahe/Bh; für Hopanoide und Alkyl-C) und eine Tangelrendzina (Horizontabfolge L/Of/Oh/Ohca; für Alkyl-C) ausgewählt und analysiert.

Die Identifizierung und Quantifizierung der freigesetzten Zielverbindungen erfolgte nach jedem Abbauschritt mittels GC/MS. Die Wiederfindungen lagen zwischen 45% und 101%. Die Hopanoide wurden reaktionsbedingt in Form von verschiedenen Alkoholen (nach Extraktion), als Säure (nach Extraktion und RuO_4 -Oxidation) und als Kohlenwasserstoff (nach ITMS-Spaltung) detektiert. Das Substanzspektrum der unlöslichen Alkyl-C-Komponenten umfasste Carbonsäuren und Alkohole mit vielfältigen Strukturen und Kettenlängen von 7-32 C-Atomen. Sie stammten im Wesentlichen aus leicht bis schwer hydrolysierbaren pflanzlichen Cutin- und Suberinestern, die auch Ether- und Doppelbindungen besaßen.

Im L-Horizont des Podsols konnten Hopanoide nicht nachgewiesen werden. Ihre Gesamtkonzentration nahm vom Of- zum Aeh-Horizont von $300 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ (kleinster Wert) bis auf $565 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ (größter Wert) zu, fiel im Ahe-Horizont und zeigte im

Bh-Horizont ein weiteres Maximum. Variierende mikrobielle Aktivität (Hopanoidbiosynthese, -abbau) und Verlagerungsprozesse beeinflussen anscheinend die Tiefenfunktion. Die extrahierbaren Hopanoide stellten die Hauptfraktion dar. Abschätzungen mittels ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie ergaben, dass Hopanoide wegen ihrer geringen Gehalte die Akkumulation des Alkyl-C in Bodenprofilen kaum erklären können.

Die Gesamtkonzentration der unlöslichen Alkyl-C-Komponenten zeigte im Podsol Maxima im L-, Oh- und Ahe-Horizont (größter Wert: $44,8 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$), Minima im Of-, Aeh- und Bh-Horizont (kleinster Wert: $26,3 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$). In der Tangelrendzina trat der größte Gehalt im L-Horizont auf ($28,9 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$) und nahm bis zum Ohca-Horizont ab ($7,6 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$). Die Tiefenfunktion hing in beiden Böden hauptsächlich vom Cutin- und Suberineintrag durch Streufall/Wurzelmaterial, sowie deren Verlagerung und enzymatischem Abbau ab. Die größte Fraktion an Alkyl-C-Komponenten resultierte jeweils aus der sauren/basischen Hydrolyse. Die Gehalte der durch ITMS-Spaltung und RuO_4 -Oxidation freisetzbaren Verbindungen waren in beiden Böden eher gering. Eine Zunahme von den nach RuO_4 -Oxidation isolierbaren Alkyl-C-Komponenten (v.a. Alkandisäuren) konnte im Podsol von den Auflage- zu den Mineralbodenhorizonten festgestellt werden. Ansonsten reicherten sich während der Streuzersetzung und Humifizierung nur im Podsol einzelne Substanzen (z.B. Suberinmonomere) an.

Die Konzentrationen des Alkyl-C wurden anhand der entsprechenden Konzentrationen der einzelnen Alkyl-C-Komponenten berechnet. Der Anteil des durch GC/MS identifizierten unlöslichen Alkyl-C am gesamten Alkyl-C (bestimmt durch NMR) nahm von jeweils ca. 10% in den L-Horizonten auf 5% im Aeh- bzw. 2% im Ohca-Horizont ab. Zusammen mit dem lösungsmittellöslichen Alkyl-C können in den L-Horizonten ca. 60%, im Aeh- bzw. Ohca-Horizont dagegen nur 22% bzw. 10% des gesamten Alkyl-C erklärt werden. Die z.T. niedrigen Ausbeuten sind auf einen Abbau der Alkyl-C-Komponenten zu nicht fassbaren Spaltprodukten während der chemischen Prozedur und auf eine unvollständige Freisetzung aus den Bodenproben zurückzuführen. Durch die CP/MAS-NMR-Technik wird möglicherweise auch der jeweilige Gesamtgehalt des Alkyl-C in den einzelnen Bodenhorizonten überschätzt, auf dessen Basis die Anteile des aufklärbaren Alkyl-C berechnet werden.

Summary

Solid state CP/MAS ^{13}C NMR studies of forest soil profiles have shown that unknown alkyl carbon compounds accumulate during litter decomposition and humification. The objective of this work was the isolation, identification and quantification of alkyl carbon in soil samples to explain this phenomenon. The investigation focussed on the class of hopanoids as well as other especially insoluble alkyl C compounds. The aim was to obtain information concerning structures, concentrations and the behavior of these target compounds in soils.

The methodological approach was developed by means of a reference soil sample (Oa horizon of a Haplic Podzol). Solvent-soluble hopanoids were separated from the soils by lipid extraction. Hopanoids covalently bound to the macromolecular humic matrix were released by sequential chemical degradation: the acid and base hydrolysis (cleavage of esters) was followed by the reaction with iodotrimethylsilane (ITMS; cleavage of ethers and esters also) and the oxidation by ruthenium tetroxide (RuO_4 ; cleavage of linkages between aliphatic and aromatic carbon, esters and double bonds). This analysis scheme was applied in a slightly modified form also for the isolation of insoluble alkyl C compounds.

For characterisation of the depth functions a Haplic Podzol (horizons Oi/Oe/Oa/E1/E2/Bs; for hopanoids and alkyl C) and a Lithic Borofolist (horizons Oi/Oe/Oa1/Oa2; for alkyl C) were selected and analyzed.

The identification and quantification of the target compounds was carried out by GC/MS. Recoveries were between 45 and 101%. On the basis of the different analysis steps hopanoids were detected as alcohols (after solvent extraction), as carboxylic acid (after solvent extraction and RuO_4 oxidation) and as hydrocarbon (after ITMS cleavage). Insoluble alkyl C compounds comprised fatty acids and alcohols with varying structures and chain lengths ranging from 7 to 32 C atoms. They derived mainly from the hydrolyzable plant polyesters cutin and suberin, containing ether and double bonds.

No hopanoids were found in the Oi horizon of the Haplic Podzol. Their total concentration rose from the Oe to the E1 horizon from $300 \mu\text{g g}^{-1}$ TOC to $565 \mu\text{g g}^{-1}$ TOC showing a minimum in the E2 horizon and a second maximum in the Bs horizon. The depth function was influenced by varying microbial activity and translocation processes due to podzolization. The solvent-soluble hopanoids were

the main fraction. Due to their low concentrations hopanoids do not play an important role for the enrichment of alkyl carbon in the podzol profile.

The total concentrations of the insoluble alkyl carbon compounds showed maxima in the Oi, Oa and E1 horizon (highest value: 44,8 mg g⁻¹ TOC) and minima in the Oe, E2 and Bs horizon of the Haplic Podzol (lowest value: 26,3 mg g⁻¹ TOC). In the Lithic Borofolist the highest content occurred in the Oi horizon (28,9 mg g⁻¹ TOC) and decreased to the Oa2 horizon (8,9 mg g⁻¹ TOC). For both soils, the depth function mainly depended on the cutin and suberin input by litterfall and roots as well as their translocation and enzymatic decomposition/degradation. The hydrolyzable compounds were the main fraction in both soils. The contents of the alkyl C compounds released by ITMS cleavage and RuO₄ oxidation were rather low in both soils. An increase of the alkyl C compounds isolated after RuO₄ oxidation (especially alkanedioic acids) was observed in the Haplic Podzol from the organic to the mineral horizons. Only a few compounds accumulated during litter decomposition and humification (e.g. suberin monomers) in the Podzol profile.

The concentrations of the alkyl C were calculated from the corresponding concentrations of the single alkyl C compounds. The contribution of the insoluble alkyl C identified by GC/MS to the total alkyl C determined by NMR decreased from about 10% in the Oi horizons to 5% in the E1 and 2% in the Oa2 horizon, respectively. Together with the solvent-soluble alkyl C in the Oi horizons about 60%, in the E1 and Oa2 horizon only 22% and 10% of the total alkyl C can be explained. The partly low yields are due to the degradation of alkyl C to not detectable cleavage products during the chemical procedure and an incomplete release from the soil samples. Also, the total content of alkyl C, which is the basis for determining the proportions of alkyl C identified by GC/MS, possibly is overestimated by the CP/MAS NMR technique.

Einleitung

Die organische Bodensubstanz trägt wesentlich zum Kohlenstoffvorkommen auf der Erdoberfläche bei. Böden enthalten weltweit in Auflage- und Mineralbodenhorizonten schätzungsweise zwischen 1200 und 1500 x 10⁹ t Kohlenstoff (Batjes, 1996) und damit 2-3 mal mehr als die Vegetation. Mineralisierung, Streuzersetzung und Humifizierung sind bedeutende Prozesse im Kohlenstoffkreislauf der Erde (Zech und Kögel-Knabner, 1994).

Zur organischen Bodensubstanz zählen Pflanzenteile und Bodenorganismen (primäre Ressourcen: Blätter, Nadeln, Früchte, Knospen, Äste, Wurzeln, Bodentiere), von Mikroorganismen, Pilzen und Tieren synthetisierte Stoffe (sekundäre Ressourcen) und die Endprodukte der Humifizierung, die Huminstoffe. Diese werden während der mikrobiellen Zersetzung der primären und sekundären Ressourcen gebildet. Die Humifizierung lässt sich in die Prozesse der mikrobiellen Resynthese, der selektiven Anreicherung und der direkten Transformation untergliedern (Zech und Kögel-Knabner, 1994). Neben diesen Umwandlungen spielen aber auch Stabilisierungsmechanismen eine Rolle: so kann die Biodegradation z.B. durch physikalischen Schutz oder Sorption an Minerale im Boden verzögert werden.

Spektroskopische Charakterisierungen der organischen Bodensubstanz in verschiedenen Stadien der Humifizierung ermöglichen es, ihre maßgebenden Prozesse nachzuvollziehen. Die ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie an L-Horizonten verdeutlichte, dass O-Alkyl-C (im Wesentlichen Polysaccharide, Ligninseitenketten) mehr als die Hälfte, Alkyl-C (z.B. Lipide, Cutine und Suberine), aromatischer C (Lignin, Tannin) und Carboxyl-C jeweils kleinere Anteile am gesamten Kohlenstoff ausmachen (Zech und Kögel-Knabner, 1994).

Während der Humifizierung kommt es z.B. zu einer stetigen Abnahme an O-Alkyl-C-Strukturen infolge der Mineralisation von Polysacchariden (Cellulose) sowie zu einem oxidativen Abbau des Lignins (Zech und Guggenberger, 1996; Haider, 1999).

Die ¹³C-CP/MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten aber auch, dass in Waldhumusprofilen bei fortschreitender Streuzersetzung und Humifizierung die relative Signalintensität des Alkyl-C vom L- bis zum Ah-Horizont auf das 2-3-fache zunimmt (z.B. Hempfling et al., 1987; Kögel-Knabner et al., 1988; Zech und Kögel-Knabner, 1994). Ähnliches konnte in Analysen von Torfproben (Preston et al., 1987; Krosshavn et

al., 1992) und in litter-bag-Experimenten festgestellt werden (Zech et al., 1987; Krosshavn et al., 1992).

Nach Ziegler (1989) sind extrahierbare Lipide für dieses Phänomen nicht verantwortlich, da ihr Anteil am gesamten Alkyl-C mit der Bodentiefe kleiner wird.

Die Strukturaufklärung des **unlöslichen, aliphatischen Kohlenstoffs** beschränkte sich mit Ausnahme der Arbeiten von Kögel-Knabner (1992) auf einzelne Horizonte verschiedener Böden. Aufgrund der Ergebnisse von ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Pyrolyse-GC/MS ist die Akkumulation des Alkyl-C nach der Hypothese von Kögel-Knabner (1992) auf die Quervernetzung der Biopolyester Cutin und Suberin zurückzuführen ("cross-linking"). Dagegen halten andere Forschergruppen eine selektive Anreicherung aliphatischer Biopolymere aus Mikroorganismen oder Pflanzen wie z.B. "Cutan" und "Suberan" für wahrscheinlich ("selective preservation"; z.B. Augris et al., 1998; Lichtfouse et al., 1998a; Nierop, 1998).

Nasschemische Abbauschritte und GC/MS-Messungen ermöglichen eine genauere Charakterisierung der unlöslichen organischen Bodensubstanz auf molekularer Ebene (Grasset und Amblès, 1998a, 1998b; Grasset et al., 2002). Der aliphatische Teil besteht danach vor allem aus Alkoholen, Carbonsäuren und Kohlenwasserstoffen; wichtige Bindungsformen stellen Ester- und Etherbrücken dar.

Quantifizierungen unlöslicher Alkyl-C-Komponenten in Bodenhorizonten und -profilen wurden kaum vorgenommen. Konzentrationsangaben zu solchen Verbindungen existieren nur für die bekannten, pflanzlichen Polyester Cutin und Suberin (Kögel-Knabner et al., 1989; Riederer et al., 1993: bis zu $112 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$). Dabei zeigten die Tiefenfunktionen in Waldhumusprofilen je nach Vegetation und Humusform Maxima im L-Horizont, aber auch in Mineralbodenhorizonten.

Bisher wurde noch nicht geprüft, ob sich **Hopanoide** während der Streuzersetzung und Humifizierung anreichern. Diese Triterpene stellen eine wichtige Klasse von Biomarkern dar. Wegen ihrer weiten Verbreitung in der Bio- und Geosphäre (z. B. Ourisson und Albrecht, 1992; Ourisson und Rohmer, 1992) und ihrer relativen Abbauresistenz (Rohmer et al., 1992) könnten sie zum Alkyl-C-Pool in Böden beitragen.

Bisherige Analysen konzentrierten sich auf die Strukturen extrahierbarer Hopanoide in wenigen Böden (z.B. Quirk et al., 1984; Ries-Kautt und Albrecht, 1989). Kovalent an die Huminstoffmatrix gebundene Hopanoide wurden dagegen kaum untersucht. In der Literatur sind nur wenige Daten zu den Gehalten zu finden (Maximalwerte bei ca. $500 \mu\text{g g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$ in einem Torfprofil; Quirk et al., 1984).

Eine umfassende Bestandsaufnahme von Strukturen und Konzentrationen des Alkyl-C bzw. der Alkyl-C-Komponenten in Böden fehlt bislang. Es ist auch unklar, welche Verbindungen für die Zunahme des Alkyl-C während der Streuzersetzung und Humifizierung eine Rolle spielen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Alkyl-C in ausgewählten Bodenprofilen zu isolieren, zu identifizieren und zu quantifizieren.

Dafür wurden Waldhumusprofile ausgewählt, deren Alkyl-C-Gehalt im Bodenprofil gemäß ^{13}C -CP/MAS-NMR-spektroskopischen Befunden deutlich anstieg.

Zum einen war zu klären, welchen Beitrag Triterpene wie Hopanoide zum Alkyl-Kohlenstoff leisten. Dabei galt das Interesse nicht nur den löslichen, sondern auch den kovalent an die Huminstoffmatrix gebundenen Hopanoiden.

Zum anderen sollten die Strukturen und Konzentrationen anderer, unlöslicher Alkyl-C-Komponenten untersucht werden. Auf die Charakterisierung der extrahierbaren Lipide wurde aus zwei Gründen verzichtet: wie erwähnt, bedingen sie nicht die Anreicherung des Alkyl-C mit der Bodentiefe; Lipidextrakte enthalten auch makromolekulare, polare Fraktionen, deren Analyse eine aufwendige Methodik erfordert (Amblès et al., 1991; Gobé et al., 2000)

Im Hinblick auf die Zielverbindungen - Hopanoide und unlösliche Alkyl-C-Komponenten - ergeben sich folgende Fragestellungen und Lösungsansätze:

1. Durch welche chemischen Methoden können die Zielverbindungen (möglichst quantitativ) aus Böden freigesetzt und isoliert werden ?

Neben der Lösungsmittelextraktion bieten sich nasschemische Abbauschritte zur Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff und Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen an (Ester, Ether, Doppelbindungen, aromatisch-aliphatische Kohlenstoffbindungen). Diese Reaktionen sind in der Erdöl-, Kohle- und Kerogenanalytik von Bedeutung (z.B. Michaelis et al., 1989) oder wurden z. T. zur Abtrennung bestimmter Stoffklassen aus Bodenproben angewandt (z.B. Kögel-Knabner, 1992). Es gilt, sie erstmals kombiniert an einem Referenzbodenhorizont zu erproben und das Analysenschema auf Bodenprofile anzuwenden.

2. Welche Strukturen besitzen die Zielverbindungen und in welchen Konzentrationen kommen sie in Böden vor ?

Die Identifizierung und Quantifizierung nach jedem Analysenschritt erfolgt hauptsächlich mittels GC/MS. Begleitende NMR-spektroskopische Messungen (^{13}C -CP/MAS-NMR an Gesamtproben sowie an Rückständen, Flüssig-NMR an Lipidextrakten) lassen ergänzende Aussagen erwarten.

3. Wie verhalten sich die Zielverbindungen in Bodenprofilen ?

Anhand der Tiefenfunktionen (Gesamtkonzentrationen der Zielverbindungen, Konzentrationen bestimmter Fraktionen) können Rückschlüsse auf die Faktoren und Prozesse gezogen werden, die das Verhalten in Bodenprofilen beeinflussen. Dabei sollen möglichst Böden unterschiedlicher Genese verglichen werden.

A BEITRAG VON HOPANOIDEN ZUM ALKYL-KOHLNSTOFF IN BÖDEN

1 Allgemeines

Der folgende Abschnitt gibt einen Überblick über die Strukturen, das Vorkommen und die Bedeutung der Hopanoide.

Diese pentacyclischen Triterpene besitzen das Grundgerüst des Hopans ($C_{30}H_{52}$, I; Abb. 1) und werden in Bio- und Geohopanoide eingeteilt.

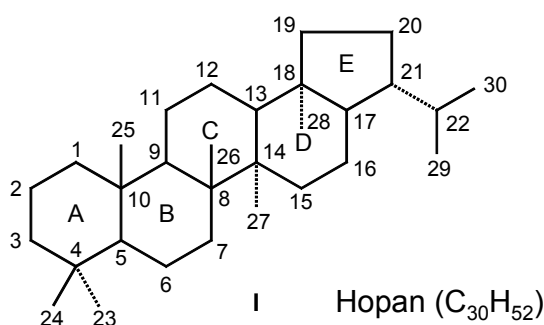
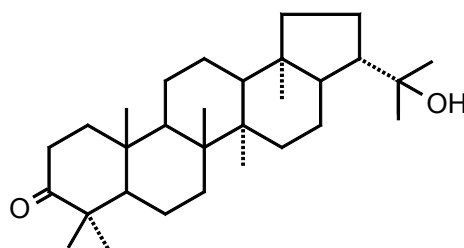


Abb. 1: Strukturformel des Hopans mit Kennzeichnung der Kohlenstoffatome und Ringe

Die Biohopanoide der Eukaryoten mit sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppe am C-Atom 3 treten in einigen Familien höherer Pflanzen auf. Die erste Verbindung, 22-Hydroxyhopan-3-on (Abb. 2), wurde 1958 aus dem Dammar-Harz des *Hopea*-Baumes (benannt nach dem im 18. Jh. lebenden britischen Botaniker John Hope) isoliert. Weiterhin kommen sie ohne funktionelle Gruppe am C-Atom 3 in Kryptogamen wie Farnen, Moosen, Flechten und in Protozoa vor (Ourisson et al., 1979, 1987). Die Hopanoide haben in oben genannten Organismen keine spezielle Bedeutung („sekundäre Metaboliten“).



22-Hydroxyhopan-3-on (C_{30})

Abb. 2: Erstes isoliertes Hopanoid: 22-Hydroxyhopan-3-on (C_{30})

In den Zellwandmembranen der Bakterien stellen sie amphiphile Bestandteile mit Konzentrationen von 0,1-2 mg g⁻¹ Trockengewicht dar (Ourisson et al., 1979, 1987). Mit ihren starren Ringstrukturen üben Hopanoide einen kondensierenden (ordnenden) Effekt auf die Phospholipidmembran aus (Kannenberg et al., 1983; Poralla, 1982) und beeinflussen so deren mechanische Stabilität. Sie ersetzen in den Prokaryoten die Sterole („Sterolsurrogate“; Ourisson und Rohmer, 1992), die bis auf wenige Ausnahmen dort nicht auftreten (Kannenberg und Poralla, 1999). Bisher wurden Hopanoide in 30% aller existierenden Bakterienstämme detektiert (z.B. in manchen Gram-negativen, Gram-positiven, nicht aber in den *Archaea*; Kannenberg und Poralla, 1999). Das Vorkommen folgt jedoch keinen taxonomischen Regeln. Eine direkte Beziehung zwischen Hopanoid und dem synthetisierenden Mikroorganismus konnten Crossman et al. (2001) herstellen, die Waldböden mit ¹³C-markiertem Methan inkubierten. Sie führten die Anreicherung des ¹³C in manchen der analysierten Hopanoide auf die Biosynthese durch methanotrophe Bakterien zurück. Weitere unmarkierte Hopanoide in der gleichen Probe stammten folglich aus anderen mikrobiellen Quellen.

Biohopanoide weisen eine außerordentliche strukturelle Vielfalt auf (Ourisson et al., 1979, 1987; Rohmer et al., 1992).

Einfache Biohopanoide mit 30 C-Atomen wie Diplopten (Hop-22(29)-en, **II**; Abb. 3) und Diplopterol (Hopan-22-ol; Abb. 3) finden sich in fast allen Bakterien, die Hopanoide enthalten (Ourisson et al., 1987).

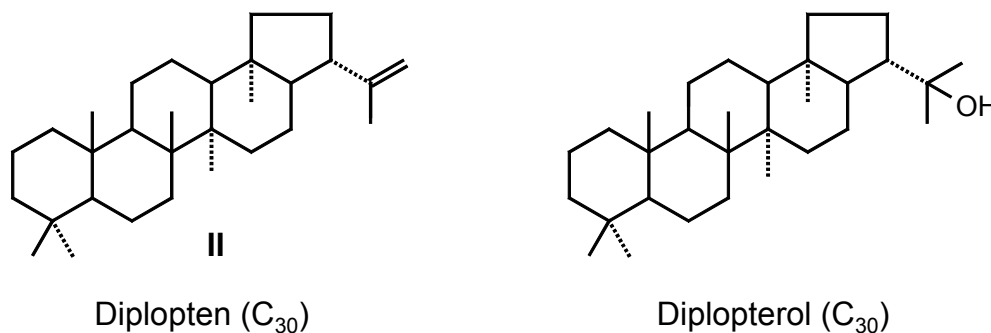


Abb. 3: Einfache Biohopanoide: Diplopten und Diplopterol (jeweils C₃₀)

Zu den sog. „extended hopanoids“, d.h. Hopanoiden mit verlängerter Seitenkette und 35 C-Atomen gehören die Bakteriohopanpolyole und -aminopolyole. Als erstes Biohopanoid dieser Art konnte Bakteriohopantetrol (BHT, **III**; Abb. 4) aus *Acetobacter acetii* ssp. *xylinum* (Förster et al., 1973) isoliert werden. Variationen in der Struktur

ergeben sich durch die Zahl und Position der Hydroxyl- und Aminogruppen in der Seitenkette (Neunlist und Rohmer, 1985), durch zusätzliche Methylgruppen am C-Atom 2 oder C-Atom 3 im Ring A (Bisseret et al., 1985; Zundel und Rohmer, 1985a), durch Doppelbindungen an C-Atom 6 und/oder C-Atom 11 (Rohmer und Ourisson, 1986) und durch zwei Konfigurationsmöglichkeiten am C-Atom 22 (z.B. 22*R* für BHT (III); Neunlist et al., 1988).

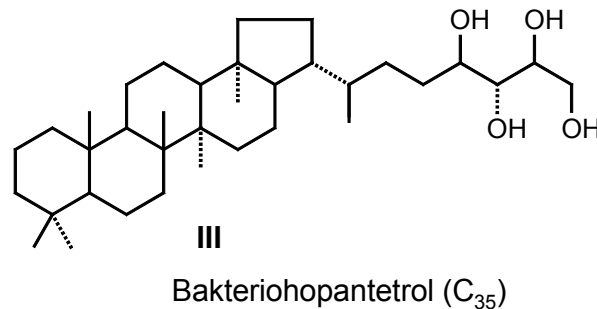


Abb. 4: Typisches Biohopanoid mit verlängerter Seitenkette: Bakteriohopantetrol (C₃₅)

In den „composite hopanoids“ ist das Bakteriohopan-Gerüst mit Naturstoffen konjugiert (Abb. 5). Dies erfolgt z.B. über eine Peptidbindung mit den Aminosäuren Tryptophan und Ornithin (Neunlist et al., 1985), über eine glykosidische Bindung mit Glucosamin oder über eine Etherbindung mit einem cyclischen Aminoalkohol (Renoux und Rohmer, 1985). In manchen Bakterien bildet BHT (III) Carbamoyl- oder Dicarbamoylderivate und ist am C-Atom 30 mit dem C-Atom 5' von Nucleosiden wie Adenosin verknüpft (Neunlist et al., 1988).

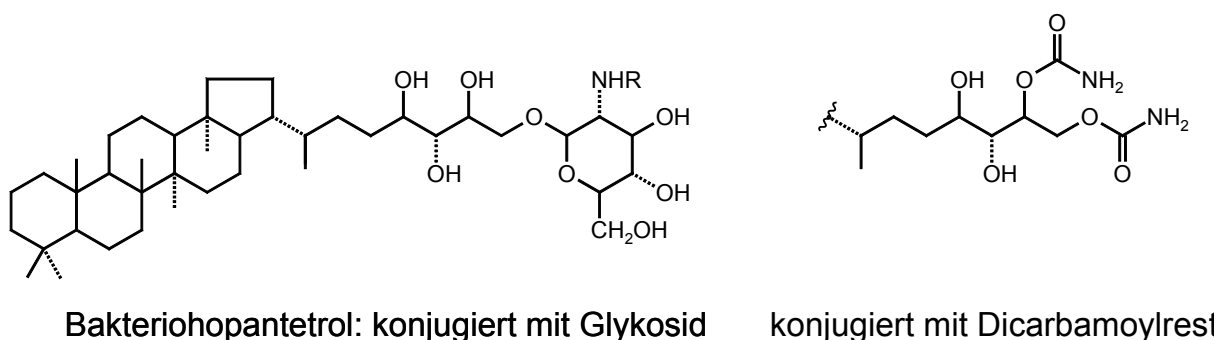


Abb. 5: Beispiele für konjugierte Hopanoide

Während der Sedimentation und Diagenese entstehen aus den Biohopanoiden der Bakterien die Geohopanoide in Form von Alkoholen, Säuren, Aldehyden, Ketonen,

ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen. Diese „molekularen Fossilien“ wurden früher als ihre bakteriellen Vorläufermoleküle entdeckt (Ourisson et al., 1987; Ourisson und Albrecht, 1992) und kommen ubiquitär in Sedimenten jeglicher Herkunft und Art sowie beliebigen Alters vor. Ihre geschätzte Gesamtmasse beträgt 10^{12} t (Ourisson et al., 1987). Sie enthalten damit mindestens soviel organischen Kohlenstoff wie alle lebenden Tiere, Pflanzen und Mikroorganismen zusammengenommen.

Aus geochemischer Sicht sind diese Verbindungen deshalb bedeutsam, da aus ihrer Struktur Rückschlüsse auf den Verlauf der Sedimentation und Diagenese gezogen werden können. Unter anaeroben Bedingungen bilden sich aus den biologischen Vorläufern durch Reduktion hauptsächlich Kohlenwasserstoffe; unter aeroben Verhältnissen entstehen durch Seitenkettenabbau Carbonsäuren und durch deren Decarboxylierung in geringem Ausmaß Kohlenwasserstoffe (Ourisson und Albrecht, 1992). Hopanoide dienen auch als Indikatoren für den „Reifungsgrad“ von Sedimenten. So wandeln sich bei fortschreitender Maturierung $17\beta(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -Hopanoide (Konfiguration im lebenden Organismus; Rohmer et al., 1980) zu ihren thermodynamisch stabileren Isomeren hauptsächlich mit $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ - und weniger mit $17\beta(\text{H}),21\alpha(\text{H})$ -Konfiguration um (Abb. 6; Ensminger et al., 1974); das Verhältnis der $22S$ - und $22R$ -Diastereomeren nimmt von 0 auf 3:2 zu (Seifert und Moldowan, 1979).

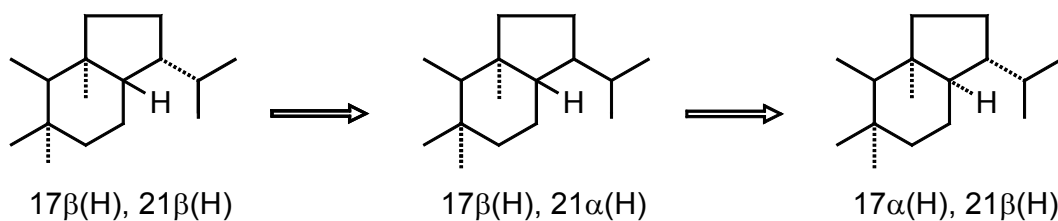


Abb. 6: Konfigurationsänderung der Hopane bei fortschreitender Maturierung von Sedimenten

2 Stand der Forschung: Hopanoide in Böden

In diesem Abschnitt wird der derzeitige Kenntnisstand zu Isolierung, Strukturen und Gehalten an Hopanoiden und an anderen Steroiden, vor allem Sterolen, in Böden zusammengefasst.

2.1 Isolierung und Strukturen lösungsmittellöslicher Hopanoide

Die wenigen bisherigen Untersuchungen lösungsmittellöslicher Hopanoide in gemäßigten und tropischen Böden beschränkten sich meist auf Torf (Quirk et al., 1984; Ries-Kautt und Albrecht, 1989; del Rio et al., 1992; Dehmer, 1993; Jaffé et al., 1996). Daneben sind Analysen von Anmooren (Ries-Kautt und Albrecht, 1989; Gobé et al., 2000), einer sauren Braunerde (Huang et al., 1996), von Podsolen (Ries-Kautt und Albrecht, 1989; Huang et al., 1996), eines Ackerbodens und zweier Waldböden (Prah et al. 1992) beschrieben.

Zur Isolierung der Hopanoide aus den Lipidextrakten bedienten sich die Autoren verschiedener chromatographischer und physikalisch-chemischer Trennmethode (Säulen-, Dünnschichtchromatographie; Eliminierung linearer Moleküle durch Harnstoffadduktbildung). Der Extrakt wurde entweder in unbehandelter Form verwendet oder vor der genannten Fraktionierung einer Hydrolyse oder Pyrolyse unterzogen. Die Identifizierung der nach funktionellen Gruppen getrennten und derivatisierten Hopanoide erfolgte mittels GC/MS. Die analysierten Verbindungen variierten dabei in der Seitenkettenlänge und der Konfiguration an C-17 und C-21 (Abb. 7).

Häufig traten die ungesättigten Kohlenwasserstoffe Hop-17(21)-en (C_{30} ; del Rio et al., 1992; Dehmer, 1993) und Diplopten (C_{30} ; II) auf (del Rio et al., 1992; Dehmer, 1993; Huang et al., 1996; Jaffé et al., 1996; Gobé et al., 2000); letzteres dominierte oft in den Proben (Ries-Kautt und Albrecht, 1989).

Außerdem wurden gesättigte Kohlenwasserstoffe der $17\beta(H)$ - (Dehmer, 1993) und $17\alpha(H)$ -Hopane mit 27 C-Atomen und der $17\beta(H),21\beta(H)$ -, $17\beta(H),21\alpha(H)$ -, $17\alpha(H),21\beta(H)$ -Hopanreihe von 29 bis zu 32 C-Atomen detektiert (Quirk et al. 1984; Ries-Kautt und Albrecht, 1989; del Rio et al., 1992; Dehmer, 1993; Gobé et al., 2000). $17\alpha(H),21\beta(H)$ -Homohopan (C_{31}) war das Hauptprodukt (Quirk et al. 1984; Dehmer, 1993) bzw. kam vor allem in sauren Torfproben aus größeren Tiefen vor (Ries-Kautt und Albrecht, 1989).

Isoliert wurden Alkohole wie z.B. Bakteriohopantetrol (C_{35} ; III; Ries-Kautt und Albrecht, 1989) und $17\beta(H),21\beta(H)$ -Bishomohopanol (C_{32} ; Quirk et al., 1984).

Von den analysierten Carbonsäuren mit 31 bis zu 34 C-Atomen stellten $17\beta(H),21\beta(H)$ -, $17\beta(H),21\alpha(H)$ - und $17\alpha(H),21\beta(H)$ -Bishomohopansäuren (C_{32} ; Quirk et al., 1984; Ries-Kautt und Albrecht, 1989; Jaffé et al., 1996) oft die Hauptkomponente dar. Quirk et al. (1984) zogen das weite Verhältnis von

17 α (H),21 β (H)- und 17 β (H),21 α (H)-Bishomohopansäuren bzw. 17 α (H),21 β (H)-Bishomohopanol zu ihren jeweiligen β -Isomeren dazu heran, um saure Torfe von anderen Substraten zu unterscheiden.

Als Vertreter der Ketone mit 27 bis zu 33 (ohne 28 und 30) C-Atomen wurde z.B. 17 α (H)-Trisnorhopan-21-on gefunden (C₂₇; del Rio et al., 1992, Jaffé et al., 1996).

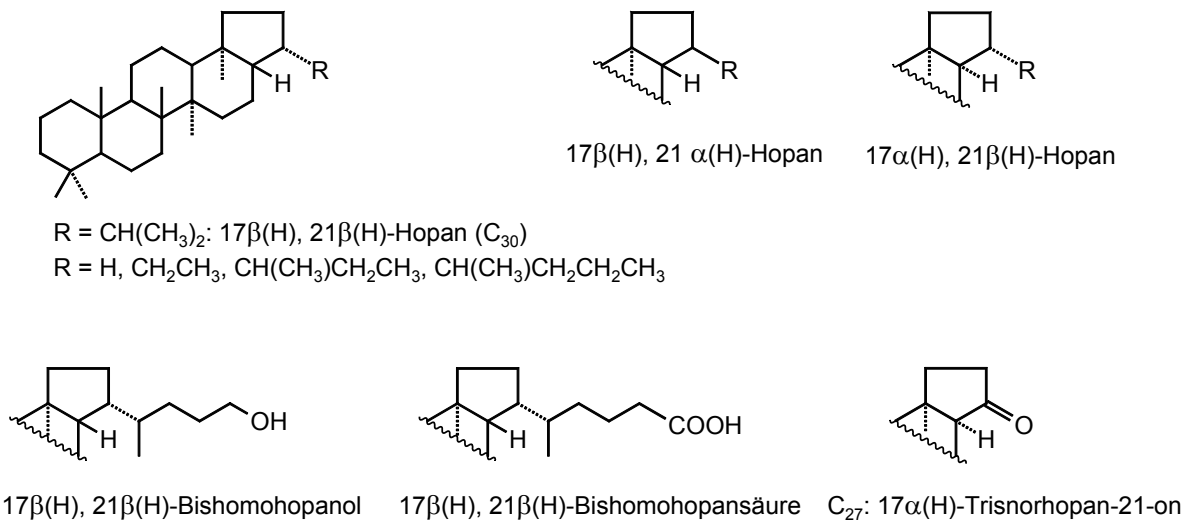


Abb. 7: Beispiele für in Böden identifizierte Hopanoide

Aufgrund ähnlicher Strukturen und Eigenschaften wurden bei der Isolierung der Hopanoide auch Steroide z.B. aus Torfen (Ries-Kautt und Albrecht, 1989; del Rio et al., 1992; Jaffé et al., 1996) und anderen Böden (Jambu et al., 1993; Bull et al., 2000) extrahiert. Als Beispiele seien Sterole (z.B. β -Sitosterol) und einfach ungesättigte Sterane jeweils mit 27 bis zu 29 C-Atomen genannt.

2.2 Isolierung und Strukturen kovalent gebundener Hopanoide

Es existieren nur vereinzelte Untersuchungen über kovalent an die Huminstoffmatrix gebundene Hopanoide.

Michaelis et al. (1989) unterzogen Torf- und aquatische Huminstoffproben der katalytischen Hydrogenolyse und fanden v.a. Steroide mit 27 bis zu 29 C-Atomen. Aus Behandlung derselben Torfprobe mit Iodtrimethylsilan resultierten dagegen 17 β (H),21 β (H)-Hopane mit 29, 31, 32 und 35 C-Atomen.

Humine aus einem Boden unter Maisanbau (Lichtfouse et al., 1998a) bzw. aus einem sauren Anmoor (Grasset und Amblès, 1998a) wurden mittels Pyrolyse bzw. Thermochemolyse analysiert. Das Substanzspektrum umfasste Sterene, gesättigte

und ungesättigte Hopane (die ähnliche Strukturen und Kohlenstoffzahlen wie die aus Böden isolierten Verbindungen aufwiesen). Die Autoren folgerten, dass diese Substanzen über Ester- und Etherbrücken an die Huminstoffmatrix gebunden waren. Martin et al. (1995) detektierten nach der Thermochemolyse von Huminsäuren aus verschiedenen Böden Triterpensäuren mit Hopanoidstruktur. Sie nahmen an, dass diese Komponenten kovalent mit den makromolekularen Strukturen der Huminsäuren verknüpft waren.

2.3 Konzentrationen der Hopanoide in Böden

In der Literatur finden sich nur wenige Angaben zu den Gehalten an Hopanoiden in Böden. Sofern nicht explizit vermerkt, beziehen sich diese auf lösungsmittellösliche Verbindungen. Nach Ries-Kautt und Albrecht (1989) stiegen allgemein die Konzentrationen gesättigter Hopane mit der Bodentiefe an, waren jedoch eher gering (keine Zahlenangaben). del Rio et al. (1992) gaben die Konzentration der in einer Torfprobe detektierten Hopane mit 274 ng g^{-1} („dry, ash-free basis“) an. Nach Quirk et al. (1984) betrug der Gesamtgehalt aus der Summe der Bishomohopansäuren (C_{32}) und -hopanole (C_{32}) nach Lösungsmittlextraktion und Hydrolyse in einem Torfprofil $112\text{-}507 \text{ } \mu\text{g g}^{-1} C_{\text{org}}$. Laut Huang et al. (1996) kam Diplopten (C_{30} ; II) in den Horizonten einer sauren Braunerde in Konzentrationen von $4\text{-}25 \text{ } \mu\text{g g}^{-1} C_{\text{org}}$, in einem Podsolprofil mit Gehalten von $2\text{-}8 \text{ } \mu\text{g g}^{-1} C_{\text{org}}$ vor (berechnet aus Zahlenwerten bezogen auf g Trockengewicht und angegebenen C_{org} -Gehalten in den Horizonten). Prahl et al. (1992) fanden das gleiche Hopanoid in einem Acker- und zwei Waldböden mit Konzentrationen bis zu $3 \text{ } \mu\text{g g}^{-1} C_{\text{org}}$.

3 Material und Methoden

Wie im vorhergehenden Abschnitt dargestellt, wurden bisher in der Regel nur die Strukturen und weniger die Konzentrationen lösungsmittellöslicher Hopanoide bestimmt. Solche Angaben über unlösliche Hopanoide sind in der Literatur dagegen selten bzw. fehlen ganz.

Ziel war es, nicht nur extrahierbare, sondern auch kovalent an die Huminstoffmatrix gebundene Hopanoide aus einem Waldbodenprofil zu isolieren, zu identifizieren und zu quantifizieren. Nachfolgend werden der ausgewählte Boden, die nasschemischen /spektroskopischen Analysemethoden und die durchgeführten Experimente vorgestellt.

3.1 Konzept: Bodenauswahl und nasschemische Analysemethoden

3.1.1 Untersuchter Boden

Für die Analyse wurden die für einen Norm-Podsol (im Folgenden abgekürzt als „Podsol“) charakteristischen Horizonte L/Of/Oh/Aeh/Ahe/Bh ausgewählt (Abschnitt 3.2.1, Tab. 1). Die organischen Auflagehorizonte besitzen hohe C_{org} -Gehalte; deshalb diente der Oh-Horizont zur Methodenentwicklung. In ^{13}C -CP/MAS-NMR-Studien (Hempfling et al., 1987) konnte in Podsohlen vom L- bis zum Aeh-Horizont eine beachtliche relative Alkyl-C-Zunahme um 40% festgestellt werden.

3.1.2 Nasschemische und spektroskopische Analysemethoden

3.1.2.1 Isolierung lösungsmittellöslicher Hopanoide aus Böden

Eine effektive Art der Isolierung stellte die mehrstündige Soxhlet-Extraktion mit verschiedenen polaren Lösungsmitteln dar (Abb. 8). Die erhaltenen Hopanoide liegen entweder frei vor oder sind mit Naturstoffen konjugiert (Abb. 5; Rohmer et al., 1992). Letztere sind jedoch aufgrund ihrer Polarität und ihres großen Molekulargewichtes mittels GC/MS nicht fassbar. Deshalb erschien eine Behandlung mit Periodsäure/Natriumborhydrid ($\text{H}_5\text{IO}_6/\text{NaBH}_4$; Innes et al., 1997; 1998) zweckmäßig. Dadurch werden vicinale (benachbarte) Hydroxylgruppen der Seitenkette gespalten, was die Analyse der gebildeten „verkürzten“ Hopanoide erleichtert (Abb. 8).

Allerdings lässt die Prozedur nicht unbedingt Rückschlüsse auf die Strukturen der „Ausgangsmoleküle“ zu. Ein Alkohol mit 32 C-Atomen entsteht zwar aus der Spaltung des Bakteriohopantetrols (C_{35} ; III, Abb. 4), könnte aber als „natürliche Verbindung“ bereits im Boden existieren und die chemische Reaktion unverändert überstehen.

Im Folgenden war es möglich, auf zeitaufwendige chromatographische Trennungen zu verzichten, da eine direkte Detektion der Hopanoide mittels GC/MS (Abschnitt 3.2.4.9) gelang.

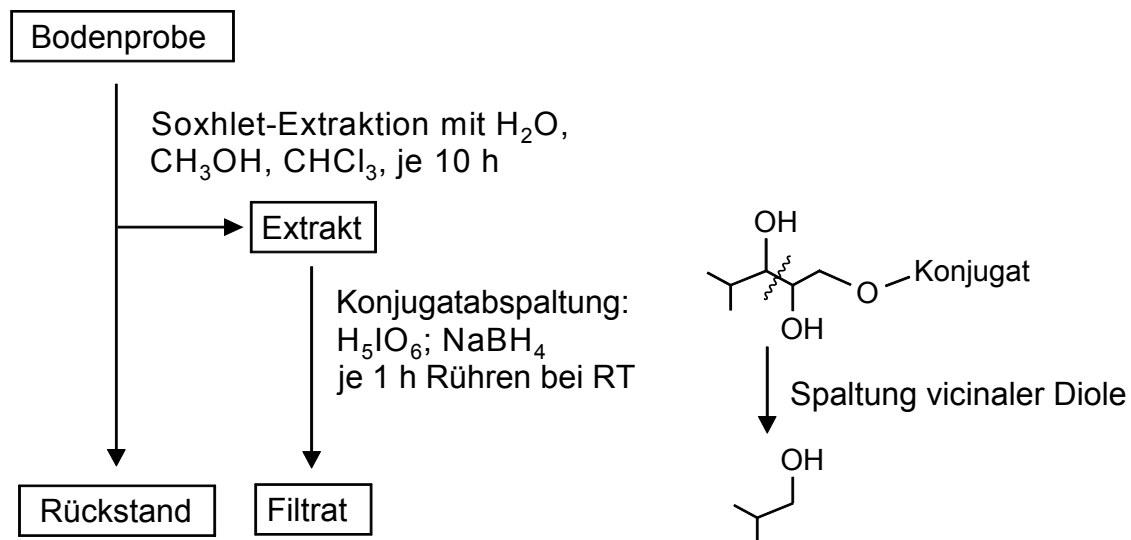


Abb. 8: Isolierung lösungsmittellöslicher Hopanoide aus Böden

3.1.2.2 Isolierung kovalent gebundener Hopanoide aus Böden

Methoden zur selektiven Spaltung chemischer Bindungen spielen eine Rolle bei der Analytik von Erdöl, Kohle und Kerogen und ermöglichen die Bestimmung unlöslicher, kovalent gebundener Hopanoide (z.B. Michaelis et al., 1989; Richnow et al., 1992). Diese chemischen Abbaureaktionen wurden auf Auflage- und Mineralbodenhorizonte übertragen (Abb. 9).

Den ersten Schritt stellte die saure und basische Hydrolyse der Esterbindungen (im Folgenden Hydrolyse) dar. Freigesetzte Hopanoide sind als Säuren (Bsp. in Abb. 9) und Alkohole detektierbar.

Die Spaltung der Etherbindungen wurde mit Iodtrimethylsilan (im Folgenden ITMS-Spaltung; Olah und Narang, 1982; Bhatt und Kulkarni, 1983) durchgeführt. Das sich aus Natriumiodid und Chlortrimethylsilan bildende ITMS greift sowohl Dialkyl- als auch Arylalkylether an. Dabei entstehen aus den Alkylresten Alkohole und Alkyljodide (im Falle der aromatischen Ether aus dem Arylrest Phenole), bei Reagensüberschuss resultieren nur Alkyljodide. Es schloss sich die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH₄) zum entsprechenden Kohlenwasserstoff an (Michaelis et al., 1989).

Rutheniumtetroxid, das Produkt aus der Reaktion von Ruthenium(III)chlorid-Hydrat und Natriumperiodat, spaltet aliphatisch-aromatische Bindungen (im Folgenden RuO₄-Oxidation; Richnow et al., 1992). Hierbei erfolgt ein oxidativer Abbau des aromatischen Ringes, welcher das „Bindeglied“ zur Huminstoffmatrix darstellt. Die Seitenkette des freigesetzten Hopanoids wird um eine zusätzliche Carboxylgruppe verlängert. Weitere Eigenschaften der genannten Reagenzien sind für die

Interpretation der Ergebnisse in Abschnitt B wichtig und werden dort beschrieben. Hier sei erwähnt, dass RuO_4 auch vorhandene Ester- und Etherbindungen zu spalten vermag (Dr. G.D. Love, University of Strathclyde, Glasgow, persönliche Mitteilung; Schouten et al., 1998). Aus allen Abbauschritten lagen lösungsmittellösliche Hopanoide in den jeweiligen Extrakten vor, welche vom entsprechenden Rückstand abgetrennt wurden.

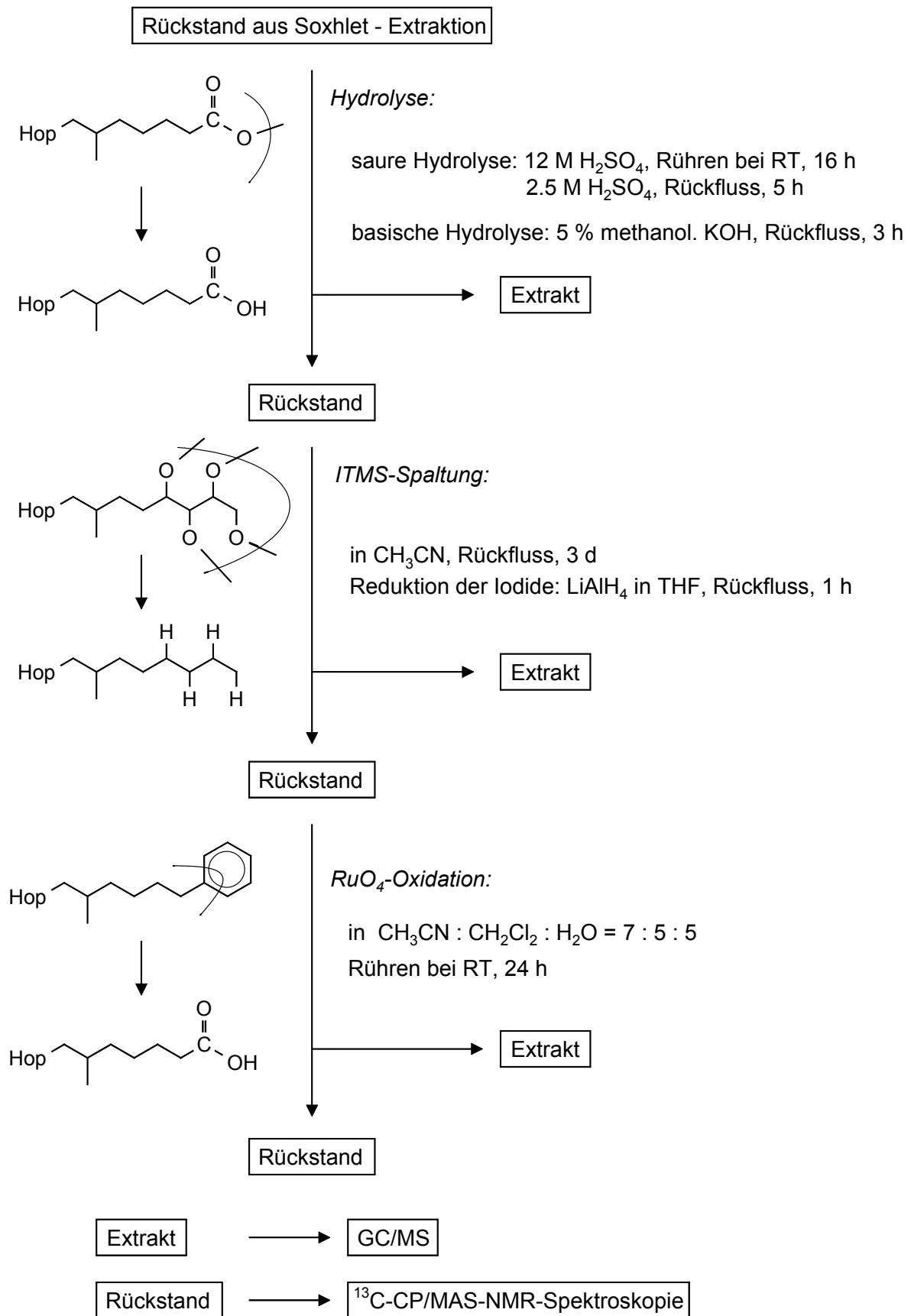


Abb. 9: Isolierung kovalent gebundener Hopanoide aus Böden durch sequentiellen chemischen Abbau

3.1.2.3 Identifizierung und Quantifizierung der Hopanoide

Die Identifizierung der Hopanoide erfolgte mittels der GC/MS-Technik anhand charakteristischer Bruchstücke in den Massenspektren. Zur Quantifizierung eignete sich Cholestan als interner Standard, der vor jedem Analysenschritt zum Bodenrückstand der letzten Reaktion zugesetzt wurde (Abb. 10). Als Wiederfindungsstandard diente Uvaol (Urs-12-en-3,28-diol; Abb. 10). Es konnte sichergestellt werden, dass bei der Extraktgewinnung aus jedem Analysenschritt der interne Standard vollständig isoliert wurde und nicht in der Bodenprobe verblieb.

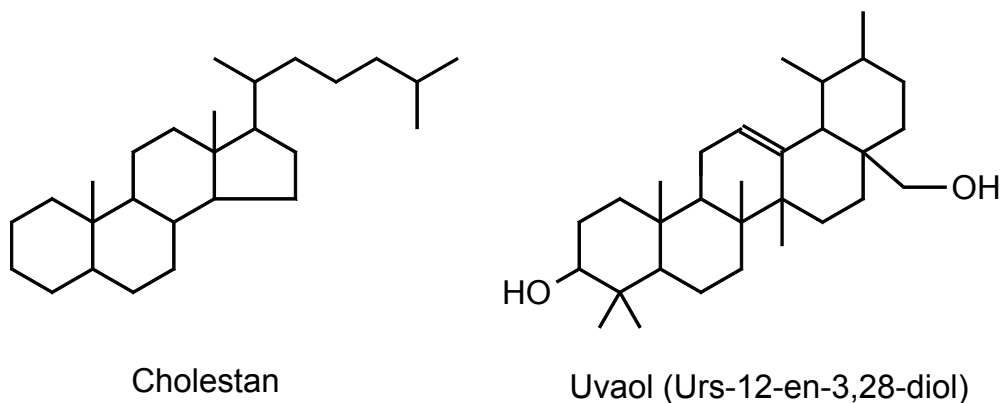


Abb. 10: Strukturformeln der verwendeten Standards: Cholestan (intern) und Uvaol (Wiederfindung)

Mittels der ^{13}C -CP/MAS-Spektroskopie wurden die Gehalte an Alkyl-C in der Gesamtprobe und in jedem Rückstand nach allen Analysenschritten bestimmt. Anhand dieser Daten ist es möglich, den Beitrag der Hopanoide zum Alkyl-C abzuschätzen.

3.1.2.4 Steroide

Aufgrund ähnlicher Löslichkeit und Bindungsformen an die Huminstoffmatrix (Abschnitt 2.1, 2.2) wie bei Hopanoiden war auch die Detektion von Steroiden, vor allem Sterole zu erwarten.

3.2 Experimentelles

3.2.1 Bodenproben

Die Bodenproben entstammten den Horizonten eines Norm-Podsols (Haplic Podzol; FAO, 1988) aus Granit (Standort: Fichtelgebirge, NO-Bayern, Höhe ca. 750 m über NN) unter einem 80-jährigen Fichtenforst (*Picea abies* L.). Die Proben wurden luftgetrocknet, gesiebt (2 mm) und gemahlen. Tab. 1 zeigt einige Eigenschaften der Horizonte.

Tab. 1: Eigenschaften der Podsol-Horizonte

Horizont	Tiefe (cm)	C _{org} (g kg ⁻¹)	N _{tot} (g kg ⁻¹)	C:N	Alkyl-C aus ¹³ C-NMR* (%)
L	3-2	484	17	28,2	22
Of	2-1	475	20	23,3	24
Oh	1-0	411	15	26,5	29
Aeh	0-10	37	2	22,7	36
Ahe	10-20	18	1	20,7	n.b.
Bh	20-26	43	2	25,3	n.b.

*Werte für Dystric Cambisol (FAO, 1988) nach Hempfling et al. (1987); n.b. = nicht bestimmt

3.2.2 Chemikalien

Alle angegebenen Chemikalien wurden von Fluka, Merck, Sigma-Aldrich, ICN und Acros mit höchster erhältlicher Reinheit bezogen. Zur Trocknung des Acetonitrils wurde 3 Å-Molekularsieb verwendet (Roth). Wasserfreies, über Natrium-Kalium-Legierung destilliertes Tetrahydrofuran stellte freundlicherweise der Lehrstuhl Anorganische Chemie I, Uni Bayreuth, zur Verfügung. Das Trimethylsilylierungsmittel MSTFA stammte von Macherey & Nagel. Vollentsalztes (VE-)Wasser diente zur Herstellung wässriger oder wässrig-organischer Lösungen.

3.2.3 Materialien

Extraktionshülsen (25 x 100 mm), Papierfilter (Ø 90 mm, No. 595) und Glasfaserfilter (GF 8, Ø 125 mm) wurden von Schleicher & Schüll bezogen. Lösungsmittelfritten (Porengröße P3) stellte freundlicherweise der Lehrstuhl Organische Chemie I, Uni Bayreuth, zur Verfügung. GC/MS-Zubehör (GC-Säulen, Spritzen, Messvials etc.) stammte von Agilent (HP).

3.2.4 Nasschemische Methoden

Zur Methodenentwicklung diente Probenmaterial aus dem Oh-Horizont. Die folgenden experimentellen Angaben über den Analysengang beziehen sich jedoch auf alle untersuchten Horizonte.

3.2.4.1 Lösungsmittlextraktion der Hopanoide und der Sterole

Zur Gesamtanalyse wurden ca. 8 g Probenmaterial der organischen Auflage- bzw. ca. 30 g Probenmaterial der Mineralbodenhorizonte eingesetzt. Nach Zugabe des internen Standards Cholestan (L, Of, Oh: 557,4 µg; für Aeh, Ahe, Bh: 111,5 µg). erfolgte die Extraktion jeweils 10 h lang mit Wasser, Methanol und Chloroform (je 100 ml) in einer Soxhlet-Apparatur. Die vereinigten organischen Extrakte (Methanol und Chloroform) wurden im Vakuum zur Trockne eingedampft.

Zur Spaltung vicinaler Diole (in Anlehnung an Innes et al., 1997) wurde ein definiertes Aliquot von jedem trockenen Extrakt (Größenordnung 15-70 mg) mit Periodsäure (H_5IO_6 ; ca. 500 mg) in einer Mischung aus Tetrahydrofuran und Wasser (8:1, v:v; 9 ml) 1 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von Wasser (20 ml) schloss sich die Extraktion der dabei entstandenen Aldehyde mit Chloroform (1x20 ml, 2x10 ml) an. Die organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 filtriert, vereinigt und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der resultierende Rückstand wurde dann mit Natriumborhydrid ($NaBH_4$; ca. 100 mg) in Ethanol (20 ml) 1 h bei RT gerührt, wodurch die Reduktion der Aldehyde zu Alkoholen erfolgt. Nach Zugabe von Kaliumdihydrogenphosphatlösung (0,1 M KH_2PO_4 ; 20 ml) wurde die wässrige Phase mit Chloroform (1x20 ml, 2x10 ml) extrahiert. Die organischen Extrakte wurden über Na_2SO_4 filtriert, vereinigt und im Vakuum zur Trockne eingedampft.

Die Bodenrückstände wurden nach der Soxhlet-Extraktion mindestens 5 h im Vakuum getrocknet. Zur weiteren Analyse wurde nun jeweils die halbe Menge (bezogen auf die Masse) der organischen Bodenrückstände bzw. die gesamten Mineralbodenrückstände verwendet.

3.2.4.2 Saure und basische Hydrolyse (Kögel-Knabner, 1992; Holloway, 1984)

Nach der Lösungsmittlextraktion wurde jeder Bodenrückstand mit dem internen Standard Cholestan versetzt (L, Of, Oh: 4128 µg; Aeh, Ahe: 516 µg; Bh: 1032 µg) und in 12 M H_2SO_4 (40 ml) 16 h bei RT gerührt. Durch Wasserzugabe (152 ml) wurde die Säure auf 2.5 M verdünnt und die Suspension weitere 5 h unter Rückfluss gerührt. Es folgte Filtration über GF 8-Filter. Der Bodenrückstand wurde mit Wasser (ca. 400 ml)

gespült und anschließend in methanolischer Kaliumhydroxidlösung (1 M KOH; 35 ml) 3 h unter Rückfluss hydrolysiert. Die Reaktionsmischung wurde mit Chloroform in Ameisensäure (4:1, v:v; 40 ml) versetzt, 15 min gerührt und über eine Glasfritte (P 3) filtriert. Der Bodenrückstand wurde mit Chloroform (60 ml) nachgewaschen, aus der Fritte entfernt und dann 6 h an der Vakuumpumpe getrocknet.

Zur Reinigung des Eluates (z.B. um Salze wie Kaliumformiat zu eliminieren) wurde dieses zunächst im Vakuum eingeengt und Wasser (20 ml) zugesetzt. Es schloss sich Extraktion mit Chloroform (1x20 ml, 2x10 ml) und Filtration der organischen Phasen über Na_2SO_4 an. Diese wurden vereinigt und im Vakuum zur Trockne eingedampft.

3.2.4.3 Spaltung mit Iodtrimethylsilan (ITMS; Olah und Narang, 1982; Organikum, 1996)

Nach der Hydrolyse wurde jeder Bodenrückstand mit dem internen Standard Cholestan versetzt (L, Of, Oh, Bh: 1032,0 μg ; Aeh, Ahe: 516,0 μg) und dann nach Zugabe von Natriumiodid (NaI; 50 mmol; 7,5 g) und Trimethylchlorsilan (CITMS; 50 mmol; 6,3 ml) in trockenem Acetonitril (40 ml) 60-72 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zur Reduktion von Iod in Natriumsulfidlösung (0,8 M Na_2SO_3 ; L, Of, Oh: 100 ml; Aeh, Ahe, Bh: 50 ml) und Chloroform (60 ml) 20 min gerührt und über GF 8 filtriert. Der Bodenrückstand wurde mit Wasser (70 ml) und Chloroform (40 ml) gewaschen. Aus Vereinigung von Filtrat und Waschlösung resultierte eine zweiphasige Mischung. Die beiden Phasen wurden gegeneinander geschüttelt, dann wurde die organische Phase abgetrennt und die verbleibende wässrige Phase mit Chloroform (1x20 ml, 1x10 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 filtriert, vereinigt und im Vakuum zur Trockne eingedampft.

Der trockene Rückstand mit den zu reduzierenden iodorganischen Verbindungen wurde anschließend in wasserfreiem, über Na/K-Legierung destilliertem Tetrahydrofuran (THF; 20-40 ml) aufgenommen. Diese Lösung wurde nun langsam zu einer siedenden Suspension aus einem Löffelspatel Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) in THF (30 ml) getropft und 1 h unter Rückfluss gerührt. Um überschüssiges Reduktionsmittel zu zerstören, wurde nach Abkühlung solange vorsichtig Wasser zugesetzt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr sichtbar war. Dabei entstandene Lithium- und Aluminiumhydroxide sollten sich durch wenige Tropfen konz. HCl (32%) auflösen lassen; stattdessen trat bei Zugabe ein weißer Niederschlag auf, dessen

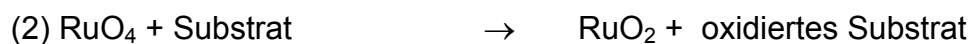
Zusammensetzung nicht geklärt werden konnte (eventuell handelte es sich um ein Polymerisationsprodukt des THF). Das THF wurde im Vakuum abgezogen, zum Reaktionsrückstand Wasser (20 ml) und Chloroform (20 ml) gegeben und dann geschüttelt; aufgrund einer Emulsionsbildung konnte eine Phasentrennung erst durch kurze Zentrifugation erreicht werden. Diese letzten Schritte wurden noch dreimal wiederholt (mit 2x20 ml, 1x10 ml Chloroform). Die organischen Extrakte wurden über Na₂SO₄ filtriert, vereinigt und im Vakuum zur Trockne eingedampft.

Der Bodenrückstand wurde nach Lufttrocknung mit Wasser versetzt (300 ml) und ein weiteres Mal über GF 8 filtriert, um Reste des Natriumsulfits zu entfernen.

3.2.4.4 Oxidation mit Rutheniumtetroxid (RuO₄; Richnow et al., 1992)

Nach der ITMS-Spaltung wurde jeder Bodenrückstand zunächst mit dem internen Standard Cholestan (L, Of, Oh: 103,0 µg; Aeh, Ahe, Bh: 206,4 µg), dann mit Natriumperiodat (NaIO₄; ca. 10 g) versetzt. Anschließend wurden ein Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril, Wasser und Dichlormethan (42:30:30, v:v:v; 102 ml) und eine Spatelspitze Ruthenium(III)chlorid-Hydrat (RuCl₃×3H₂O) zugegeben.

Es laufen folgende Reaktionen ab (Standen et al., 1991):



RuO₄ entsteht *in situ* aus der Oxidation von RuCl₃×3 H₂O durch NaIO₄ („Kooxidans“)

(1). RuO₄ oxidiert nun das Substrat – hier: C_{org} im Rückstand nach der ITMS-Spaltung - und wird dabei selbst zu RuO₂ reduziert (2). Durch Reaktion von RuO₂ mit NaIO₄ bildet sich RuO₄ ständig zurück (3).

Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei RT gerührt, dann mit Chloroform in Ameisensäure (4:1, v:v; 40 ml) versetzt, weitere 15 min gerührt und über GF 8-Filter filtriert. Der Bodenrückstand wurde mit Chloroform (50 ml) nachgewaschen.

Aus der Vereinigung von Filtrat und Waschlösung resultierte eine zweiphasige Mischung, welche Natriumiodat (im Zuge der Reaktion entstanden aus Natriumperiodat) enthielt. Es wurde nun solange festes Natriumsulfit (Na₂SO₃) zugesetzt und geschüttelt, bis die Reduktion zum Iodid abgeschlossen war. Nach erneuter Phasentrennung und Entfernung der organischen Phase wurde die verbleibende wässrige Phase mit Chloroform (1x20 ml, 1x10 ml) extrahiert. Die

organischen Extrakte wurden über Na_2SO_4 filtriert, vereinigt und im Vakuum zur Trockne eingedampft.

Der Bodenrückstand wurde mit genügend Wasser nachgespült und vor der NMR-Messung luftgetrocknet.

3.2.4.5 Methylierung der Carboxylgruppen mit Bortrifluorid in Methanol ($\text{BF}_3/\text{CH}_3\text{OH}$)

Die trockenen hopanoidhaltigen Extrakte aus der Lösungsmittelextraktion (Abschnitt 3.2.4.1) und des sequentiellen chemischen Abbaus der Bodenproben (Abschnitte 3.2.4.2-3.2.4.4) wurden in einer Mischung aus Chloroform und Methanol (1:1, v:v; ca. 10 ml) gelöst. Dazu wurde Bortrifluorid in Methanol ($\sim 1.3 \text{ M}$; 7 ml) gegeben und die Lösung 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach Zugabe von Wasser (20 ml) wurde das Reaktionsgemisch mit Chloroform (3x10 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 filtriert, vereinigt und im Vakuum zur Trockne eingedampft.

3.2.4.6 Abtrennung linearer Komponenten durch Adduktbildung mit Harnstoff (nach Dastillung et al., 1980; Gawalek, 1969)

Dieses Verfahren dient der Anreicherung cyclischer Moleküle, die in relativ geringen Konzentrationen im Substanzgemisch vorkommen. Dazu wurden die methylierten Extrakte mit Harnstoff (ca. 2 g) versetzt und in einer Mischung aus Chloroform und Methanol (1:3, v:v; 12 ml) bis zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Falls sich dabei der Harnstoff nicht vollständig auflöste, musste solange Methanol zugetropft werden, bis keine Kristalle mehr sichtbar waren. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches fielen Harnstoffkristalle unter Einschluss linearer Verbindungen (Addukte in einem hexagonalen Gitter) aus. Das Gemisch wurde dann noch ca. 24 h bei RT stengelassen. Die Kristalle wurden abfiltriert und portionsweise mit Chloroform (insgesamt ca. 70-80 ml) gewaschen. Die resultierende Lösung, die cyclische Moleküle wie Hopanoide als Nichtaddukt-Verbindungen enthielt, wurde mit Wasser (1x20 ml, 1x10 ml) extrahiert und über Na_2SO_4 filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

3.2.4.7 *Trimethylsilylierung der Hydroxylgruppen mit N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA)*

Die trockenen Extrakte wurden in Chloroform (200-400 µl, je nach Farbintensität der Extrakte) gelöst und mit definierten Mengen des Wiederfindungsstandards Uvaol (Urs-12-en-3,28-diol) versetzt (Massenverhältnis Wiederfindungsstandard zu internem Standard in einzelnen Analysenschritten = ca. 1:2).

Von der Mischung wurde ein Aliquot (ca. 40 µl) entnommen, mit N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA; 150 µl) und zur besseren Lösung oder weiteren Verdünnung mit Chloroform (50-150 µl) versetzt, ins Messvial umgefüllt, mit N₂ begast und mindestens 24 h bei RT stehengelassen.

3.2.4.8 *Vorversuche zur vollständigen Isolierung des internen Standards Cholestan aus den Bodenproben*

Der interne Standard muss bei der Gewinnung des hopanoidhaltigen Lösungsmittelextraktes vollständig aus der Bodenprobe isoliert werden. Ist dies nicht der Fall, liefert die Quantifizierung nach dem nächsten Reaktionsschritt mit erneuter Standardzugabe falsche Ergebnisse. Der Test verlief nach folgendem Versuchsansatz:

Eine Probe wurde nach Standardzugabe einer bestimmten Reaktion (1) unterzogen und anschließend der cholestanhaltige Extrakt (1) vom verbleibenden Rückstand abgetrennt. Letzterer wurde dem nächsten Abbauschritt (2) ohne Standard unterzogen. War nun Cholestan im neugewonnenen Extrakt (2) trotzdem detektierbar, so musste es noch im Rückstand vorhanden gewesen sein. Dies deutete auf seine unvollständige Isolierung nach der Reaktion (1) hin, der Standard wurde also in den nächsten Abbauschritt (2) „transferiert“. Das Problem konnte vermieden werden, indem der Rückstand mit ausreichenden Lösungsmittelmengen eluiert wurde. Diese Versuchsreihe umfasste den vollständigen Analysengang und wurde stellvertretend am Oh-Horizont durchgeführt.

3.2.4.9 *Identifizierung und Quantifizierung der Hopanoide und der Steroide*

Die GC/MS-Messungen erfolgten am HP 5971 A (Series II) Gaschromatographen (HP-5 fused silica Säule; Länge 25 m; Innendurchmesser 0,25 mm; Filmdicke 0,1 µm) mit splitloser Injektion (Injektortemperatur: 250°C, Injektionsvolumen: 2 µl) und mit Helium als Trägergas (constant pressure mode: 80 kPa). Die Anfangstemperatur

betrug 80°C; es folgte eine Steigerung auf 120°C mit 10°C/min, dann auf 320°C mit 5°C/min. Die Endtemperatur von 320°C wurde 31 min lang gehalten. Die Hopanoide wurden am HP 5971 A Mass Selective Detector (Ionisierung: EI, 70 eV; Detektortemperatur: 320°C) im full scan mode ($m/z = 50-650$) anhand charakteristischer Massenfragmente identifiziert. Die Quantifizierung der Hopanoide erfolgte im TIC-Chromatogramm über ihre Peakflächen im Verhältnis zu denen des internen Standards. Die Responsefaktoren für die Zielverbindungen wurden als 1 angenommen. Mittels der Wiederfindungsstandards konnten die Substanzverluste der Aufarbeitung bestimmt werden. Die Wiederfindungen betrugen 47-101%.

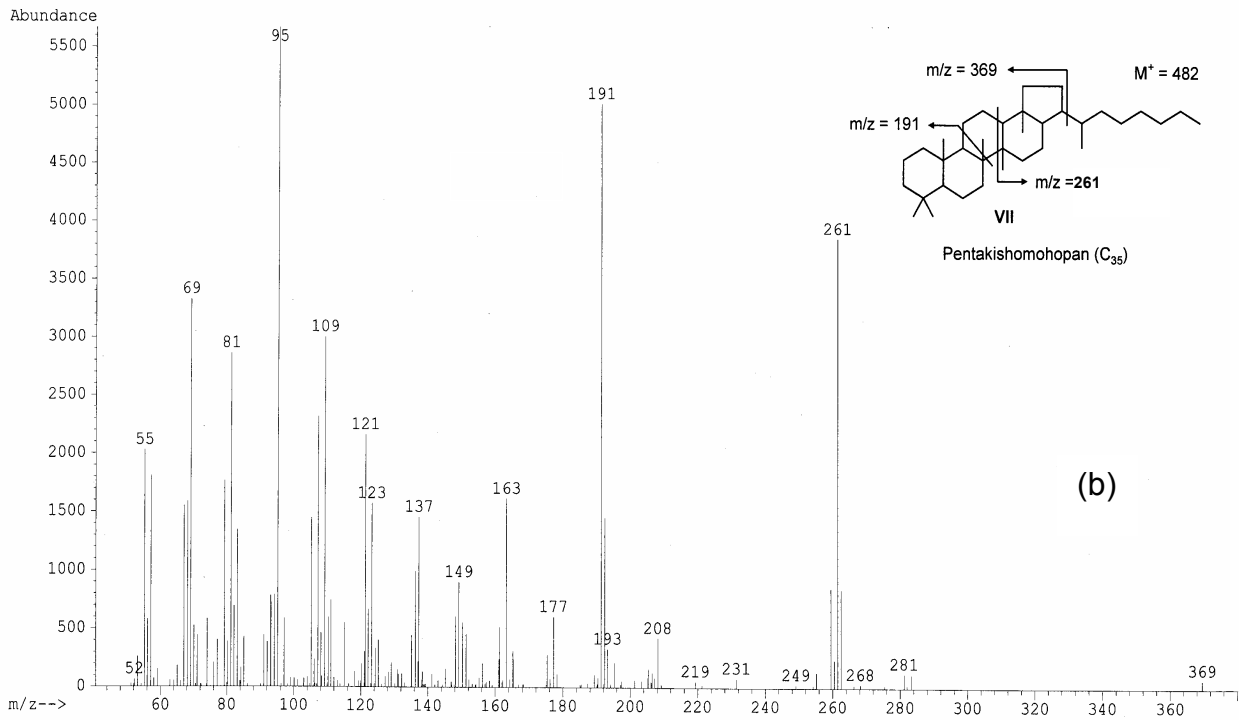
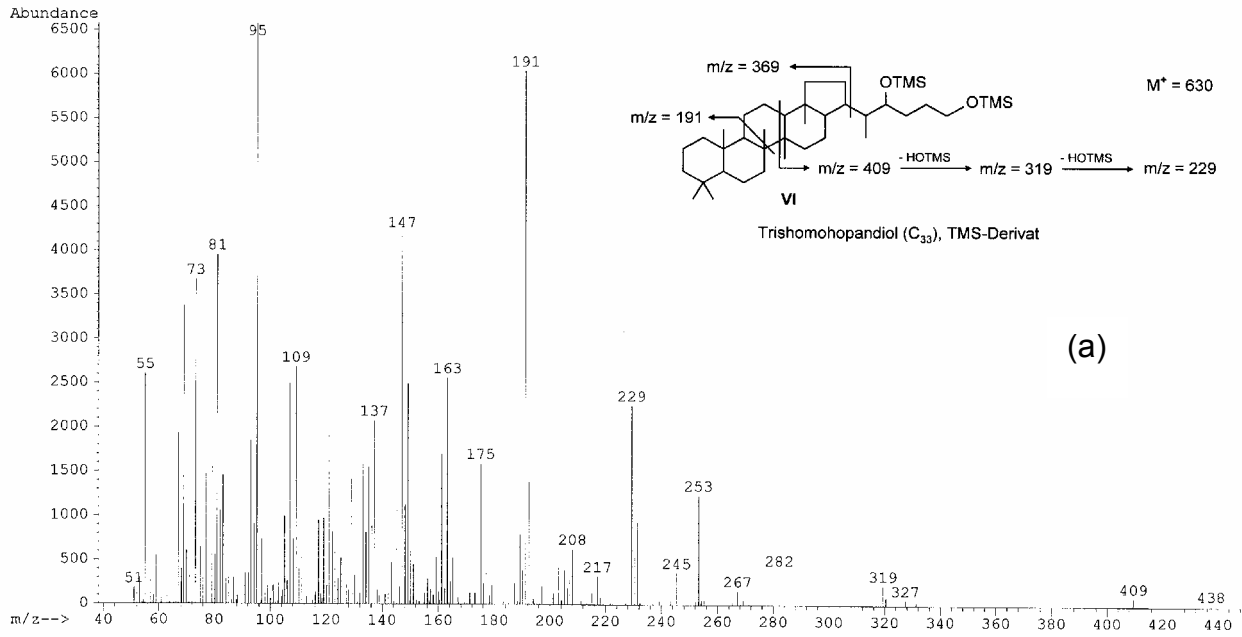
Die Gehalte an organischem Kohlenstoff und Stickstoff wurden am CHNS-Analysator Elementar Vario EL bestimmt. ^{13}C -CP/MAS-NMR-Messungen wurden an einem Bruker DSX 200 Wide Bore NMR-Spektrometer vom Lehrstuhl Bodenkunde der TU München/Weihenstephan durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Dieser Abschnitt erläutert zunächst die analysierten Hopanoidstrukturen. Anschließend werden die Tiefenfunktionen der Konzentrationen im Podsolprofil sowohl für lösliche, kovalent gebundene und die Gesamtsumme der Hopanoide und für Steroide diskutiert. Es folgen die Ergebnisse aus ^{13}C -Festkörper-NMR-Messungen.

4.1 Strukturen der Hopanoide

Die GC/MS-Technik erlaubt die Identifizierung der Hopanoide anhand sog. „Schlüsselbruchstücke“, die durch charakteristische Fragmentierungen entstehen (Ourisson and Albrecht, 1992). Diese können folgendermaßen erklärt werden (Abb. 11a-c, Abb. 13 links oben): Die Ionen $m/z = 191$ und $m/z = 148 + R$ ($R = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, \text{etc.}$) resultieren aus der Spaltung des Ringes C. Wenn Ring A methyliert ist, entspricht dem Ion $m/z = 191$ das Ion $m/z = 205$. Das Ion $m/z = 369$ bildet sich durch Abspaltung der Alkylseitenkette. Silylierte Hydroxygruppen eliminieren Trimethylsilanol (HOTMS; Differenz von 90 Masseneinheiten). Dies trifft hauptsächlich auf das Ion $m/z = 148 + R$ zu. Das Molekülion M^+ ist nicht immer sichtbar.



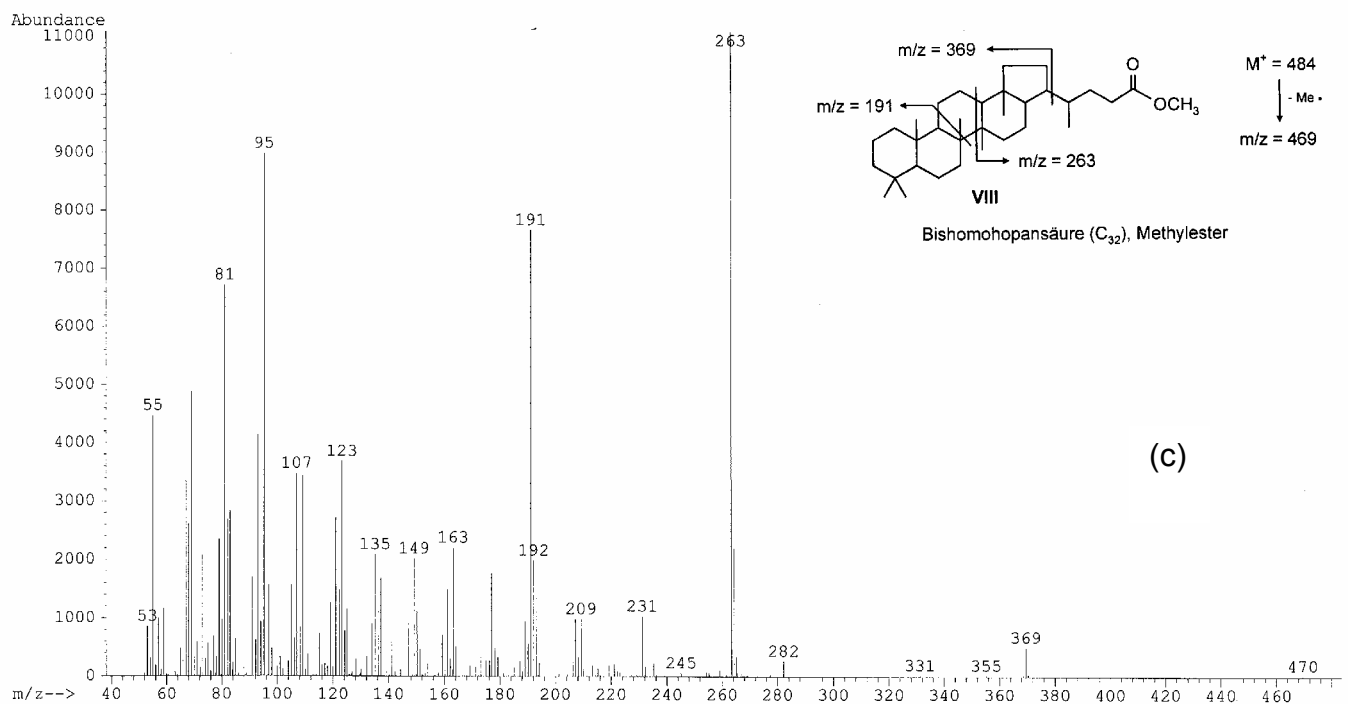


Abb. 11: EI-Massenspektren von: (a) Trishomohopandiol, TMS-Derivat (C₃₃; VI), (b) Pentakishomohopan (C₃₅; VII), (c) Bishomohopansäure, Methylester (C₃₂; VIII)

Abb. 12a zeigt das TIC-Chromatogramm der lösungsmittellöslichen Hopanoide im Aeh-Horizont. Im $m/z = 191$ -Chromatogramm konnten nur den bezifferten Peaks (Abb. 12b, 12c, 12d) eindeutig Hopanoidstrukturen zugeordnet werden. Die Massenspektren anderer Peaks besaßen ungenügende Qualität oder das Ion $m/z = 191$ stammte aus der Fragmentierung anderer Moleküle. Aufgrund fehlender Standardverbindungen war es nicht möglich, die Konfigurationen der identifizierten Hopanoide an C-17 und C-21 (17(H) β , 17(H) β -, 17(H) β , 17(H) α - oder 17(H) α , 17(H) β -) und an C-22 (R oder S) zu bestimmen.

Folgende Schlüsse bezüglich der Bindungen zwischen Hopanoiden und der makromolekularen Huminstoffmatrix können gezogen werden:

Hopanoide, die ein Gerüst mit 32 und 33 C-Atomen (IV, V, VI) besitzen, wurden im Lösungsmittlextrakt gefunden (Abb. 8, 11a, 12a, 12b). Sie existierten in Böden entweder als „freie“ Geohopanoide oder wurden durch die H₅IO₆/NaBH₄-Behandlung aus Biohopanoiden (Spaltung der polyfunktionellen Seitenketten) gebildet. Die ursprüngliche Struktur konnte nicht ermittelt werden. Die Methylgruppe der Substanz V befand sich höchstwahrscheinlich an C-2 oder C-3 im Ring A.

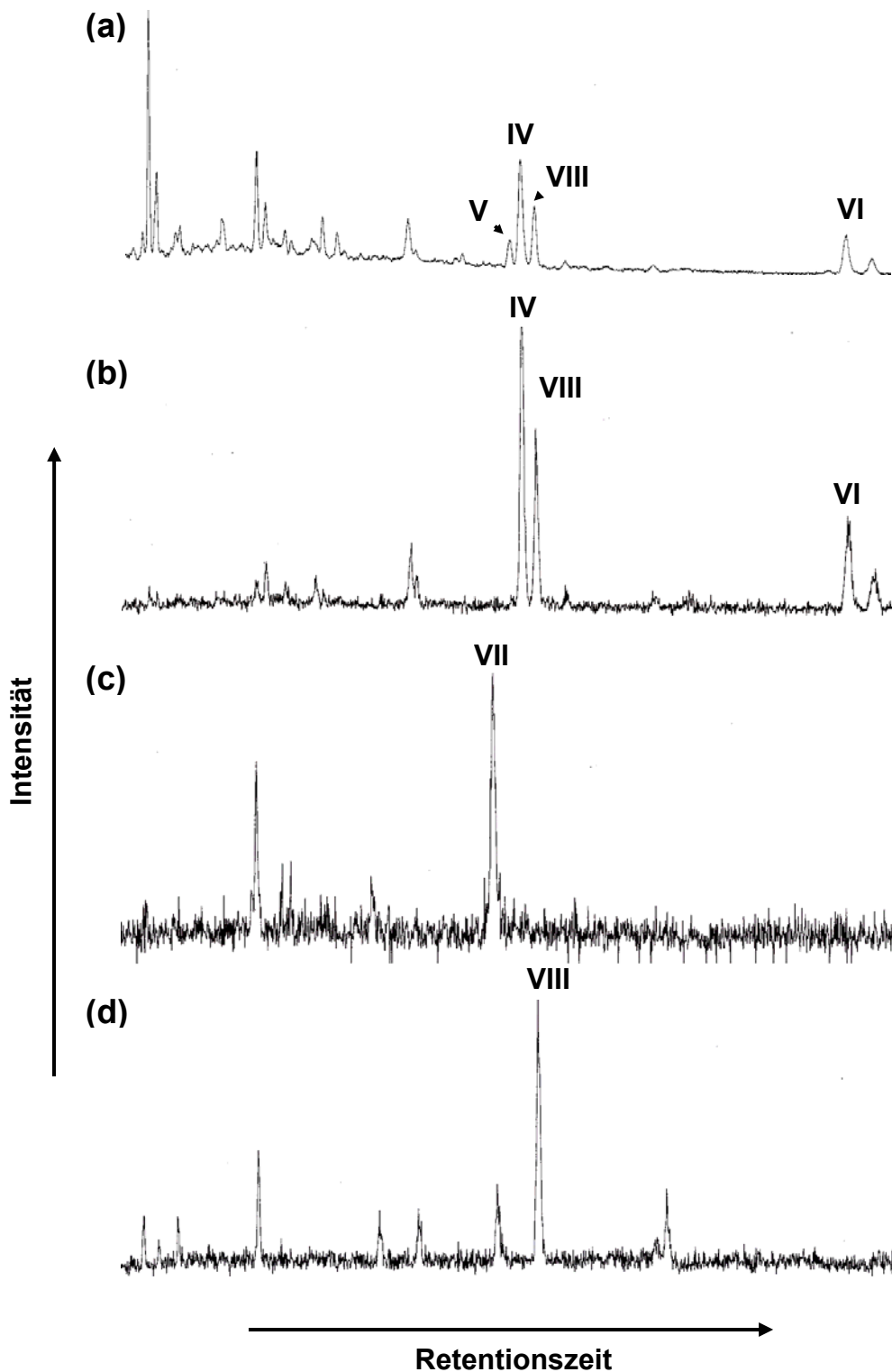


Abb. 12 : GC/MS-Chromatogramm der Hopanoide im Aeh-Horizont: (a) TIC der lösungsmittellöslichen Hopanoide, (b) $m/z = 191$ -Chromatogramm der lösungsmittellöslichen Hopanoide, (c) Hopanoide nach ITMS-Spaltung und (d) nach RuO_4 -Oxidation. Ziffern wie in Tab. 2 (S. 27).

Aus dem Massenspektrum von **VI** ist ersichtlich, dass die zwei Hydroxygruppen an der Seitenkette lokalisiert waren. Eine vicinale Anordnung war auszuschließen, da in diesem Fall das Diol durch die $H_5IO_6/NaBH_4$ -Behandlung zu einem primären Alkohol umgesetzt worden wäre. Die exakte Position wurde jedoch nicht bestimmt; Formel **VI** zeigt eine mögliche Struktur. Nach ITMS-Spaltung und nachfolgender Reduktion mit $LiAlH_4$ wurde ein Hopan mit 35 C-Atomen (**VII**) als einziges Produkt identifiziert (Abb. 9, 11b, 12c). Eine Assoziation mit der Huminstoffmatrix erfolgte möglicherweise über Etherbrücken (Abb. 9).

Eine Hopansäure mit 32 C-Atomen (**VIII**) trat im Lösungsmittel-extrakt auf. Diese Verbindung wurde auch durch die RuO_4 -Oxidation aliphatisch-aromatischer Kohlenstoffbindungen freigesetzt (Abb. 9, 11c, 12a, 12b, 12d). Wie schon erwähnt können durch RuO_4 auch noch vorhandene Ester und Ether gespalten werden, so dass auch Sauerstoff anstatt Kohlenstoff die Brückenfunktion übernimmt. Alle Strukturen sind in Abb. 13, ihre charakteristischen Massenfragmente in Tab. 2 zusammengefasst.

Tab. 2: Detektierte Hopanoide mit charakteristischen Massenfragmenten

Hopanoide (vgl. Abb. 12, 13)	Analysenschritt	Charakteristische Massenfragmente (m/z)
Bishomohopanol ($C_{32}H_{56}O$; IV), TMS-Derivat	Lösungsmittel-extrakt	528 (M^+); 191, 307 (Spaltung Ring C), 217 (307 – HOTMS), 369 (Eliminierung der Seitenkette)
Methylbishomohopanol ($C_{33}H_{58}O$; V), TMS-Derivat	Lösungsmittel-extrakt	542 (M^+); 205, 307 (Spaltung Ring C), 217 (307 – HOTMS), 383 (Eliminierung der Seitenkette)
Trishomohopandiol ($C_{33}H_{58}O_2$; VI), TMS-Derivat	Lösungsmittel-extrakt	630 (M^+); 191, 409 (Spaltung Ring C), 319 (409 – HOTMS), 229 (319 – HOTMS)
Pentakishomohopanol ($C_{35}H_{62}$; VII)	ITMS-Spaltung	482 (M^+); 191, 261 (Spaltung Ring C), 369 (Eliminierung der Seitenkette)
Bishomohopansäure, ($C_{32}H_{54}O_2$; VIII), Methylester	Lösungsmittel-extrakt RuO_4 -Oxidation	484 (M^+); 469 ($M^+ - Me$), 191, 263 (Spaltung Ring C), 369 (Eliminierung der Seitenkette)

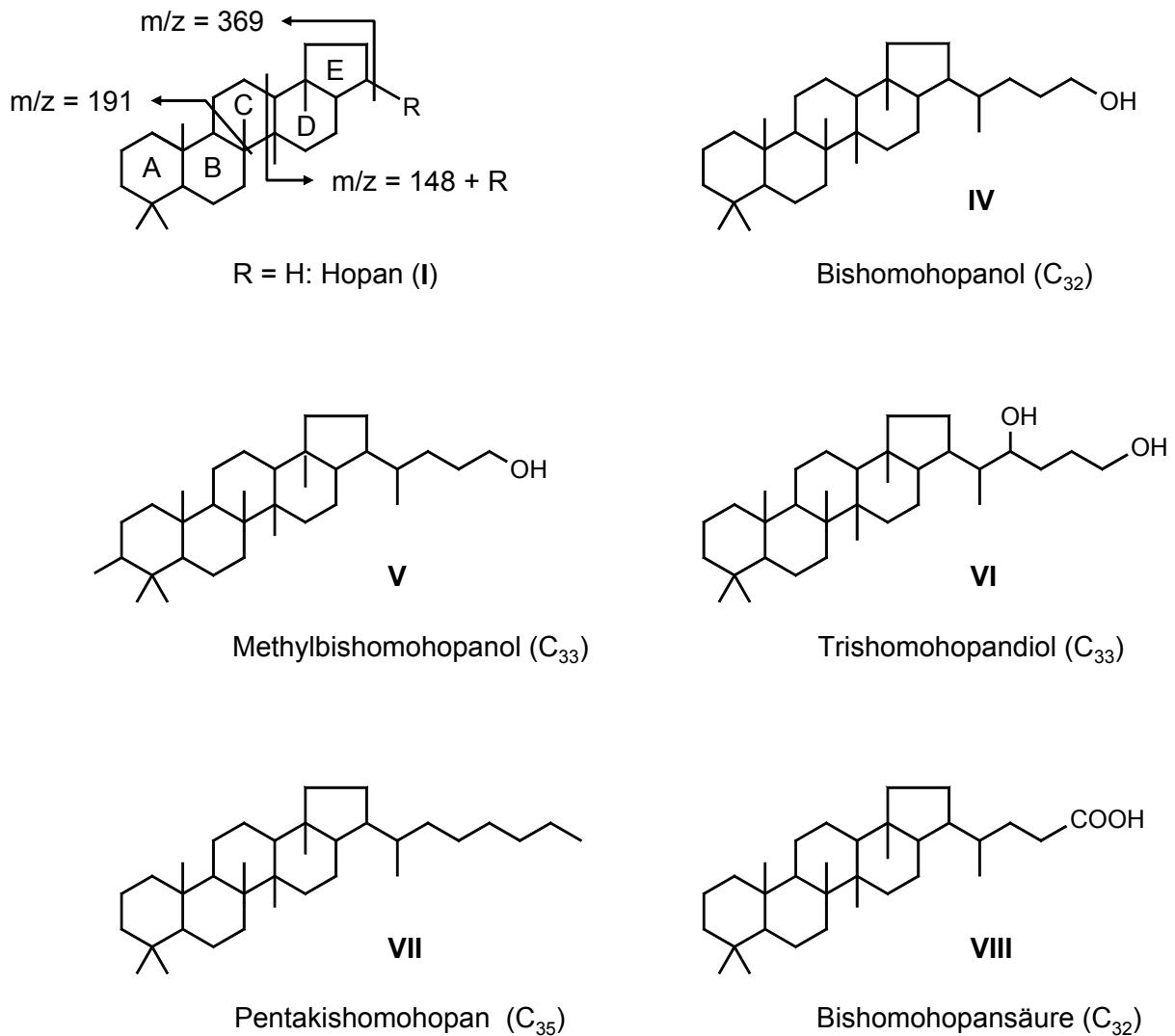


Abb. 13: Strukturen detektierter Hopanoide

4.2 Konzentrationen der lösungsmittellöslichen Hopanoide

Es sei vorangestellt, dass sich alle Konzentrationen, auch in den folgenden Abschnitten, auf den C_{org}-Gehalt der jeweiligen unbehandelten Gesamtprobe („bulk“) beziehen (vgl. auch Anhang, Tab. A1). Abb. 14a zeigt die Konzentrationen der lösungsmittellöslichen Hopanoide. Der L-Horizont enthielt keine Hopanoide, während die maximale Konzentration im Aeh-Horizont auftrat (403 µg g⁻¹ C_{org}). So nahm der Gehalt mit fortschreitender Streuzersetzung und Humifizierung zu (Of: 132 µg g⁻¹ C_{org}; Oh: 259 µg g⁻¹ C_{org}; Aeh: 403 µg g⁻¹ C_{org}), dann im Ahe- und Bh-Horizont wieder ab (Ahe: 336 µg g⁻¹ C_{org}; Bh: 280 µg g⁻¹ C_{org}). Im Allgemeinen waren die Werte eher klein. Aus Abb. 14a wird weiterhin deutlich, dass Bishomohopanol (C₃₂; IV) in der Lösungsmittelfraktion vorherrscht, wobei das Konzentrationsmaximum im Oh-Horizont lag (213 µg g⁻¹ C_{org}; Of: 132 µg g⁻¹ C_{org}; Aeh: 183 µg g⁻¹ C_{org}; Ahe: 170 µg g⁻¹ C_{org};

Bh: $124 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$). Die Werte stimmten gut mit denen überein, die Quirk et al. (1984) für Bishomohopanol (C_{32}) in einem Torfprofil ermittelten.

Hopanoidsäuren entstehen durch (mikrobielle oder abiotische) oxidative Abbaureaktionen aus den Biohopanoiden (Quirk et al., 1984). Bishomohopansäure (C_{32} ; **VIII**) trat erst im Oh-Horizont auf ($46 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$). Sie zeigte ein schwaches Maximum im Aeh-Horizont ($92 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$; Ahe: $61 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$; Bh: $79 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$). Möglicherweise kann das Verhältnis dieser Säure zu Bishomohopanol als Maß für eine fortschreitende Oxidation mit zunehmender Bodentiefe dienen: dementsprechend verschiebt sich der Säure/Alkohol-Quotient vom Oh-Horizont (ca. 0.22) zum Bh-Horizont zu deutlich größeren Werten (ca. 0.64).

Die Gehalte an Methylbishomohopanol (C_{33} ; **V**) und Trishomohopandiol (C_{33} ; **VI**) variierten von $28\text{--}41 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ beziehungsweise von $49\text{--}87 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ in den Mineralbodenhorizonten (Tab. A1). Sie traten nicht in den organischen Auflagen auf. Ein Trishomohopandiol mit vicinalen Hydroxylgruppen (Isomeres zu **VI**) wurde zum ersten Mal von Watson und Farrimond (2000) in einem Seesediment gefunden. Die Autoren nahmen an, dass diese Verbindung durch einen unvollständigen oxidativen Seitenkettenabbau der Biohopanoide entstand. Der Mechanismus des Abbaus soll der Spaltung vicinaler Diolen durch die Behandlung mit Periodsäure/Natriumborhydrid ähnlich sein (Zundel und Rohmer, 1985b). Dastillung et al. (1980) detektierten Methylbishomohopanol (C_{33} ; **V**) in einem Meeressediment. Methylierte Hopanoide lassen auf die Anwesenheit von Cyanobakterien schließen (Summons et al., 1999).

Im Gegensatz zu den von Prahl et al. (1992), del Rio et al. (1992), Quirk et al. (1984) und Huang et al. (1996) untersuchten Böden konnten im Podsol keine Hopane detektiert werden.

4.3 Konzentrationen der durch sequentiellen chemischen Abbau freigesetzten Hopanoide

Abb. 14b zeigt, dass auch nach sequentiellem chemischen Abbau keine Hopanoide im L-Horizont vorhanden waren. Die saure und basische Hydrolyse lieferte ebenso wenig derartige Verbindungen. Schon Quirk et al. (1984) stellten fest, dass die Gehalte an hydrolysierbaren Hopanoiden in Torfproben klein oder zu vernachlässigen sind. Aus der ITMS-Spaltung resultierte Pentakishomohopanol (C_{35} ; **VII**) mit maximaler Konzentration im Aeh-Horizont ($98 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) und minimaler Konzentration im Ahe-Horizont ($34 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$). Michaelis et al. (1989) behandelten Huminsäuren eines Torfs

mit ITMS und fanden diesen Kohlenwasserstoff als Hauptkomponente. Aus Deuterierungsexperimenten schlossen sie, dass die Hopanseitenkette über Sauerstoffbrücken an die makromolekulare Huminstoffmatrix gebunden war. Der Mechanismus dieser „Brückenbildung“ ist allerdings unklar.

Die RuO_4 -Oxidation setzte Bishomohopansäure (C_{32} ; **VIII**) aus aliphatisch-aromatischen Kohlenstoffbindungen (oder Ester- und Etherbindungen), vor allem im Of- and Oh-Horizont (113 bzw. $128 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) und im Bh-Horizont ($102 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$), nicht aber im L- und Ahe-Horizont frei. Die Entstehung einer solchen Bindung in Asphaltene erklärten Trifilieff et al. (1992) mit einer Friedel-Crafts-artigen Reaktion. Danach könnte das Vorläufermolekül BHT (C_{35} ; **III**) unter Wasserabspaltung über vier Kohlenstoffatome der Seitenkette mit einer schon vorhandenen aromatischen Struktureinheit des Asphaltens verknüpft werden. Allerdings scheint dieser Prozess angesichts der Anwesenheit von Wasser in Böden fragwürdig.

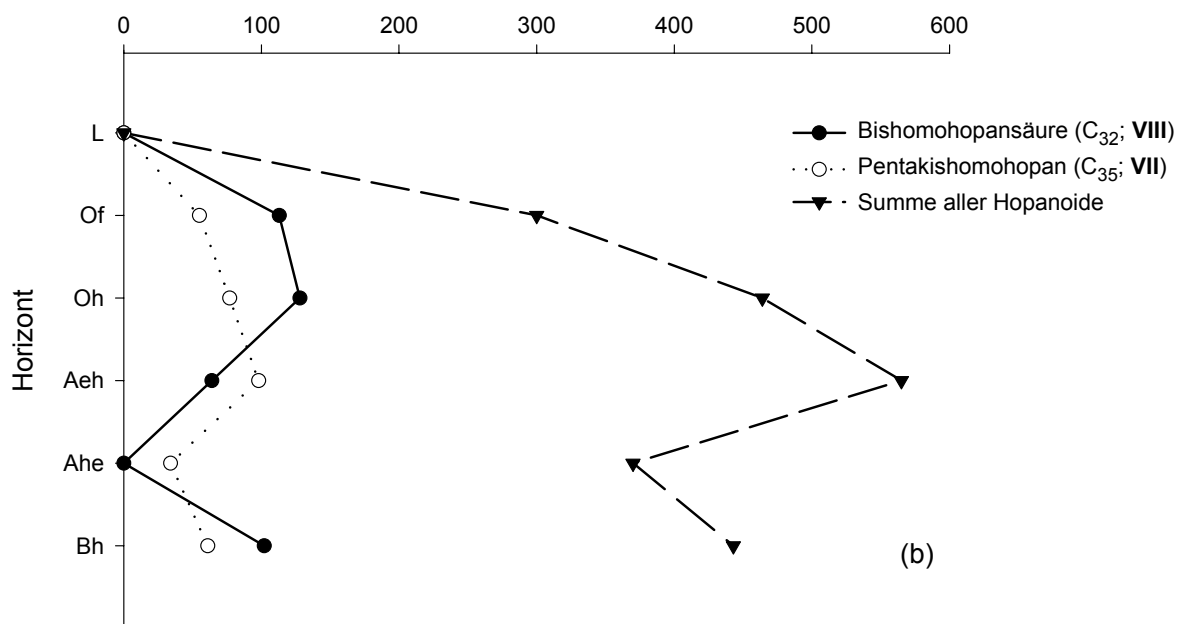
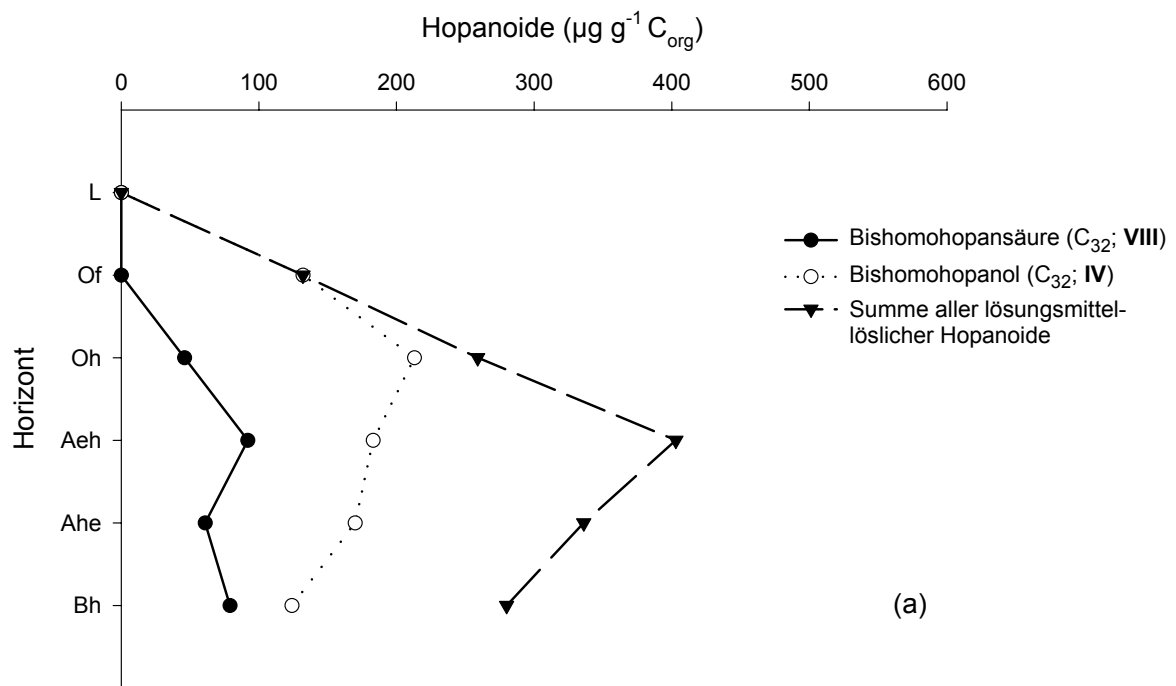


Abb. 14: Tiefenfunktion der Hopanoidkonzentrationen: (a) einzelne und alle lösungsmittellöslichen Hopanoide (b) Hopanoide nach sequentiellchemischen Abbau und nach Gesamtanalyse (Extraktion und chemischer Abbau)

4.4 Konzentrationen der gesamten Hopanoide im Podsolprofil

Die Gesamtgehalte an Hopanoiden im Podsolprofil stiegen vom Of-Horizont (300 $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) über den Oh-Horizont (464 $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) zum Aeh-Horizont (565 $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$), zeigten ein Minimum im Ahe-Horizont (370 $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) und nahmen im Bh-Horizont wieder zu (443 $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$; Abb. 14b). Da Hopanoide Lipidkomponenten der Zellwände von Mikroorganismen darstellen (Ourisson et al., 1979), wurden unterschiedliche Konzentrationen variierender mikrobieller Aktivität zugeschrieben (Quirk et al., 1984; Ries-Kautt und Albrecht, 1989; Innes et al., 1998). Entweder wurden Hopanoide im Oh-, Aeh- und Bh-Horizont im Vergleich zum Of- und Ahe-Horizont bevorzugt biosynthetisiert oder in letzteren bevorzugt abgebaut bzw. ausgetragen. Im „hopanoidfreien“ L-Horizont spielen diese Vorgänge offensichtlich kaum eine Rolle.

Der biologische Abbau scheint durch günstige Bedingungen für mikrobielle Aktivität gefördert zu werden. So bestimmten Bull et al. (1998) die Konzentrationen der lösungsmittellöslichen Bishomohopansäure (C_{32} ; VIII) in mit Stallmist gedüngten Böden des „Rothamsted Classical Experiment“. Als die Düngung nach 20 Jahren beendet wurde, fiel die Konzentration innerhalb von 100 Jahren auf 25% des Ausgangswertes ab. Über den Mechanismus des Abbaus ist nur wenig bekannt (Rohmer et al., 1992). Die schnelle Eliminierung der Seitenkette gilt als wahrscheinlich, jedoch wurden Ausnahmen beobachtet (Tritz et al., 1999). Oft wird das Ringsystem oxidativ modifiziert. So folgt der Einführung einer Doppelbindung entweder die Epoxidierung durch Mikroorganismen oder die Hydroxylierung zu Alkoholen und Säuren, z.B. in Flechten und Moosen (Corbett und Cumming, 1971; Huneck, 1971; van Eijk et al., 1986; Tritz et al., 1999).

Zusätzlich könnten Translokationsprozesse für die Schwankungen der Hopanoidkonzentrationen im untersuchten Bodenprofil verantwortlich sein. Trotz ihres hydrophoben Charakters ist es vorstellbar, dass Hopanoide an wasserlösliche organische Substanz gebunden vom Of- und Oh-Horizont in den Aeh- und Bh-Horizont verlagert werden. Prozesse dieser Art sind für PAK in Podsolen durchaus wahrscheinlich (Guggenberger et al., 1996; Pichler et al., 1996). Im Ahe-Horizont könnten Hopanoide erneut mobilisiert und anschließend im Bh-Horizont wieder ausgefällt werden.

Im Vergleich zu Böden treten in Sedimenten erheblich größere Hopanoidkonzentrationen auf. So gaben Farrimond et al. (2000) Gehalte allein an

Biohopanoiden bis zu $13.000 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ an. Diese Anreicherung lässt sich auf höhere Syntheseraten durch Mikroorganismen, auf verzögerten Abbau oder beide Faktoren zurückführen.

4.5 Strukturen und Konzentrationen der Steroide

Steroide, v.a. Sterole, wurden im Laufe des Analysengangs ebenso isoliert.

Die Massenspektren ihrer Trimethylsilyl-derivate sind gekennzeichnet durch den Verlust von Methylresten (Differenz von 15 Masseneinheiten), von HOTMS (Differenz von 90 Masseneinheiten) und von beiden Neutralteilen in Folge. Aus Fragmentierung des Ringes A resultieren die Ionen $m/z = 129$ und $m/z = M^+ - 129$. Nach Seitenkettenabspaltung und Eliminierung von HOTMS aus dem Molekülion entsteht das Ion $m/z = 255$ (Tab. 3).

Zu den identifizierten und quantifizierten Sterolen im Lösungsmittel-extrakt gehörten Sitosterol (24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol; C_{29} ; **IX**) und in geringeren Mengen Campesterol (24-Methylcholest-5-en-3 β -ol; C_{28} ; **X**; beide in Abb. 15). Nach der Hydrolyse konnte nur noch Sitosterol (**IX**) detektiert werden.

Stigmasterol (24-Ethylcholesta-5,22-dien-3 β -ol) und Cholesterol (Cholest-5-en-3 β -ol) wiesen eine für die Quantifizierung zu geringe Signalintensität auf.

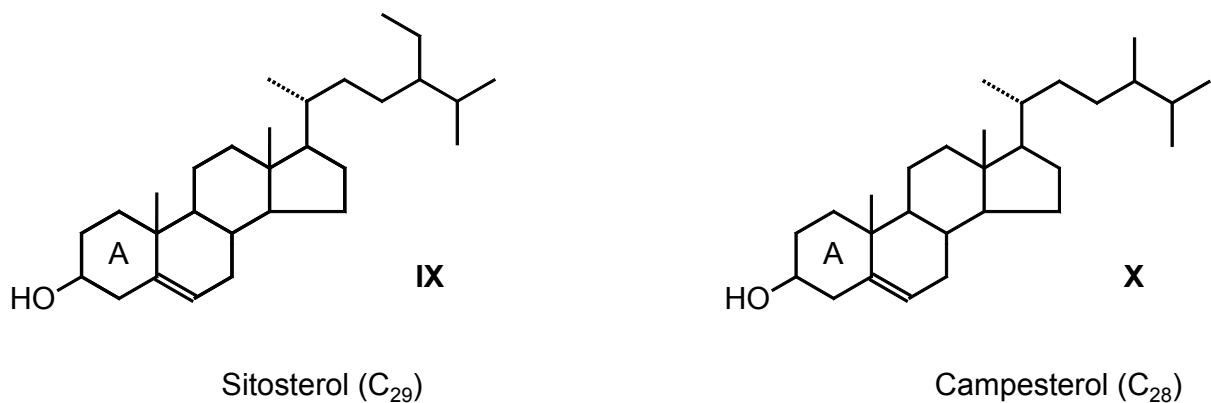


Abb. 15: Strukturen detektierter Sterole

Tab. 3: Detektierte Sterole mit charakteristischen Massenfragmenten

Sterol (vgl. Abb.15)	Analysenschritt	Charakteristische Massenfragmente (m/z)
Sitosterol ($C_{29}H_{50}O$; IX), TMS-Derivat	Lösungsmittel- extrakt, Hydrolyse	486 (M^+); 471 ($M^+ - Me$), 396 ($M^+ - HOTMS$), 381 ($M^+ - Me - HOTMS$), 357 ($M^+ - 129$), 255 ($M^+ - HOTMS - 141$), 129
Campesterol ($C_{28}H_{48}O$; X), TMS-Derivat	Lösungsmittel- extrakt	472 (M^+); 457 ($M^+ - Me$), 382 ($M^+ - HOTMS$), 367 ($M^+ - Me - HOTMS$), 343 ($M^+ - 129$), 255 ($M^+ - HOTMS - 127$), 129

Aufgrund ihres pflanzlichen Ursprungs (Jaffé et al., 1996; Gobé et al., 2000) gelangten beide Sterole durch Streueintrag schon in den L-Horizont. Ihre Konzentrationen in den organischen Horizonten lagen im Vergleich zu denen der Hopanoide um den Faktor 2 bis 5 höher (L: $1676 \mu\text{g g}^{-1} C_{\text{org}}$; Of: $1881 \mu\text{g g}^{-1} C_{\text{org}}$; Oh: $979 \mu\text{g g}^{-1} C_{\text{org}}$; Abb. 16). Allerdings nahmen die Werte in den Mineralbodenhorizonten (Aeh: $238 \mu\text{g g}^{-1} C_{\text{org}}$; Ahe: $295 \mu\text{g g}^{-1} C_{\text{org}}$; Bh: $197 \mu\text{g g}^{-1} C_{\text{org}}$) deutlich ab und waren kleiner als die entsprechenden Gehalte an Hopanoiden (vgl. auch Anhang, Tab. A2).

Auch Jambu et al. (1993) und Bull et al. (2000) beobachteten in einem Podsol bzw. Waldboden eine Abnahme des extrahierbaren Sitosterols (**IX**) von der organischen Auflage zum Mineralboden. Sie erklärten dies u.a. mit der Verstoffwechslung des Sitosterols durch Bodeninsekten zu Cholesterol (Nes et al., 1997). Durch mikrobielle Seitenkettenabspaltung (Turfitt, 1948) entstehen androstanartige Strukturen, die Avsejs et al. (1998) im Lösungsmittel-extrakt eines Torfes analysierten. Es konnten aber weder Cholesterol noch Androstane im Podsol detektiert werden. Somit bilden sich möglicherweise während der Humifizierung rasch Produkte ohne Steroidstruktur, bevor vollständige Mineralisation eintritt (Bull et al., 2000). Z.B. könnte Sitosterol zu 24-Ethylcholest-4-en-3-on oxidiert (Bull et al., 2000) und dessen Ring A anschließend mikrobiell degradiert werden (Turfitt, 1948).

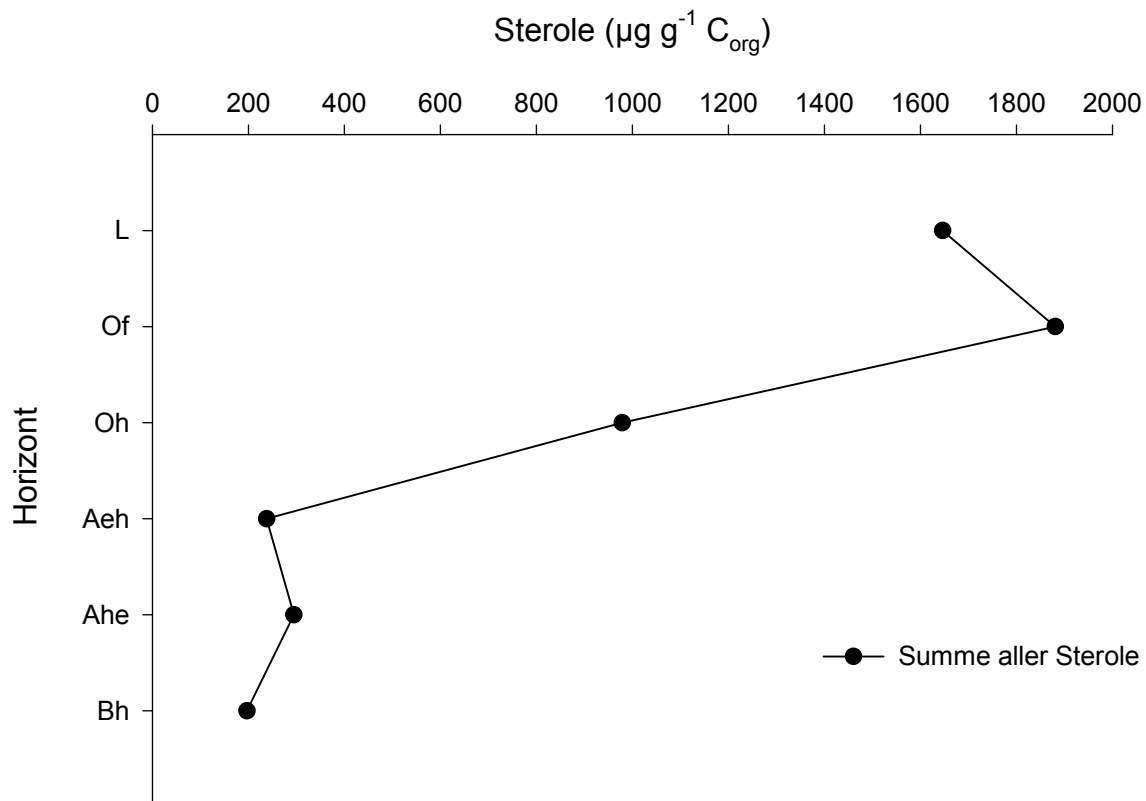


Abb. 16: Tiefenfunktion der Sterolkonzentration: Sterole nach Gesamtanalyse

4.6 ¹³C-CP/MAS-NMR-Messungen: Vergleich der Hopanoidkonzentrationen und der Alkyl-C-Konzentrationen

Die ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie ermöglicht es, den Gehalt an Alkyl-C in Bodenproben abzuschätzen. Abb. 17 zeigt für den Oh-Horizont die Festkörper-NMR-Spektren der Gesamtprobe (a) und der Rückstände nach den einzelnen Analysenschritten (b)-(e). Es ist ersichtlich, dass die relative Intensität des Alkyl-C (5-45 ppm) im Laufe des Analysengangs zunächst bis zur Hydrolyse ab- und dann wieder zunahm.

In Tab. 4, Spalte (1) sind die Gehalte an Alkyl-C in der unbehandelten Gesamtprobe (a) und in den Rückständen der Schritte (b)-(e) angegeben. Die Werte beziehen sich auf den C_{org}-Gehalt in der Gesamtprobe („bulk“). Sie sanken während der nasschemischen Prozedur von 281 mg g⁻¹ C_{org, bulk} auf 22 mg g⁻¹ C_{org, bulk}. Das entsprach einer Freisetzung von 92% des Alkyl-C.

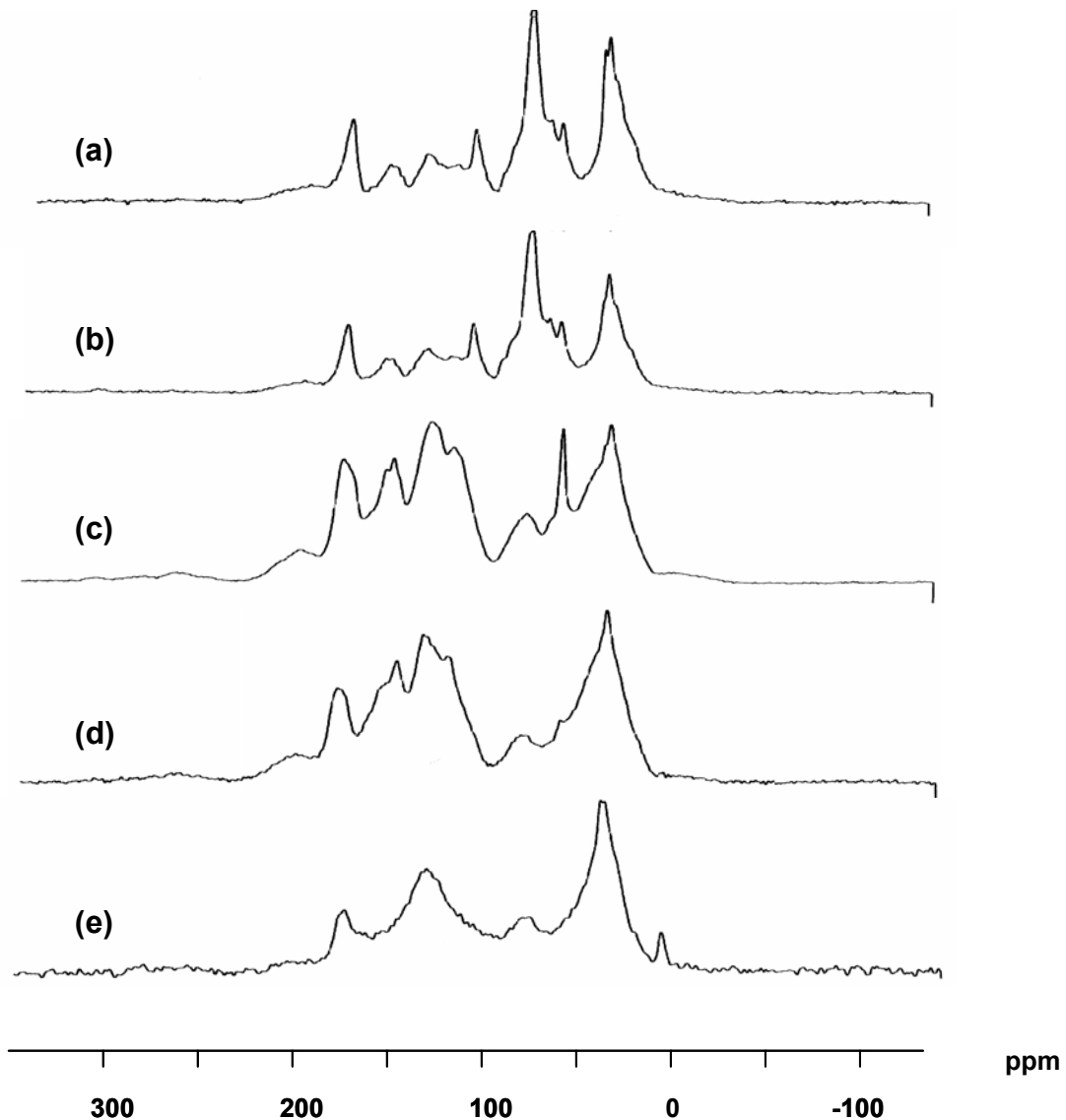


Abb. 17: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren des Oh-Horizonts: (a) Gesamtprobe, Rückstand nach (b) Lösungsmittelextraktion, (c) Hydrolyse, (d) ITMS-Spaltung, (e) RuO_4 -Oxidation

Spalte (2) bzw. (3) zeigen die Konzentrationen (bezogen auf $\text{g C}_{\text{org,bulk}}$) des freigesetzten Alkyl-C [Differenzbildung der Werte aus Spalte (1): Schritt (a)-(b), (b)-(c) etc.] bzw. der freigesetzten Hopanoide pro Analysenschritt (vgl. auch Anhang, Tab. A1). Demgemäß lieferte Schritt (b), die Hydrolyse, am meisten Alkyl-C ($104 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org, bulk}}$), aber keine Hopanoide. Aus diesen Daten lässt sich der Beitrag der Hopanoide am Alkyl-C grob abschätzen (die Konzentrationen der Hopanoide beziehen sich nicht auf den Alkyl-C-Anteil im Hopanoid, sondern auf das gesamte Hopanoid mit allen Sauerstoff- und Wasserstoffatomen). Dazu wurde das jeweilige Verhältnis der

Hopanoide- zur „zugehörigen“ Alkyl-C-Konzentration gebildet [für Gesamtprobe (a): Wert der Spalte (3) zu Wert der Spalte (1); für Einzelschritte (b)-(e): Werte der Spalte (3) zu Werten der Spalte (2)]. Daraus wird deutlich, dass nur 0,2% des Alkyl-C-Gesamtgehaltes durch Hopanoide erklärt werden können. Für die Einzelschritte liegen die Anteile zwischen 0 und 1,6%.

Somit tragen Hopanoide trotz Anreicherung vom L- bis zum Aeh-Horizont nur unwesentlich zum Alkyl-C im Oh-Horizont des untersuchten Podsols bei.

Tab. 4: NMR-Ergebnisse für den Oh-Horizont: Alkyl-C-Gehalt in Gesamtprobe und in Rückständen; Konzentrationen des freigesetzten Alkyl-C (NMR-Messung) und der freigesetzten Hopanoide (GC/MS-Messung)

Analysenschritte	Alkyl-C: NMR		Hop.: GC/MS	
	(1) Gehalt (mg g ⁻¹ C _{org,bulk})	(2) pro AS freigesetzt (mg g ⁻¹ C _{org,bulk})	(3) pro AS freigesetzt (mg g ⁻¹ C _{org,bulk})	(4) identifizierbarer Anteil (%)
(a) Gesamtprobe	281	–	0,46	0,2
(b) LM-Extraktion	224	57	0,26	0,5
(c) Hydrolyse	120	104	0	0,0
(d) ITMS-Spaltung	115	5	0,08	1,6
(e) RuO ₄ -Oxidation	22	93	0,13	0,1
Gesamtabnahme des Alkyl-C (%)	92			

Hop. = Hopanoide; AS = Analysenschritt; LM = Lösungsmittel-

5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die Untersuchung der Hopanoide in einem Podsolprofil sollte klären, welchen Beitrag diese pentacyclischen Triterpene zum Alkyl-Kohlenstoff bzw. zu dessen Anreicherung mit zunehmender Bodentiefe leisten. Dabei galt es, sowohl „freie“ als auch kovalent an

die makromolekulare Huminstoffmatrix gebundene Hopanoide zu erfassen. Das dafür entwickelte neuartige Analysenschema bestand sowohl aus Lösungsmittlextraktion als auch aus der Kombination mehrerer nasschemischer Methoden zum sequentiellen Abbau der Bodenproben. Dazu gehörten die Spaltung der Sauerstoff-Kohlenstoffbindungen (Ester, Ether) und der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen. Die Identifizierung und Quantifizierung der Hopanoide erfolgte mittels GC/MS. Die als Alkohole, Kohlenwasserstoff und Säure freigesetzten Hopanoidstrukturen besaßen 31 bis 35 Kohlenstoffatome. Sie waren nicht im L-Horizont vorhanden, reicherten sich aber vom Of- bis zum Aeh-Horizont an (bis zu $565 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$), zeigten ein Konzentrationsminimum im Ahe- und ein zweites Maximum im Bh-Horizont. Dieser Verlauf kann mit der variierenden mikrobiellen Aktivität (Biosynthese, Abbau) und durch Verlagerungsprozesse im Podsol erklärt werden. Sterole pflanzlichen Ursprungs erreichten in den organischen Horizonten höchste Konzentrationen (bis zu $1881 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$), die mit zunehmender Bodentiefe, vermutlich infolge mikrobiellen Abbaus, stark sanken. Generell waren die Gehalte jedoch gering. Wie ^{13}C -CP/MAS-NMR-spektroskopische Messungen zeigten, erklärten Hopanoide nur einen sehr kleinen Teil (0,2%) des Alkyl-C-Gehalts im Oh-Horizont des Podsols. Deshalb trugen sie auch nur wenig zu dessen Anreicherung bei zunehmender Streuzersetzung und Humifizierung bei. So blieb zu klären, welche Komponenten für dieses Phänomen verantwortlich sind. Deren Isolierung, Identifizierung und Quantifizierung stand deshalb im Vordergrund der weiteren Untersuchungen. Dabei wurde ein besonderes Augenmerk auf unlösliche Alkyl-C-Komponenten gerichtet.

B ISOLIERUNG, IDENTIFIZIERUNG UND QUANTIFIZIERUNG DES UNLÖSLICHEN ALKYL-KOHLLENSTOFFS IN BÖDEN

1 Allgemeines: Strukturen makromolekularer Biomoleküle

Hier sind zum besseren Verständnis die Strukturen einiger komplexer Biomoleküle vorgestellt, auf welche im Text später noch Bezug genommen wird.

1.1 Hydrolysierbare Biopolyester aus Pflanzen: Cutin und Suberin

Cutin ist eine charakteristische Komponente der Cuticula, die als dünne extrazelluläre Schicht die Epidermisaußenwände z.B. von Blättern und Früchten bedeckt. Als Hauptmonomere des Cutins treten im Wesentlichen substituierte Fettsäuren mit 16 und 18 C-Atomen auf. Aus fast vollständiger Verknüpfung endständiger Hydroxylgruppen resultiert ein linearer Polyester, während ein beträchtlicher Teil der mittelständigen funktionellen Gruppen (Hydroxyl-, Epoxy-) frei bleibt (Abb. 18; de Leeuw und Largeau, 1993).

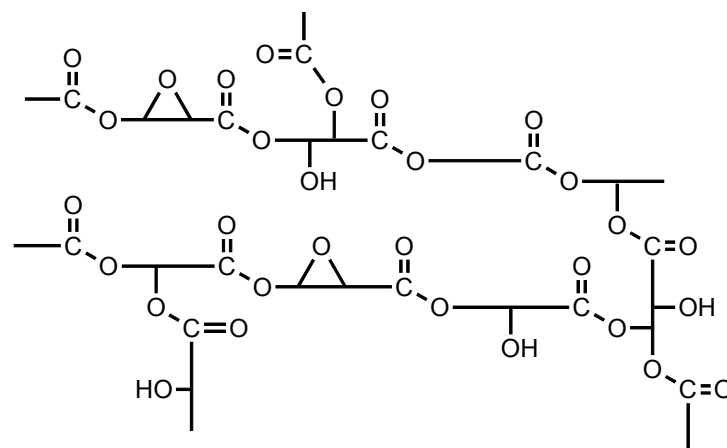


Abb. 18: Strukturmodell von Cutin nach Tegelaar et al. (1989b)

Im Zuge des sog. „cross-linking“ („Quervernetzung“) können aus Epoxygruppen nicht hydrolysierbare Etherbrücken entstehen (Tegelaar et al., 1991). Diese wurden schon vor längerer Zeit im Cutin der *Agave americana* festgestellt (Crisp, 1965) und deren Existenz in *Clivia miniata* Reg. postuliert (Schmidt et al., 1981; Schmidt und Schönherr, 1982).

Suberin kommt in Korkzellen vor, welche die intrazellulären Peridermschichten der unterirdischen und der von Luft umgebenen Pflanzenteile bilden (z.B. Wurzeln; Rinden). Seine wichtigsten Monomere bestehen aus 1-Alkanolen und den entsprechenden

Fettsäuren mit 20 - 30 C-Atomen bzw. ω -Hydroxyfettsäuren mit 16 - 24 C-Atomen. Suberin besitzt im Unterschied zu Cutin weniger mittelständige Substituenten (de Leeuw und Largeau, 1993). Als Modell für die intramolekulare Struktur wird eine Veresterung mit Phenolen vorgeschlagen (Abb. 19; Kolattukudy, 1980a):

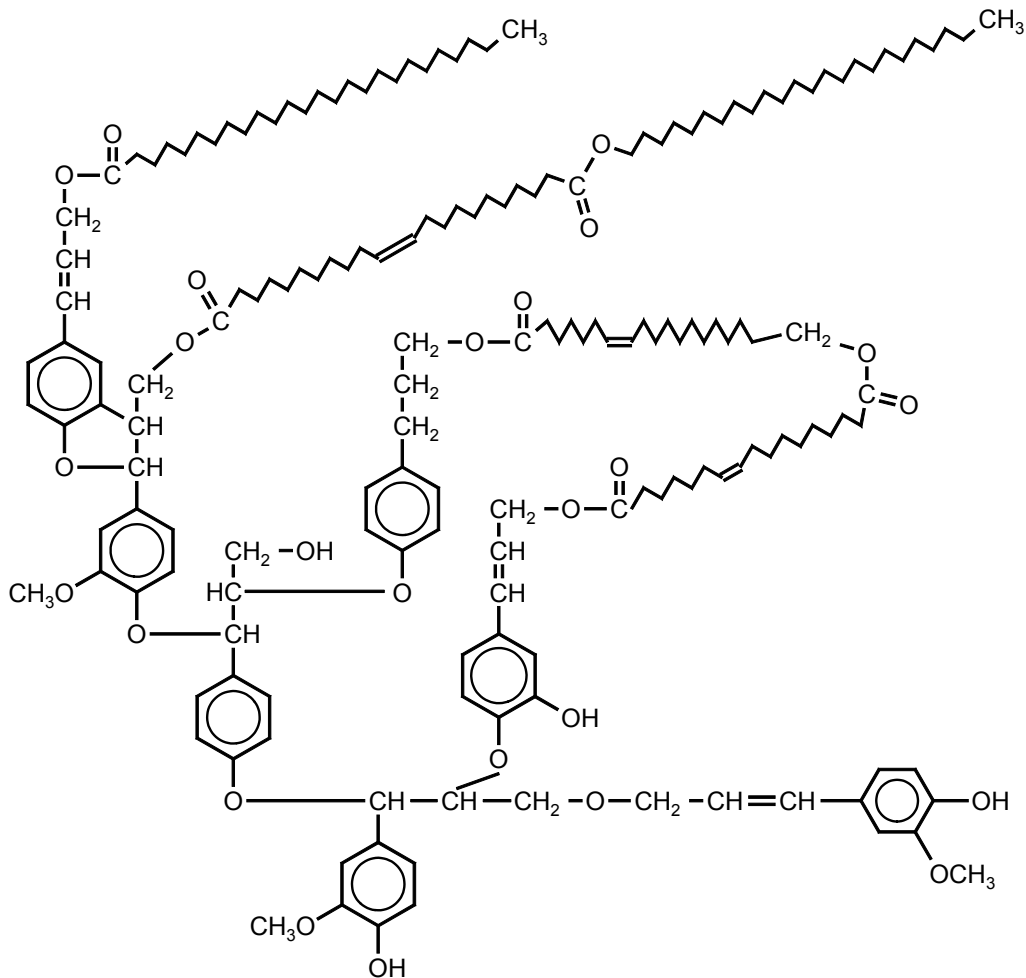


Abb. 19: Strukturmodell von Suberin nach Kolattukudy (1980a)

1.2 Nichthydrolysierbare Moleküle pflanzlichen Ursprungs: Cutan und Suberan

Zur Strukturaufklärung von Cutan wurden Wachse, Polysaccharide und Cutinmonomere von rezenten und fossilen Pflanzenkutikeln (z.B. *Agave americana*) abgetrennt. Die Pyrolyse-GC/MS-Untersuchungen am verbleibenden Rückstand zeigten homologe Serien geradkettiger Alkane, 1-Alkene und α -, ω -Alkadiene (Nip et al., 1986a, 1986b; Tegelaar et al., 1989a; McKinney et al., 1996).

Nach Tegelaar et al. (1989a) deuteten die Befunde aus ^{13}C -CP/MAS-NMR- und FT-IR-Spektroskopie auf eine kovalente Assoziation von schwer hydrolysierbaren

Polysaccharid-Einheiten und Polymethylen-Resten in den Kutikeln der *Agave americana* hin (Abb. 20):

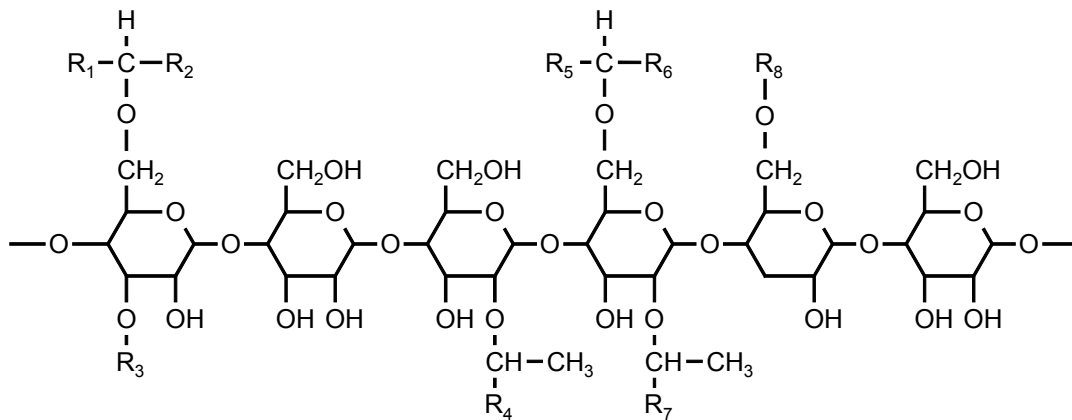


Abb. 20: Strukturmodell von Cutan nach Tegelaar et al. (1989a)

McKinney et al. (1996) führten am gleichen Probenmaterial Thermochemolyse mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) durch und schlugen nach GC/MS-Messung eine andere Struktur vor: danach bilden langkettige Fettsäuren Ester mit substituierten Aromaten, die untereinander ein „cross-linking“ aufweisen. Schouten et al. (1998) oxidierten Kutikeln der *Agave americana* mit Rutheniumtetroxid und konnten das Modell von McKinney et al. (1996) anhand der mittels GC/MS identifizierten Produkte weitgehend bestätigen (Abb. 21). Zur Erklärung unterschiedlicher Strukturen in Abb. 20 und Abb. 21 wurde u. a. angeführt, dass sich sauerstoffhaltige, polare Aromaten mittels konventioneller Pyrolyse-GC/MS nicht erfassen ließen. Die Detektion gelang offensichtlich erst durch zusätzliche Methylierung während der TMAH-Thermochemolyse.

Ein drittes Cutanmodell beschrieben Villena et al. (1999) auf der Basis ihrer Ergebnisse aus FT-IR-, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, kalorimetrischen/röntgendiffraktometrischen Messungen und Ozonolyse. Danach stellt das Polymer ein dreidimensionales, amorphes Netzwerk dar, das neben Doppelbindungen und freien Carboxylgruppen vor allem Etherbrücken enthält. An deren Entstehung sollten ungesättigte Fettsäuren beteiligt sein. Die Unterschiede zu den beiden obigen Vorschlägen beruhen eventuell aus einer anderen Vorbehandlung des Ausgangsmaterials.

Nach Entfernung der Wachse und Cutinmonomere aus Periderm-Geweben von Angiospermen-Rinden (Tegelaar et al., 1995) wurde ein weiteres, nicht hydrolysierbares Makromolekül entdeckt. Dieses sog. Suberan zeigt im Vergleich zu Cutan eine partielle

Löslichkeit, die auf einen geringeren Grad des „cross-linking“ zurückzuführen ist (de Leeuw und Largeau, 1993). Charakteristische Pyrolyseprodukte stellten Alkane, 1-Alkene, α -, ω -Alkadiene, weiterhin Alkanone und 2-Alkenone und in geringerer Intensität methylverzweigte Homologe dar.

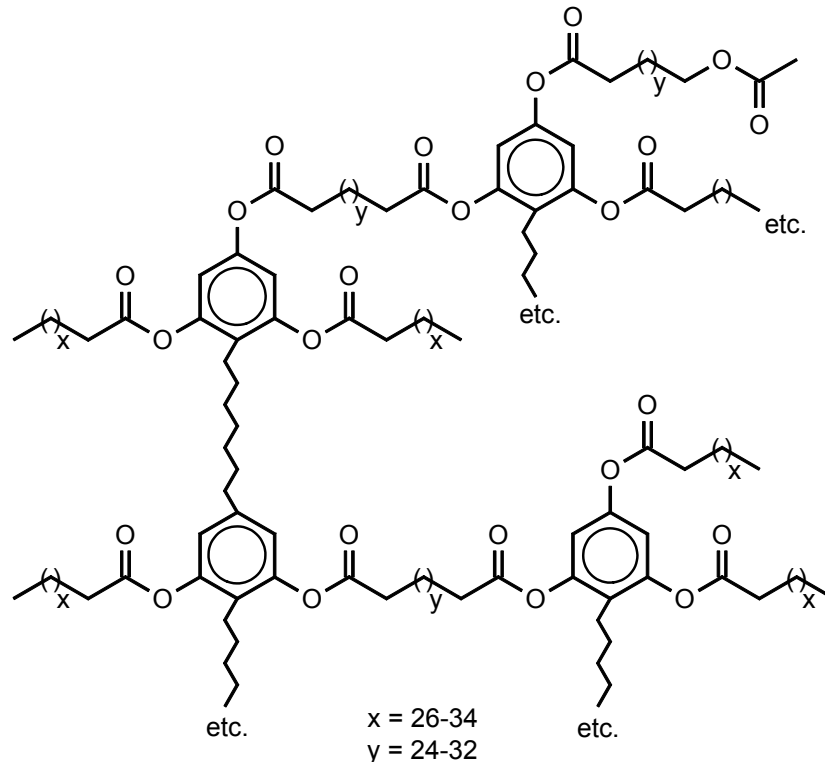


Abb. 21: Alternatives Strukturmodell von Cutan nach McKinney et al. (1996) und modifiziert nach Schouten et al. (1998)

2 Stand der Forschung: Alkyl-Kohlenstoff in Böden

Dieser Abschnitt legt die bisherigen Erkenntnisse über Strukturen und Konzentrationen unlöslicher Alkyl-C-Komponenten bzw. des unlöslichen Alkyl-C in Böden dar.

2.1 Strukturaufklärung der unlöslichen organischen Bodensubstanz

Als Ausgangsmaterial zur Strukturaufklärung des aliphatischen Teils dienten

a) unlösliche, schwer abbaubare Alkyl-Kohlenstoffstrukturen („refraktärer Alkyl-C“), die im Probenrückstand nach Entfernung der Lipide, Kohlenhydrate und des Lignins verblieben (Kögel-Knabner, 1992) und

b) die alkali-unlösliche „Huminfraction“ (Almendros et al., 1991; Augris et al., 1998; Grasset und Amblès, 1998a, 1998b, 1998c; Grasset et al., 2002; Nierop, 1998; Lichtfouse et al., 1998b). Deren Gewinnung erfolgte mittels üblicher bzw. modifizierter

Methoden (Abtrennung von Lipiden, Humin- und Fulvosäuren; aber auch Isolierung aus Böden durch Ultraschalldisaggregation mit anschließender Flotation in organischer Dichtelösung oder durch Verteilung zwischen Wasser und Methylisobutylketon: Almendros und Sanz, 1991; Almendros et al., 1996). In einem Fall (Augris et al., 1998) wurde die Huminfraction vor der spektroskopischen Charakterisierung noch einer sauren und basischen Hydrolyse unterzogen.

Die Studien konzentrierten sich auf einzelne Horizonte verschiedener Waldböden (Almendros und Sanz, 1991; Almendros et al., 1991, 1996; Augris et al., 1998; Nierop, 1998), eines Ackerbodens (Lichtfouse et al., 1998b) sowie eines sauren Anmoors (Grasset und Amblès, 1998a, 1998b, 1998c) und eines Torfs (Grasset et al., 2002). Nur Kögel-Knabner (1992) analysierte vollständige Waldbodenprofile, die die Humusformen Mull, Moder und Rohhumus repräsentierten. Bis auf zwei Fälle (Grasset und Amblès, 1998a, 1998b) erfolgte keine Quantifizierung der detektierten Verbindungen.

2.1.1 Charakterisierung des refraktären Alkyl-Kohlenstoffs mittels NMR-Spektroskopie und Pyrolyse-GC/MS

Zur Strukturaufklärung des refraktären Alkyl-Kohlenstoffs unterzog Kögel-Knabner (1992) Bodenproben aus Waldhumusprofilen verschiedenen nasschemischen Abbauschritten. So wurden freie Lipide durch Lösungsmittelextraktion, Kohlenhydrate durch saure Hydrolyse und Lignin durch Oxidation abgetrennt bzw. zerstört. Der Rückstand dieser Behandlung enthielt 5-17% des Kohlenstoffgehalts der Originalprobe. Die anschließende dipolar-dephasing-¹³C-NMR-Spektroskopie zeigte, dass sich der Alkyl-C in der L-Lage zu etwa gleichen Anteilen aus „beweglichen“ und „starr“ Struktureinheiten zusammensetzte. Der Alkyl-C im Ah-Horizont bestand dagegen fast nur aus starren Struktureinheiten. Diese Zunahme während der Humifizierung schrieb Kögel-Knabner (1992) dem sog. „cross-linking“ der Polyester Cutin und Suberin (s. Teil B, Abschnitt 1.1) zu. Somit könnten diese quervernetzten Makromoleküle aus zwei Gründen zum Alkyl-C beitragen: Zum einen deuteten Litter-bag-Experimente auf einen Abbau von unverändertem Cutin hin (Ziegler und Zech, 1990). Zum anderen ergaben Pyrolyse-GC/MS-Messungen nach Entfernung der Cutin- und Suberinester, dass Cutan und Suberan nur in geringen Mengen in den untersuchten Bodenproben auftraten.

2.1.2 Strukturaufklärung der Huminfraction mittels NMR-Spektroskopie und Pyrolyse-GC/MS

Almendros et al. (1996), Augris et al. (1998), Nierop (1998) und Lichtfouse et al. (1998a) untersuchten die Huminfraction mittels Pyrolyse und ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie. Die NMR-Studien verdeutlichten die Dominanz polymethylenartiger, geradkettiger Strukturen. Die aliphatischen Pyrolyseprodukte, darunter Alkane und Alkene, machten 56-81% der gesamten Pyrogrammfläche aus (Almendros et al., 1996). Die Alkan-/1-Alken-Dubletts wiesen auf die Anwesenheit nicht hydrolysierbarer aliphatischer Biopolymere aus Mikroorganismen (Lichtfouse et al., 1998b) und/oder Pflanzen (Cutan, Suberan; Augris et al., 1998; Nierop, 1998) hin. Sie blieben in ihrer Form aufgrund einer gewissen Resistenz gegenüber Abbau/Degradation erhalten (sog. „selective preservation“; vgl. auch de Leeuw und Largeau, 1993). Auch könnten Wechselwirkungen mit Mineralen einen Schutz vor chemischer und biologischer Degradation bedingen (Almendros et al., 1996). Solche Biopolymere machen möglicherweise einen wesentlichen Teil der organischen Bodensubstanz aus (Lichtfouse et al., 1998b).

2.1.3 Strukturaufklärung der Huminfraction mittels nasschemischem Abbau und GC/MS

Zum Abbau der Huminfraction dienten verschiedene nasschemische und/oder chemolytische Methoden. Dazu gehörten z.B. die Behandlung mit Iodwasserstoff (Grasset und Amblès, 1998a), mit Bortrifluorid in Methanol (Almendros und Sanz, 1991), mit Natriumperborat/Wasserstoffperoxid (Almendros et al., 1991), mit einem Enzym (Grasset und Amblès, 1998c), Hydrolyse mit einem Phasentransferkatalysator (PTC; Grasset und Amblès, 1998b) und Thermochemolyse mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) und Tetraethylammoniumacetat (TEAAc; Grasset und Amblès, 1998a, 1998c; Grasset et al., 2002).

Die Identifizierung der freigesetzten Komponenten erfolgte mittels GC/MS-Technik. Meistens lagen sie analysenbedingt als Methylderivate vor.

Almendros und Sanz (1991), Almendros et al. (1991), Grasset und Amblès (1998a, 1998b) detektierten vor allem einfache und substituierte Mono- und Dicarbonsäuren, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Die gesättigten, ungesättigten, linearen und verzweigten Reaktionsprodukte stammten sowohl aus Pflanzen (Cutin, Suberin) als

auch aus Mikroorganismen (Almendros und Sanz, 1991; Almendros et al., 1991; Grasset et al., 2002).

Gemäß diesen Ergebnissen besteht die Huminfraction aus polymethylenartigen Ketten welche eventuell durch Wechselwirkung mit Ton sterisch geschützt sind (Almendros et al., 1991). Zwischen den Ketten bewerkstelligen bifunktionelle Dicarbonsäureester das „cross-linking“. Veresterte Monocarbonsäuren und Alkohole stellen Monosubstituenten dar (Grasset und Amblès, 1998b; Grasset et al., 2002). Als Bindungsformen spielen auch Ether eine wichtige Rolle (Grasset und Amblès, 1998a).

Durch vergleichende bzw. weitergehendere Untersuchungen kamen Grasset und Amblès (1998b, 1998c) bzw. Grasset et al. (2002) zu dem Schluss, dass manche Moleküle in der Huminfraction nicht chemisch, sondern physikalisch gebunden waren. Zu diesen nicht extrahierbaren „trapped molecules“ gehörten Kohlenwasserstoffe, Ketone, freie Mono-, Dicarbonsäuren und freie Monocarbonsäureester.

Grasset und Amblès (1998a) gaben die Konzentrationen identifizierter Alkyl-C-Komponenten (Kohlenwasserstoffe, Carbonsäuremethylester, Methoxyalkane, Methoxyester, α,ω -Diester) nach der TMAH-Thermochemolyse mit insgesamt „14,0 mg g⁻¹ of organic matter in humin“ an. Der Gesamtgehalt nach der PTC-Hydrolyse (Mono-, Dicarbonsäuren, Alkohole, Kohlenwasserstoffe, Ketone; Grasset und Amblès, 1998b) betrug „28,2 mg g⁻¹ organic matter in humin“. Umgerechnet ergeben sich im ersten Fall 19,4 mg g⁻¹ C_{org} im zweiten Fall 39,2 mg g⁻¹ C_{org}.

2.2 Quantifizierung der bekannten pflanzlichen Biomoleküle Cutin und Suberin

Kögel-Knabner et al. (1989) und Riederer et al. (1993) untersuchten Cutin und Suberin in Waldbodenprofilen (Humusformen Mull, Moder, Rohhumus) unter verschiedener Vegetation. Dazu wurden die Biopolyester mit Bortrifluorid/Methanol depolymerisiert und die Konzentrationen einiger typischer Monomere mittels GC/MS bestimmt (Kögel-Knabner et al.: vier Säuren, Riederer et al.: fünf bzw. drei Cutin- und 11 Suberinmonomere). Kögel-Knabner et al. (1989) stellten fest, dass die Gehalte in den organischen Auflagen am höchsten waren (14-41 mg g⁻¹ C_{org}). Die Befunde bestätigten Riederer et al. (1993) für zwei Böden unter *Picea abies* L.; die maximalen Konzentrationen betragen für den L-Horizont 46 bzw. 33 mg g⁻¹ C_{org} und zeigten ein zweites Maximum in den B-Horizonten. In zwei Böden unter *Fagus sylvatica* L. traten die höchsten Cutin- und Suberingehalte im obersten Mineralbodenhorizont unterhalb der O-Horizonte (max. 78 bzw. 112 mg g⁻¹ C_{org}) auf. Mit zunehmender Bodentiefe

übertrafen die Gehalte an Suberin diejenigen an Cutin. Die Autoren führten dies auf einen Input an Wurzelstreu und auf eine bessere Abbauresistenz des Suberins im Vergleich zu Cutin zurück.

Naafs und van Bergen (2002) identifizierten Suberinkomponenten im A-Horizont eines sauren Andosols, die durch stufenweise Hydrolyse bei verschiedenen pH-Werten freigesetzt wurden. Eine Quantifizierung der freigesetzten Komponenten wurde nicht vorgenommen.

3 Versuchsansatz I: Material und Methoden

3.1 Konzept: Bodenauswahl und nasschemische Analysemethoden

Aus dem vorhergehenden Abschnitt wird deutlich, dass Untersuchungen über Strukturen und Konzentrationen des gesamten unlöslichen Alkyl-C im Bodenprofil bisher fehlen. Ziel war es, diese Lücke mit folgendem Konzept zu schließen:

Anhand einer Referenzprobe sollte eine analytische Methode entwickelt werden, um den unlöslichen Alkyl-C aus Böden möglichst vollständig freizusetzen und zu isolieren. Dazu erschien es zweckmäßig, die Vorgehensweise von Kögel-Knabner (1992) zur Gewinnung des „refraktären Alkyl-C“ mit Abbauschritten aus der Hopanoidanalytik zu kombinieren. Die Identifizierung und Quantifizierung der Alkyl-C-Komponenten sollte mittels spektroskopischer Techniken (GC/MS, ^{13}C -CP/MAS-NMR) erfolgen. Es werden kurz die Bodenauswahl, die nasschemischen/spektroskopischen Analysemethoden und anschließend die durchgeführten Experimente beschrieben.

3.1.1 Untersuchter Bodenhorizont

Zur Methodenentwicklung diente der Oh-Horizont des in Teil A, Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Podsoles. Das Probenmaterial wies sowohl einen hohen C_{org} - als auch einen beträchtlichen Alkyl-C-Gehalt auf (vgl. auch Teil A, Tab. 1).

3.1.2 Nasschemische und spektroskopische Analysemethoden

3.1.2.1 Gewinnung des „refraktären“ Alkyl-C (Kögel-Knabner, 1992)

„Refraktärer“ Alkyl-C ließ sich aus der Bodenprobe durch eine mehrstufige Prozedur nach Kögel-Knabner (1992) gewinnen (Abb. 22).

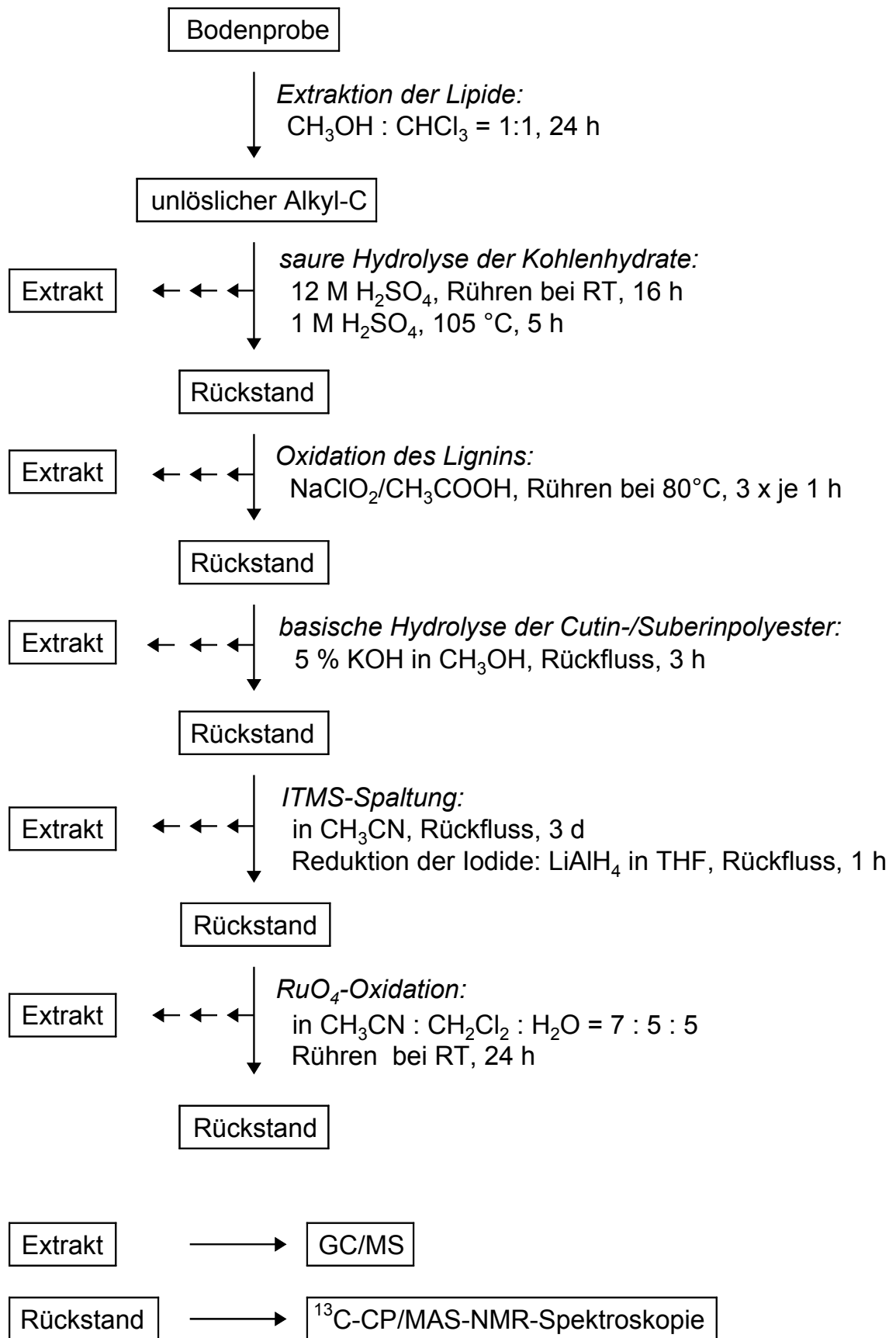


Abb. 22: Isolierung des unlöslichen Alkyl-C aus Bodenproben durch Abtrennung verschiedener Stoffklassen und sequentiellen chemischen Abbau

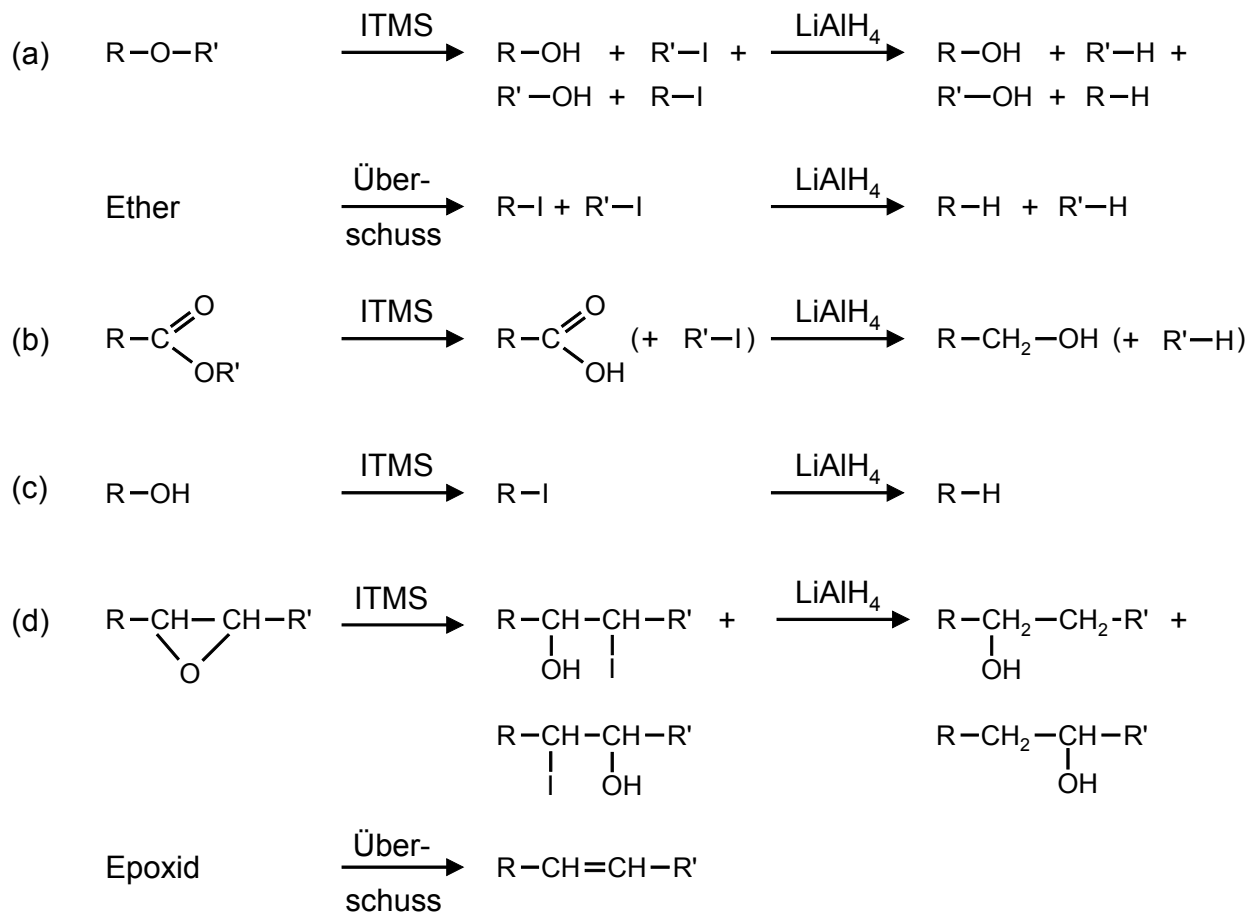
Dazu wurden Lipide durch Lösungsmittlextraktion mit Methanol/Chloroform (1:1), Kohlenhydrate durch saure Hydrolyse mit Schwefelsäure und Lignin durch Oxidation mit Natriumchlorit abgetrennt. Es folgte die basische Hydrolyse der Cutin- und Suberinpolyester in methanolischer Kaliumhydroxidlösung.

3.1.2.2 Weitere nasschemische Abbaureaktionen

Der „refraktäre“ Alkyl-C wurde weiteren Abbaureaktionen entsprechend der Hopanoidanalytik unterworfen (Abb. 22). Dazu zählten sowohl die Spaltung mit Iodtrimethylsilan (ITMS) und Reduktion der entstehenden Verbindungen durch Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) und die Oxidation mit Rutheniumtetroxid (RuO_4). Diese und weitere wichtige Reaktionen von ITMS und RuO_4 sind in Abb. 23 und Abb. 24 zusammengefasst (die vereinfachten Gleichungen geben Endprodukte nach Aufarbeitung in wässrigem Medium an).

Gemäß Abb. 23 setzt ITMS aus Ethern Alkyljodide und Alkanole frei. Letztere werden bei Reagenzüberschuss ebenfalls zum entsprechenden Alkyljodid umgewandelt (a). ITMS spaltet Carbonsäureester zu Carbonsäuren und Alkyljodiden (b; Olah und Narang, 1982). Dabei kann die im Ester festgelegte Hydroxylgruppe (hier: $-\text{OR}'$) aus Alkoholen oder/und mittel- und endständig substituierten Carbonsäuren stammen (vgl. z.B. Polyesterstruktur von Cutin, Abb. 18). Auch freie alkoholische Hydroxylgruppen werden durch Iodid ersetzt (c). ITMS öffnet Epoxide zur vicinalen Iodo-Hydroxylverbindung (Olah und Narang, 1982), bei Reagenzüberschuss bilden sich auch Alkene (d; Caputo et al., 1981).

LiAlH_4 reduziert Alkansäuren (b) zu 1-Alkanolen (Alkandisäuren zu α,ω -Diolen) und Alkyljodide (a, b, c) zum korrespondierenden Alkan bzw. Iodoalkanole (d) zum korrespondierenden Alkanol.



R = (substituierter) Alkylrest

Abb. 23: Wichtige Reaktionen von ITMS

Aus Abb. 24 ist ersichtlich, dass bei der Spaltung aliphatisch-aromatischer Bindungen durch RuO_4 aus dem Alkylteil Alkansäuren entstehen (a; bei Anwesenheit von zwei endständigen aromatischen Ringen entsprechend Alkandisäuren). Diese werden um ein C-Atom aus dem (jeweiligen) aromatischen Ring verlängert (Richnow et al., 1992). Als Nebenprodukte treten auch in geringerer Intensität Homologe mit weniger C-Atomen auf (Isley et al., 1986). RuO_4 setzt Ether und Ester zu Carbonsäuren um (b; Courtney und Swansborough, 1972; Schouten et al., 1998) und oxidiert Kohlenstoffatome in Doppelbindungen zu Carboxylgruppen (c; Schouten et al., 1998).

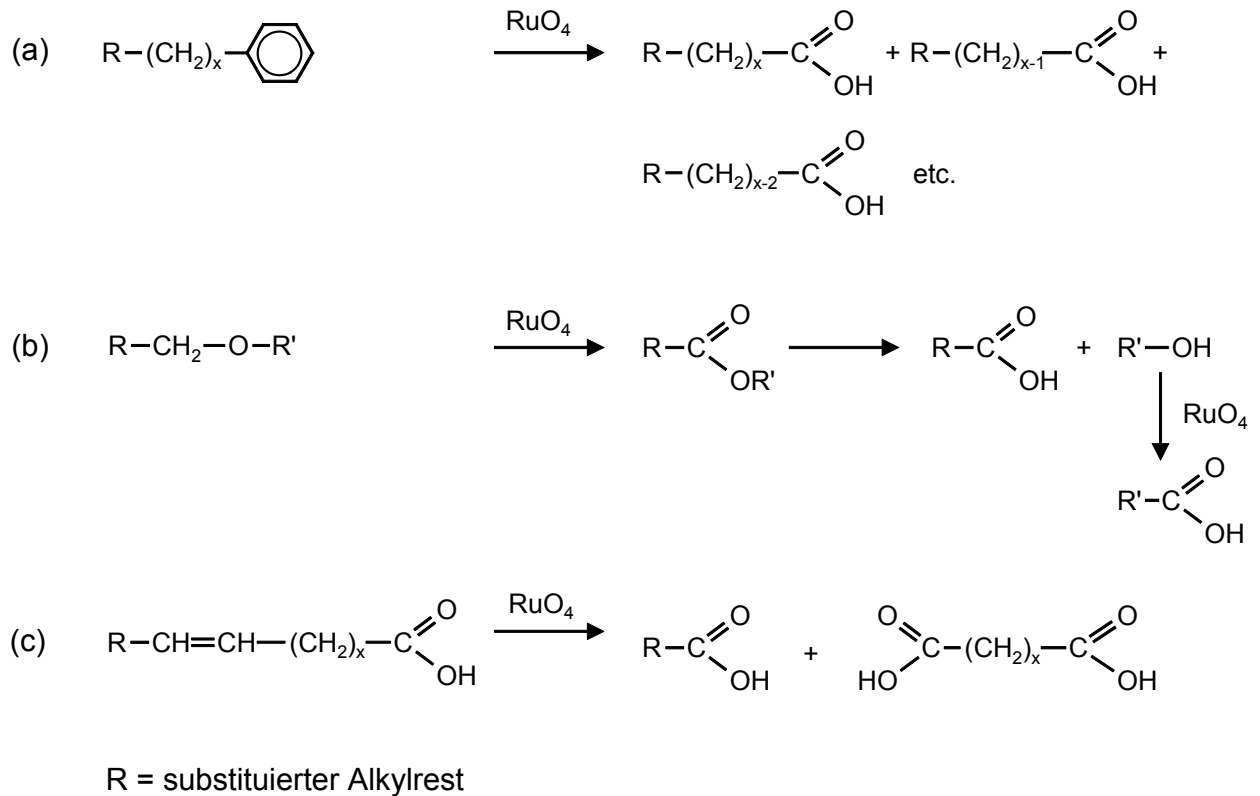


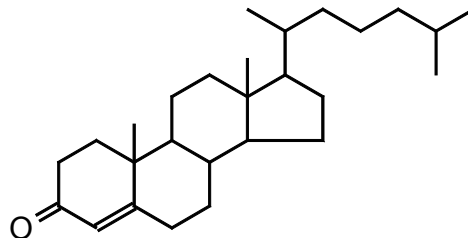
Abb. 24: Wichtige Reaktionen von RuO₄

Der Hauptunterschied zur Hopanoidanalytik bestand darin, dass das Analysenschema um die Ligninoxidation erweitert wurde. Die vorherige „saure und basische Hydrolyse“ stellten deshalb zwei separate Reaktionsschritte dar (vgl. Abb. 22 mit Abb. 9 in Teil A). Die Lipidextraktion wurde sowohl bezüglich Lösungsmittel als auch Dauer verändert. Auch konnte die Abtrennung der „Alkyl-C-haltigen“ Extrakte von den Reaktionsrückständen verbessert werden (näheres s. „Experimentelles“, Teil B, Abschnitt 3.2).

3.1.2.3 Identifizierung und Quantifizierung der Alkyl-C-Komponenten und des Alkyl-C

Nach allen Abbauschritten wurden Alkyl-C-Komponenten mittels GC/MS-Technik identifiziert und quantifiziert. Für solche Verbindungen lagen bisher nach saurer Hydrolyse der Kohlenhydrate, Ligninoxidation und basischer Hydrolyse der Cutin- und Suberinester keine Daten vor. Kögel-Knabner et al. (1989) und Riederer et al. (1993) bestimmten nur die Cutin- und Suberin-Konzentrationen nach Depolymerisierung mit Bortrifluorid in Methanol. Besonders interessant erschienen die Ergebnisse nach ITMS-Spaltung und RuO_4 -Oxidation, da diese erstmals am Probenrückstand nach Abtrennung der o.g. Stoffklassen durchgeführt wurden.

Kohlenwasserstoffe wie Hexadecan ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$), Octadecan ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$), Eicosan ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$) und Docosan ($\text{C}_{22}\text{H}_{46}$) bzw. Tetracosan ($\text{C}_{24}\text{H}_{50}$) eigneten sich als interne Standards zur Quantifizierung bzw. als Wiederfindungsstandard. Bei der ITMS-Spaltung könnten solche Kohlenwasserstoffe allerdings auch analysenbedingte Produkte darstellen. Deshalb wurde hier auf die cyclischen Verbindungen Cholestan (interner Standard; Formel vgl. auch Teil A, Abschnitt 3.1.2.3, Abb. 10) bzw. auf Cholest-4-en-3-on zurückgegriffen (Wiederfindungsstandard; Abb. 25).



Cholest-4-en-3-on

Abb. 25: Strukturformel des Wiederfindungsstandards Cholest-4-en-3-on (ITMS-Spaltung)

Die Konzentrationen des Alkyl-C ließen sich aus den Konzentrationen der entsprechenden Alkyl-C-Komponenten berechnen. Diese Werte wurden mit den Gehalten an Alkyl-C verglichen, die in der Gesamtprobe und in den Rückständen nach den einzelnen Analysenschritten mittels ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie bestimmt wurden.

3.2 Experimentelles

3.2.1 Bodenproben, Chemikalien, Materialien

Zu den Eigenschaften des Podsol-Horizonts Oh und dessen Vorbehandlung s. Teil A, Abschnitt 3.2.1-3.2.3 und Tab. 1.

3.2.2 Sonstige Bemerkungen

Falls nicht ausdrücklich anders vermerkt, wurden sämtliche Filtrationen ausschließlich mit Papierfiltern (Schleicher & Schüll) bzw. die Zentrifugationen mittels einer Heraeus Christ Varifuge durchgeführt. Wenn Proben nicht unmittelbar weiterverarbeitet wurden, erfolgte ihre Lagerung im Kühlschrank unter N₂. Zur Gefriertrocknung der Proben diente ein Edwards 12K Supermodulyo freeze dryer.

3.2.3 Nasschemische Methoden

3.2.3.1 Abtrennung der Lipide

Zur Gesamtanalyse wurden ca. 10 g des Oh-Horizonts eingesetzt. Die Extraktion der Lipide erfolgte 24 h lang mit einer Mischung aus Methanol und Chloroform (1:1, v:v; 100 ml) in einer Soxhlet-Apparatur. Die Extrakte wurden im Vakuum zur Trockne eingedampft und gewogen, aber nicht mittels GC/MS untersucht. Die Bodenrückstände wurden mindestens 12 h an der Luft und anschließend 5 h im Vakuum getrocknet.

3.2.3.2 Abtrennung der Kohlenhydrate durch saure Hydrolyse (Kögel-Knabner, 1992)

Nach der Lösungsmittlextraktion wurde der Bodenrückstand mit dem internen Standard Hexadecan (1160 µg) versetzt und in 12 M H₂SO₄ (65 ml) 16 h bei RT gerührt. Durch Wasserzugabe (870 ml) wurde die Säure auf 1 M verdünnt. Die Suspension wurde 5 h bei 105°C im Trockenschrank hydrolysiert, anschließend zentrifugiert (ca. 7 min bei 3500 rpm; Beckman J6 HC Centrifuge) und der Überstand abdekantiert. Der Bodenrückstand wurde mit Wasser (ca. 200 ml) aufgeschlämmt und wieder zentrifugiert. Es folgte noch viermalige Wiederholung des Waschschrilles. Der gesammelte Überstand wurde in vier Portionen aufgeteilt und jeweils mit Chloroform extrahiert (2x20 ml, 1x10 ml). Die vereinigten Extrakte wurden zunächst aufbewahrt (s.u.).

Der gefriergetrocknete Bodenrückstand wurde in einer Mischung aus Chloroform und Methanol (6:4, v:v; 100 ml) 30 min gerührt, über eine Fritte (Porengröße P3) filtriert und mit Chloroform (40 ml) nachgespült. Das Eluat wurde im Vakuum zur Trockne

eingedampft und anschließend mit Chloroform (40 ml) und Wasser (20 ml) versetzt. Durch Ausschütteln der Mischung sollten mögliche Reste von H_2SO_4 entfernt werden. Es schloß sich die Filtration der organischen Phase über Na_2SO_4 an; sie wurde mit dem Chloroformextrakt des wässrig-sauren Zentrifugationsüberstandes vereinigt. Schließlich wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

Der Bodenrückstand wurde 6 h an der Luft und 5 h im Vakuum getrocknet.

3.2.3.3 Abtrennung des Lignins durch Natriumchlorit-Oxidation (NaClO_2 ; Browning, 1967)

Nach der sauren Hydrolyse wurde der Bodenrückstand mit dem internen Standard Octadecan (232,2 μg) versetzt, in Wasser (ca. 150 ml) suspendiert, Essigsäure (ca. 0.5 ml) und Natriumchlorit (NaClO_2 ; ca. 1.5 g) zugegeben und die Mischung 1 h bei einer Ölbadtemperatur von ca. 90°C gerührt. Die Ligninoxidation dauerte insgesamt 4 h, wobei jeweils am Ende einer Stunde wieder Essigsäure und Natriumchlorit zugegeben wurden (noch 3x, Mengen wie oben). Es folgte Zentrifugation (ca. 10-15 min bei 3500 rpm), Dekantierung des Überstandes, Aufschlammung des Bodenrückstandes mit ca. 40 ml Wasser und dreimalige Wiederholung des Waschschrilles. Der gesammelte Überstand wurde mit Chloroform extrahiert (3x20 ml). Die vereinigten Extrakte wurden zunächst aufbewahrt (s.u.).

Der gefriergetrocknete Bodenrückstand wurde in einer Mischung aus Chloroform und Methanol (5:3, v:v; 100 ml) 30 min gerührt, über eine Fritte (P3) filtriert und mit Chloroform (40 ml) nachgespült. Das Eluat wurde mit dem Chloroformextrakt des wässrigen Zentrifugationsüberstandes vereinigt. Schließlich wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

Der Bodenrückstand wurde 1 h an der Luft und 5 h im Vakuum getrocknet.

3.2.3.4 Abtrennung der Cutin- und Suberinester durch basische Hydrolyse (Holloway, 1984)

Nach der Ligninoxidation wurde der Bodenrückstand mit dem internen Standard Eicosan (4080 μg) versetzt und in methanolischer Kaliumhydroxidlösung (1 M KOH; 40 ml) 3 h unter Rückfluss hydrolysiert. Die Reaktionsmischung wurde mit Chloroform in Ameisensäure (4:1, v:v; 50 ml) versetzt, 15 min gerührt und über eine Glasfritte (P 3) filtriert. Der Bodenrückstand wurde mit Chloroform (50 ml) nachgewaschen. Zur Reinigung des Eluates wurde dieses zunächst im Vakuum eingeeengt und Wasser (20

ml) zugegeben. Es schloss sich Extraktion mit Chloroform (2x20 ml, 1x10 ml) und Filtration der organischen Phasen über Na_2SO_4 an. Diese wurden vereinigt und im Vakuum zur Trockne eingedampft.

Der Bodenrückstand wurde zur Entfernung des KOH in Wasser (50 ml) suspendiert und nach Zentrifugation und Verwerfen der wässrigen Phase gefriergetrocknet.

3.2.3.5 Spaltung mit Iodtrimethylsilan (ITMS; Olah und Narang, 1982; Organikum, 1996)

Nach der Hydrolyse wurde der Bodenrückstand mit dem internen Standard Cholestan (139 μg) versetzt und dann nach Zugabe von Natriumiodid (NaI; 33 mmol; 5,0 g) und Trimethylchlorsilan (CITMS; 33 mmol; 4,2 ml) in trockenem Acetonitril (60 ml) 60-72 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zur Reduktion von Iod mit Natriumsulfitlösung (0,8 M Na_2SO_3 ; je 50 ml) und Chloroform (20 ml) versetzt, 20 min gerührt und über GF 8 filtriert. Der Bodenrückstand wurde mit Wasser (80 ml) und Chloroform (20 ml) gewaschen. Aus der Vereinigung von Filtrat und Waschlösung resultierte eine zweiphasige Mischung. Die beiden Phasen wurden gegeneinander geschüttelt, dann wurde die organische Phase abgetrennt, und die verbleibende wässrige Phase mit Chloroform (1x20 ml, 1x10 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 filtriert, vereinigt und zur Trockne eingedampft.

Die Reduktion iodorganischer Verbindungen wurde wie in Teil A, Abschnitt 3.2.4.3 beschrieben durchgeführt.

Der Bodenrückstand wurde nach Lufttrocknung mit Wasser versetzt (100 ml) und ein weiteres Mal über GF 8 filtriert, um Reste des Natriumsulfits zu entfernen.

3.2.3.6 Oxidation mit Rutheniumtetroxid (RuO_4 ; Richnow et al., 1992)

Nach der ITMS-Spaltung wurde der Bodenrückstand zunächst mit dem internen Standard Docosan (287,4 μg) und dann mit Natriumperiodat (NaIO_4 ; ca. 7,5 g) versetzt. Anschließend wurden ein Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril, Wasser und Dichlormethan (42:30:30, v:v:v; 102 ml) und eine Spatelspitze Ruthenium(III)chlorid-Hydrat ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei RT gerührt, dann mit konz. HCl (32%; 30 ml) und Chloroform (30 ml) versetzt, weitere 15 min gerührt und über GF 8-Filter filtriert. Der Bodenrückstand wurde mit Chloroform (50 ml) nachgewaschen.

Aus der Vereinigung von Filtrat und Waschlösung resultierte eine zweiphasige Mischung, welche Natriumiodat (im Zuge der Reaktion entstanden aus Natriumperiodat) enthielt. Es wurde so lange festes Natriumsulfit (Na_2SO_3) zugesetzt und geschüttelt, bis die Reduktion zum Iodidsalz abgeschlossen war. Nach erneuter Phasentrennung und Entfernung der organischen Phase wurde die verbleibende wässrige Phase mit Chloroform (2x20 ml) extrahiert. Die organischen Extrakte wurden über Na_2SO_4 filtriert, vereinigt und im Vakuum zur Trockne eingedampft.

Der Bodenrückstand wurde luftgetrocknet, dann nochmals mit ausreichend Wasser nachgespült, so dass der Salzgehalt minimiert wurde und sich noch genügend Kohlenstoff für NMR-Messungen anreicherte.

3.2.3.7 Methylierung der Carboxylgruppen mit Bortrifluorid in Methanol ($\text{BF}_3/\text{CH}_3\text{OH}$)

Die Methylierung wurde durchgeführt wie in Teil A, Abschnitt 3.2.4.5 beschrieben.

3.2.3.8 Trimethylsilylierung der Hydroxylgruppen mit N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA)

Die trockenen Extrakte wurden in Chloroform (2-16 ml, je nach Farbintensität der Extrakte) gelöst und mit definierten Mengen der Wiederfindungsstandards Tetracosan (für alle Schritte außer ITMS-Spaltung) und Cholest-4-en-3-on (für ITMS-Spaltung) versetzt (Massenverhältnis Wiederfindungsstandard zu internem Standard in einzelnen Analysenschritten = ca. 1 : 2).

Von der Mischung wurde ein Aliquot (ca. 50 μl) entnommen und mit MSTFA (150 μl) und zur besseren Lösung oder weiteren Verdünnung mit Chloroform (100 μl) versetzt, ins Messvial umgefüllt, mit N_2 begast und mindestens 36 h bei RT stehengelassen.

3.2.3.9 Identifizierung und Quantifizierung der Alkyl-C-Komponenten

Die GC/MS-Messungen erfolgten wie in Teil A, Abschnitt 3.2.4.9 beschrieben. Allerdings wurde das Temperaturprogramm modifiziert. Die Anfangstemperatur betrug 45°C; es folgte Steigerung auf 120°C mit 10°C/min, dann auf 320°C mit 5°C/min. Die Endtemperatur von 320°C wurde 20 min lang gehalten. Die Zielverbindungen wurden anhand der Spektrenbibliothek „Wiley“ oder anhand Literaturspektren (z.B. Holloway, 1982; Kolattukudy und Agrawal, 1974) identifiziert. Die Quantifizierung erfolgte im TIC-Chromatogramm über die Peakflächen im Verhältnis zu denen der internen Standards.

Die Responsefaktoren (RF) für manche Klassen der Alkyl-C-Komponenten konnten mit Hilfe repräsentativer externer Standards ermittelt werden (Tab. 5)

Tab. 5: Klassen der Alkyl-C-Komponenten und ihre zugehörigen externen Standards zur Ermittlung der RF

Klasse der Alkyl-C-Komponenten	Externe Standards
Alkansäuren	Eicosansäure, Triacontansäure
Alkandisäuren	Decandisäure
Monohydroxyalkansäuren	16-Hydroxyhexadecansäure
Alkanole	1-Octadecanol
Alkandiole	1,12-Dodecandiol

Als RF für Alkansäuren diene der Mittelwert aus RF (Eicosansäure) und RF (Triacontansäure).

Die RF für andere Klassen der Alkyl-C-Komponenten, die im Vergleich zu den in Tab. 5 genannten zusätzliche Hydroxylgruppen aufwiesen, ließen sich mangels kommerziell erhältlicher Standards auf anderem Wege abschätzen. Dazu wurde aus dem Verhältnis RF (1,12-Dodecandiol) zu RF(1-Octadecanol) der Faktor f_{OH} gebildet, der den Einfluss einer Hydroxylgruppe wiedergibt:

$$f_{OH} = \frac{\text{RF (1,12-Dodecandiol)}}{\text{RF (1-Octadecanol)}}$$

Die Berechnung erfolgte durch Multiplikation bekannter RF mit diesem Faktor (Tab. 6).

Tab. 6: Berechnung der RF für weitere Klassen der Alkyl-C-Komponenten

Klasse der Alkyl-C-Komponenten	Responsefaktor (RF)
Dihydroxyalkansäuren	RF (16-Hydroxyhexadecansäure) x f_{OH}
Trihydroxyalkansäuren	RF (16-Hydroxyhexadecansäure) x 2 f_{OH}
Monohydroxyalkandisäuren	RF (Decandisäure) x f_{OH}
Alkantriole	RF (1,12-Dodecandiol) x f_{OH}
Alkantetrole	RF (1,12-Dodecandiol) x 2 f_{OH}

Die für jede GC/MS-Messung neu bestimmten RF wurden auf die Homologen aller Kettenlängen übertragen; z.B. galt RF (Decandisäure) für alle analysierten Alkandisäuren. Mittels der Wiederfindungsstandards konnten die Substanzverluste während der Aufarbeitungsprozedur bestimmt werden. Die Wiederfindungen betragen 58-81%.

Die C_{org} -, N- und ^{13}C -CP/MAS-NMR-Messungen wurden wie in Teil A, Abschnitt 3.2.4.9 durchgeführt.

3.2.3.10 Berechnung des Alkyl-C aus den Alkyl-C-Komponenten

Die Konzentration des Alkyl-C-„Anteils“ an einer Alkyl-C-Komponente wurde aus deren Konzentration, deren Molmasse und der „Alkyl-C-Molmasse“ berechnet. Die „Alkyl-C-Molmasse“ wurde aus der ursprünglichen Molmasse ermittelt, indem davon die Massen aller H-, O- und C-Atome, die funktionelle Gruppen (auch Doppelbindungen) trugen, subtrahiert wurden.

3.2.3.11 Quantifizierung nicht trennbarer Verbindungen

Wenn im GC zwei Zielverbindungen nicht getrennt werden konnten, wurde eine „Gesamtkonzentration“ ermittelt. Dazu wurde der größere Responsefaktor, die kleinere ursprüngliche Molmasse und die kleinere Alkyl-C-Molmasse von beiden Komponenten verwendet. Somit ließen sich Überschätzungen der Konzentrationen vermeiden.

3.2.3.12 Statistik

Am Probenmaterial wurden drei Gesamtanalysen (analytische Parallelen) durchgeführt. Die Konzentrationen der Einzelkomponenten sind im Folgenden als Mittelwerte, im Anhang als Mittelwerte mit Standardfehlern angegeben.

4 Versuchsansatz I: Ergebnisse und Diskussion

Dieser Abschnitt beschreibt zunächst die Strukturen und Konzentrationen der Alkyl-C-Komponenten, die durch die GC/MS-Messungen ermittelt wurden. Es schließen sich die Ergebnisse der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie an.

4.1 GC/MS-Messungen: Strukturen der Alkyl-C-Komponenten

Die Tabellen 7, 8 und 9 geben einen Überblick über die Alkyl-C-Komponenten, die durch die nasschemischen Spaltungsschritte freigesetzt und mittels GC/MS identifiziert und quantifiziert werden konnten.

Aus der sauren Hydrolyse der Kohlenhydrate, der Ligninoxidation und der basischen Hydrolyse der Cutin- und Suberinester resultierte ein fast identisches Substanzspektrum (Tab. 7). Dieses umfasste gesättigte, ungesättigte, lineare, verzweigte, einfache und (poly-)hydroxylierte Alkansäuren und Alkandisäuren. Die Kettenlängen variierten allgemein von 9-32 C-Atome. Die 1-Alkanole und α,ω -Diole wiesen fast nur geradzahlige Kettenlängen mit 12-24 C-Atomen auf. Die Verbindungen stammten aus der Spaltung der Ester, die sich offensichtlich auch während der Ligninoxidation vollzog und vermutlich auf die oxidierende Wirkung des Natriumchlorits (und weiterer chlorhaltiger Spezies, die *in situ* im essigsäuren Medium entstehen; Chang und Allan, 1971) zurückzuführen ist. Auch andere, normalerweise zum Ligninabbau verwendete Reagenzien dienten zur Bestimmung veresterter aliphatischer Komponenten. So quantifizierten z.B. Goñi und Hedges (1990) die Cutinsäuren in Koniferennadeln und in Küstensedimenten nach Oxidation mit Kupferoxid.

Die ITMS-Spaltung setzte 1-Alkanole, Alkandiole und Alkantriole frei (Tab. 8). Bis auf zwei 1-Alkanole waren diese Verbindungen gesättigt, besaßen fast ausschließlich geradzahlige Strukturen mit 12-22 C-Atomen und neben end- auch mittelständige Hydroxylgruppen.

Die RuO_4 -Oxidation lieferte lineare ω -Hydroxyalkansäuren, Alkansäuren und Alkandisäuren (Tab. 9) mit Kettenlängen von 9-32 C-Atomen.

4.2 GC/MS-Messungen: Konzentrationen der Alkyl-C-Komponenten

In Tabelle 7, 8 und 9 sind neben den Strukturen der Alkyl-C-Komponenten auch ihre jeweiligen Konzentrationen angegeben (aus Gründen der Übersichtlichkeit nur als Mittelwert; bezüglich Standardfehler: s. Tab. A3-A6). Diese werden im Folgenden diskutiert. Da Hopanoide zum Alkyl-C nur einen sehr kleinen Beitrag leisten (s. Teil A), erfolgte hier keine Quantifizierung.

4.2.1 Konzentrationen der Alkyl-C-Verbindungen nach saurer Hydrolyse, Ligninoxidation und basischer Hydrolyse

Wegen des fast gleichen Substanzspektrums fasst Tab. 7 die Ergebnisse dieser Spaltschritte zusammen.

Die Gesamtgehalte an Alkyl-C-Komponenten nach saurer Hydrolyse betragen $7.989 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$, nach der Ligninoxidation $2.027 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ und waren am höchsten nach der basischen Hydrolyse mit $14.598 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$.

Die Alkansäuren stellten nach der sauren Hydrolyse 21%, nach der Ligninoxidation 14% und nach basischer Hydrolyse hingegen nur 2% der jeweiligen Gesamtkonzentration dar. Im sauren Hydrolysat waren die Konzentrationen der Verbindungen mit geradzahlgiger Kettenlänge deutlich größer als die der Homologen mit ungerader C-Zahl („even over odd predominance“). Letztere fehlten in den Fraktionen nach Ligninoxidation und basischer Hydrolyse ganz. Die Fettsäuren mit 12-32 C-Atomen stammen aus Cutin (Holloway, 1982), diejenigen mit mehr als 20 C-Atomen auch aus Suberin (Kolattukudy, 1980a). Diese Makromoleküle wurden also teilweise schon unter sauren Bedingungen hydrolysiert. *Iso*- und *anteiso*-verzweigte Säuren (i,ai) mit 15 und 17 C-Atomen sowie geradkettige mit weniger als 20 C-Atomen belegen mikrobielle Aktivität (Leo und Parker, 1967; Amblès et al., 1994). Eine ähnliche Produktverteilung wie im sauren Hydrolysat fanden Grasset und Amblès (1998b) nach Hydrolyse einer Huminfraction, die aus einem sauren Anmoor gewonnen wurde.

α - und β -Hydroxyalkansäuren (β -Hydroxyoctadecansäure eluierte zusammen mit Eicosansäure) wurden fast nur durch saure Hydrolyse freigesetzt. Sie trugen zusammen nur bis zu 4% zur entsprechenden Gesamtkonzentration bei. α -Hydroxyalkansäuren bilden Bestandteile pflanzlicher und tierischer Cerebroside (eine Gruppe der Glykolipide; Gurr und James, 1980), β -Hydroxyalkansäuren kommen z.B. in Lipopolysacchariden von Bakterien vor (Goossens et al., 1989). Auch könnten solche

Säuren durch mikrobielle Oxidation gesättigter Fettsäuren entstehen (Eglinton et al., 1968).

ω -Hydroxyalkansäuren machten nach der sauren und basischen Hydrolyse ein knappes Drittel, nach der Ligninoxidation sogar fast die Hälfte der jeweiligen Gesamtkonzentration aus. Komponenten mit geradzahigen Kettenlängen und 12-24 C-Atomen (inclusive C_{18:1}) identifizierten auch Matzke und Riederer (1991) als Cutin- und Suberinmonomere in Nadeln und Peridermgewebe diverser Baumarten. Die ω -Hydroxyhexadecansäure war die Hauptkomponente in den Extrakten nach saurer Hydrolyse und Ligninoxidation (14% bzw. 21% der jeweiligen Gesamtkonzentration). Ihr ungesättigtes Homologes zählt zu den selteneren Cutinmonomeren. Die ω -Hydroxynonansäure könnte durch eine Oxidation vorhandener ungesättigter Δ 9-Säuren gebildet werden (entweder analysenbedingt bei Ligninoxidation oder unter mikrobiellem Einfluss: Gillan und Jones, 1982; Naafs und van Bergen, 2002). Die Herkunft der ω -Heptadecansäure ist unklar.

Unter den Dihydroxyalkansäuren mit 15, 16 und 18 C-Atomen dominierte die 9,16-Dihydroxyhexadecansäure. Die 10,16- und 8,16-Isomeren waren in geringeren Mengen vertreten. Der Anteil dieses wichtigen Cutinbestandteils (Holloway, 1984) an der jeweiligen Gesamtkonzentration betrug nach der sauren Hydrolyse 8%, nach der Ligninoxidation 9% und nach der basischen Hydrolyse sogar 35%.

Die 9,10,18-Trihydroxyoctadecansäure kam in nennenswerten Mengen nur im basischen Hydrolysat vor (5% der Gesamtkonzentration). Sie entstand vermutlich aus der korrespondierenden 18-Hydroxy-9,10-epoxyoctadecansäure in Cutinen und Suberinen durch baseninduzierte Ringöffnung (Holloway, 1984). Diese These lässt sich belegen durch die Anwesenheit des entsprechenden Methoxyhydrins, einem Nebenprodukt dieser Spaltung (Tab. 7).

Alkandisäuren stellten nach der sauren Hydrolyse 26%, nach der Ligninoxidation 14% und nach der basischen Hydrolyse knapp 10% der jeweiligen Gesamtkonzentration dar. Die Homologen mit 16-24 C-Atomen stammen aus Cutin und Suberin (Matzke und Riederer, 1991). Das Auftreten der Nonandisäure ist vermutlich auf die Oxidation ungesättigter Fettsäuren (vgl. ω -Hydroxynonansäure) zurückzuführen.

Die 8- und 9-Hydroxyhexadecandisäuren als häufige Cutinkomponente trugen mit immerhin 7% zur Gesamtkonzentration im basischen Hydrolysat bei.

Die identifizierten 1-Alkanole mit 17-24 C-Atomen detektierten Riederer et al. (1993) in Cutin- und Suberindepolymerisaten von Waldbodenproben. Die Herkunft des

Dodecanols ist unklar. Der Anteil der Alkanole an der jeweiligen Gesamtkonzentration ist recht klein (max. 3% nach Ligninoxidation).

α,ω -Alkandiole mit 12, 14 und 16 C-Atomen gehören zur den Suberinkomponenten (Matzke und Riederer, 1991; Walton, 1990). Sie machten max. 5% von der jeweiligen Gesamtkonzentration aus.

Tab. 7: Konzentrationen identifizierter Alkyl-C-Komponenten nach saurer Hydrolyse, Ligninoxidation und basischer Hydrolyse

Alkyl-C-Komponente	saure Hydrolyse ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Ligninoxidation ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	basische Hydrolyse ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)
<i>Alkansäuren</i>			
C ₁₂	82,3	15,6	21,7
C ₁₄	190,8	19,1	52,4
C _{15(i)}	25,7	—	—
C _{15(ai)}	14,7	—	—
C ₁₅	10,8	—	—
MeC ₁₅	34,2	—	—
C ₁₆	159,4	23,4	39,2
C _{17(i)}	25,8	—	—
C _{17(ai)}	49,8	—	—
C ₁₈	105,2	—	—
C ₁₉	29,6	—	—
C ₂₁	42,0	—	—
C ₂₂	363,6	34,4	88,1
C ₂₃	27,2	—	—
C ₂₄	267,2	24,6	67,8
C ₂₅	10,1	—	—
C ₂₆	55,6	23,5	—
C ₂₈	48,3	38,6	—
C ₃₀	99,9	83,5	43,6
C ₃₂	56,4	26,8	—
gesamt	1.698,6	289,5	312,8
<i>α-Hydroxyalkansäuren</i>			
C ₁₆	15,2	—	—
C ₂₂	38,7	—	—
C ₂₃	27,9	—	—
C ₂₄	133,6	12,8	—
C ₂₅	29,3	—	—
C ₂₆	22,0	—	—
gesamt	266,7	12,8	—
<i>β-Hydroxyalkansäuren</i>			
C ₁₄	12,5	—	—
C ₁₆	8,6	—	—
gesamt	21,1	—	—

(Fortsetzung)	saure Hydrolyse	Ligninoxidation	basische Hydrolyse
<i>sonstige Hydroxyalkansäuren</i>			
C ₁₅₍₉₎	—	—	44,9
<i>ω-Hydroxyalkansäuren</i>			
C ₉	9,4	8,0	23,7
C ₁₂	178,0	48,3	210,6
C ₁₄	646,5	202,8	924,9
C _{16:1Δ9 (cis)}	29,5	—	—
C _{16:1Δ9 (trans)}	102,4	—	—
C ₁₆	1.094,3	432,4	1.956,0
C ₁₇	17,1	10,8	46,0
C _{18:1Δ9 (trans)}	47,0	—	—
C ₁₈	48,7	36,7	140,1
C ₂₀	125,9	112,8	551,8
C ₂₂	123,0	105,1	421,8
C ₂₄	26,0	15,8	42,7
gesamt	2.447,8	972,7	4.317,6
<i>Dihydroxyalkansäuren</i>			
C _{15(9,15)}	—	—	52,0
C _{16(8,16 + 9,16 + 10,16)}	627,7	189,2	5.069,5
C _{18(9,18 + 10,18)}	119,0	33,1	333,6
gesamt	746,7	222,3	5.455,1
<i>Trihydroxyalkansäuren</i>			
C _{18(9,10,18)}	26,8	15,1	696,8
Methoxyhydrin von C _{18(9,10,18)}	—	—	119,2
gesamt	26,8	15,1	816,0
<i>Alkandisäuren</i>			
C ₉	21,7	19,0	39,6
C ₁₆	433,6	65,3	289,7
C ₁₈	329,1	37,8	209,0
C ₂₀	825,9	115,9	619,3
C ₂₂	407,9	51,2	260,7
C ₂₄	54,0	—	—
gesamt	2.072,2	289,2	1.418,3
<i>Monohydroxyalkandisäuren</i>			
C ₁₆₍₈₊₉₎	124,5	25,1	1.022,6
<i>1-Alkanole</i>			
C ₁₂	10,2	—	—
C ₁₇	—	14,2	38,8
C ₁₈	12,6	16,4	62,3
C ₂₂	21,5	14,5	114,7
C ₂₄	20,3	5,9	—
gesamt	64,6	51,0	215,8

(Fortsetzung)	saure Hydrolyse	Ligninoxidation	basische Hydrolyse
<i>α-,ω-Alkandiole</i>	—	—	—
C ₁₂	139,7	52,0	467,8
C ₁₄	48,4	25,5	182,6
C ₁₆	22,5	11,4	48,1
gesamt	210,6	88,9	698,5
<i>nicht trennbare Verbindungen</i>			
C ₂₀ -Alkanol + C ₁₅₍₉₎ - Monohydroxyalkandisäure	39,7	22,5	172,6
C ₂₀ -Alkansäure + C ₁₈ - β -Hydroxyalkansäure	269,4	37,5	123,9
gesamt	309,1	60,0	296,5
Gesamtkonzentration ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	7.988,9	2.026,7	14.597,9

Alkyl-C-Komponenten: tiefgestellte Ziffern geben Kettenlängen an; i = *iso*-, ai = *anteiso*-, Me = Methyl-; Zahl der Doppelbindungen folgt nach Doppelpunkt; Δx = Doppelbindung vom C-Atom x zum nächsten C-Atom in Richtung Kettenende; Zahl in Klammern zeigt Position der Hydroxylgruppe in der Kette an, wobei „+“ auf das Auftreten nicht trennbarer Isomere hinweist; „sonstige Hydroxyalkansäuren“: Hydroxylgruppe ist mittelständig.

Sterole konnten nach keinem Analysenschritt detektiert werden. Dies weist darauf hin, dass sie nur in lösungsmittellöslicher Form vorlagen und nicht wie angenommen auch über Esterbindungen mit der Huminstoffmatrix assoziiert waren (Teil A, Abschnitt 4.5). Unter den hier angewandten Extraktionsbedingungen wurden Sterole zusammen mit den Lipiden offenbar quantitativ von der Bodenprobe abgetrennt.

4.2.2 Konzentrationen der Alkyl-C-Verbindungen nach ITMS-Spaltung

Gemäß Tab. 8 trugen die 1-Alkanole mit 73%, die α -, x -Alkandiole mit 17% und die α -, ω -Alkandiole und die Alkantriole mit je 5% zur Gesamtkonzentration ($608 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) bei. Stets dominierten Komponenten mit Kettenlängen von 16 C-Atomen. So stellte der Anteil des 1-Hexadecanols knapp ein Drittel des Gesamtgehaltes dar.

Aus Abb. 23 geht hervor, dass bei der ITMS-Spaltung Alkane, 1-Alkanole und Alkene als Reaktionsprodukte zu erwarten sind. Das Vorkommen der Alkandiole und Alkantriole neben den 1-Alkanolen weist auf einen Unterschuss an ITMS hin. Diese Tatsache ist insofern günstig, als dass von den identifizierten Verbindungen Rückschlüsse auf ihre Herkunft gezogen werden können.

Demnach stammten sämtliche „Alkohole“ aufgrund der Kettenlänge und des Substitutionsmusters offensichtlich von den gleichen Vorläufermolekülen ab wie die

Säuren, die durch die vorherigen Abbauschritte freigesetzt wurden. Als solche fungierten also im Wesentlichen Komponenten der Cutin- und Suberinpolymere, die untereinander über mindestens eine Ester- oder/und Etherbindung verknüpft waren. Sie können zusätzlich sowohl freie Carboxyl- und Hydroxyl- (mittel- und/oder endständig) als auch Epoxysubstituenten tragen. Je nachdem wie vollständig die erwähnten funktionellen Gruppen im Zuge der Reaktion mit ITMS/LiAlH₄ „umgewandelt“ werden, kommen für eine bestimmte Alkyl-C-Stoffklasse verschiedene Ausgangsmoleküle in Frage. Folgende Beispiele sollen dies verdeutlichen (dabei sind die Ausgangsmoleküle zur Vereinfachung in freier Form, z.B. „Hydroxycarbonsäure“ angegeben).

1-Alkanole können sich von Alkansäuren, ω - oder anderen Monohydroxy-, Di- und Trihydroxyalkansäuren ableiten. Durch die ITMS/LiAlH₄-Reaktion wurde nach Abb. 23b die Carboxyl- zur Hydroxylgruppe am C-Atom 1 umgesetzt; sämtliche freie oder veretherte Hydroxylgruppen in den genannten Hydroxysäuren wurden komplett durch Iodid substituiert und die C-I-Bindung durch LiAlH₄ zur C-H-Bindung reduziert (Abb. 23a,c).

1,16-Hexadecandiol entstand analog den 1-Alkanolen aus Hexadecandisäure, ω -Hydroxyhexadecansäure, aus 8-/9-Hydroxyhexadecandisäure oder 9,16-(8,16-,10,16)-Dihydroxyhexadecansäure (in allen Fällen erfolgte Umwandlung der Carboxylgruppen, und die Entfernung der mittel-, nicht aber der endständigen Hydroxylgruppen).

1,9- bzw. 1,10-Hexadecandiol waren die Produkte der 9,16- bzw. 10,16-Dihydroxyhexadecansäure nach Reaktion der Carboxylgruppe, Ersatz und Reduktion endständiger Hydroxylgruppen (C-Atom 16). Deren „Erhalt“ erklärte die Anwesenheit von 1,7,16- und 1,8,16-Hexadecantriol (die vom Ausgangsmaterial abweichende Bezifferung ergibt sich aus der IUPAC-Nomenklatur).

1,9- und 1,10-Octadecandiol bildet sich aus 9,18- und 10,18-Dihydroxyoctadecansäure (vgl. Analogie zu 1,9- und 1,10-Hexadecandiol). Auch 18-Hydroxy-9,10-epoxyoctadecansäure (ITMS kann das Epoxid am C-Atom 9 oder 10 öffnen) oder 9,10,18-Trihydroxyoctadecansäure kommen in Betracht. In den beiden Säuren wurden jeweils die endständige, im Falle der Trihydroxycarbonsäure noch eine mittelständige Hydroxylgruppe (an C-Atom 9 bzw. am C-Atom 10) durch die chemische Prozedur entfernt. Bleibt die betreffende Hydroxylgruppe jedoch erhalten, resultiert 1,9,10-Octadecantriol.

Für das Auftreten der identifizierten Alkyl-C-Komponenten nach der ITMS-Spaltung ist Folgendes denkbar: die Esterbindungen im Cutin- und Suberinpolymer konnten

anscheinend aus sterischen Gründen (durch die vorausgehenden Reaktionen) nicht vollständig hydrolysiert werden. Etherverbrückte Cutin- und Suberinbausteine hingegen lassen sich erst durch ITMS spalten. Als Vorstufen der Ether gelten Epoxide und Hydroperoxide, die aus (poly-)ungesättigten Fettsäuren der Eu- und Prokaryoten entstehen (Fulco, 1974; Zelles et al., 1997). Im ersten Fall kann dies auf enzymatischem Weg (z.B. im Rahmen der Biosynthese von C₁₈-Cutinmonomeren; Kolattukudy et al., 1973; Kolattukudy, 1980a), im zweiten Fall durch Aut- oder Photooxidation geschehen (Gunstone et al., 1986). Quervernetzungsreaktionen solcher Fettsäuren spielen eine Rolle bei der Genese mariner Huminsäuren (Harvey und Boran, 1985). Auch wenn die Konzentration der Fettsäuren in Böden eher gering ist, sind dort analoge Prozesse denkbar.

Zum Mechanismus der Etherbildung konnten Richnow et al. (1997) in Modellversuchen zeigen, dass PAKs an die Huminstoffmatrix über derartige Sauerstoffbrücken durch Enzymkatalyse gebunden werden.

Tab. 8: Konzentrationen identifizierter Alkyl-C-Komponenten nach ITMS-Spaltung

Alkyl-C-Komponente	ITMS-Spaltung ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)
<i>1-Alkanole</i>	
C ₁₂	9,6
C ₁₄	28,9
C ₁₅	4,1
C _{16:1} (cis)	27,1
C _{16:1} (trans)	22,2
C ₁₆	191,9
C _{18:1} (trans)	27,9
C ₁₈	70,1
C ₂₀	47,6
C ₂₂	16,5
gesamt	445,9
<i>α, ω-Alkandiole</i>	
C _{16(1,16)}	27,8
<i>α, x-Alkandiole</i>	
C _{16(1,9)}	57,8
C _{16(1,10)}	3,6
C _{18(1,9 + 1,10)}	39,7
gesamt	101,1
<i>Alkantriole</i>	
C _{16 (1,7,16+1,8,16)}	21,2
C _{18(1,9,10)}	12,0
gesamt	33,2
Gesamtkonzentration ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	607,9

Alkyl-C-Komponenten: Bezeichnung wie in Tab. 7. x = mittelständige Hydroxylgruppe

4.2.3 Konzentrationen der Alkyl-C-Verbindungen nach RuO₄-Oxidation

Nach RuO₄-Oxidation machten die Alkansäuren 20%, die Alkandisäuren 75% und die ω -Hydroxyalkansäuren 5% der Gesamtkonzentration ($483 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) aus (Tab. 9). Diese Säuren traten schon als Reaktionsprodukte der sauren Hydrolyse/Ligninoxidation/ basischen Hydrolyse auf. Deshalb könnten sie Bausteine von noch vorhandenen Cutin- und Suberinpolyestern darstellen, die aber aufgrund schwerer Hydrolysierbarkeit erst jetzt freigesetzt wurden (Abb. 24b). Die Alkandisäuren entstehen zusätzlich aus der Oxidation der ω -Hydroxyalkansäuren in Cutin und Suberin.

Auffällig war die hohe Konzentration der Nonandisäure, deren Anteil an der Gesamtkonzentration sich auf 39% belief. Diese Säure, die 9-Hydroxynonansäure und andere kurzkettige Dicarbonsäuren (C_{10} , C_{11}) resultierten vermutlich reaktionsbedingt aus der Spaltung der Doppelbindungen in Fettsäuren oder Estern (Abb. 24c). Diese sind pflanzlichen ($C_{16:1\Delta 9}$; Holloway, 1984) oder mikrobiellen Ursprungs (z.B. $C_{16:1\Delta 9}$, $C_{16:1\Delta 10}$, $C_{18:1\Delta 11}$; Erwin und Bloch, 1964; Fulco, 1974). Weiterhin ist die Spaltung des reaktiven Epoxids in 18-Hydroxy-9,10-epoxyoctadecansäure zu Nonandisäure und 9-Hydroxynonansäure durch RuO_4 denkbar.

Nach Gillan und Johns (1982) könnten alle hier detektierten Dicarbonsäuren aus gebundenen ungesättigten Lipiden ebenso durch oxidative Diagenese oder mikrobielle Oxidation entstehen. Allerdings müssten die Säuren dann stabilisiert oder geschützt vorgelegen haben, so dass sie erst im letzten und nicht in den vorhergehenden Spaltschritten freigesetzt wurden. Solche Mechanismen sind aber unbekannt.

Das Auftreten der Alkan- und Alkandisäuren ist möglicherweise auch auf die Spaltung aliphatisch-aromatischer Bindungen zurückzuführen. Nach McKinney et al. (1996) und Schouten et al. (1998) weist das Makromolekül Cutan (Abschnitt 1.2) solche Brücken auf. Gemäß Abb. 24a können ausgehend von einem bestimmten Alkyлароматен Alkansäuren mit verschiedenen langen Ketten erklärt werden, wie hier z.B. die homologe Reihe der Carbonsäuren von C_{24} - C_{32} . Aufgrund der Pyrolyseergebnisse von Bodenproben schrieben Hempfling und Schulten (1991) zwar den aliphatisch-aromatischen Bindungen große Bedeutung als „Rückgrat der humifizierten organischen Substanz“ zu; allerdings bilden sich Alkyлароматен vermutlich als Artefakte während der Pyrolyse aus aliphatischen Substanzen (Saiz-Jimenez, 1996). Über ihre Entstehung im Boden gemäß einer Friedel-Crafts-Alkylierung von Aromaten (vgl. Verknüpfung von Hopanoidstrukturen und Asphaltene, Teil A, Abschnitt 4.3) ist nichts bekannt.

Tab. 9: Konzentrationen identifizierter Alkyl-C-Komponenten nach RuO₄-Oxidation

Alkyl-C-Komponente	RuO ₄ -Oxidation ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)
<i>Alkansäuren</i>	
C ₁₄	5,3
C ₁₆	6,9
C ₁₈	10,0
C ₂₄	3,9
C ₂₅	4,1
C ₂₆	6,2
C ₂₇	4,8
C ₂₈	10,4
C ₂₉	10,0
C ₃₀	21,3
C ₃₁	6,0
C ₃₂	7,3
gesamt	96,2
<i>Alkandisäuren</i>	
C ₉	189,1
C ₁₀	93,6
C ₁₁	40,5
C ₁₂	19,6
C ₁₅	7,4
C ₁₆	11,7
gesamt	361,9
<i>ω-Hydroxyalkansäuren</i>	
C ₉	5,8
C ₁₂	1,6
C ₁₄	2,5
C ₁₆	6,6
C ₂₀	4,7
C ₂₂	3,9
gesamt	25,1
Gesamtkonzentration ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	483,2

Alkyl-C-Komponenten: Bezeichnung wie in Tab. 7.

4.2.4 Bedeutung der Ergebnisse

Als Fazit ist festzustellen, dass der nasschemisch erfassbare, unlösliche Alkyl-C im Wesentlichen aus leicht bis schwer hydrolysierbaren Estern bestand. Weitere strukturelle Merkmale bilden, wenn auch in geringerem Ausmaß, Ether und Doppelbindungen. Dagegen spielen aliphatisch-aromatische Brücken kaum eine Rolle (W. Michaelis, Universität Hamburg, pers. Mitteilung).

Diese Ergebnisse stützen die These des „cross-linking“, d.h. quervernetzte Cutin- und Suberinkomponenten sind wichtige Bestandteile des unlöslichen Alkyl-C (Kögel-Knabner, 1992). Allerdings liefern sie keinen endgültigen Beweis dafür. Es konnten keine neuen Informationen über den Aufbau des Makromoleküls Cutan gewonnen werden, das möglicherweise ebenfalls zum Alkyl-C beiträgt. Die auftretenden Ether- und Doppelbindungen entsprechen dem Modell von Villena et al. (1999), veresterte Carbonsäuren kommen dagegen im Modell von McKinney et al. (1996) vor.

Manche Moleküle könnten auch als „trapped molecules“ nicht durch chemische, sondern physikalische Wechselwirkung mit der Huminstoffmatrix assoziiert sein (vgl. auch Abschnitt 2.1.2). Allerdings lassen sich solche Verbindungen mit der hier angewandten Analytik nicht von gebundenen unterscheiden.

Somit können die Ergebnisse am ehesten mit jenen verglichen werden, die Grasset und Amblès (1998a, 1998b) bzw. Grasset et al. (2002) im Rahmen der Strukturuntersuchung der Huminfraction erhielten.

Tab. 10 fasst die mittels GC/MS bestimmten Konzentrationen der Alkyl-C-Komponenten und des entsprechenden Alkyl-C nach allen Analysenschritten zusammen (Berechnung s. Abschnitt 3.2.3.10). Dabei wird deutlich, dass die basische Hydrolyse mit mehr als 50%, die saure Hydrolyse mit ca. 30% und die Ligninoxidation mit knapp 10% zu den jeweiligen Gesamtgehalten beitrugen. Verhältnismäßig klein waren dagegen die Anteile nach ITMS-Spaltung und RuO₄-Oxidation (< 3%).

Tab. 10: Konzentrationen der Alkyl-C-Komponenten und des entsprechenden Alkyl-C nach allen Analysenschritten

Analysenschritt	Alkyl-C-Komponenten ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)
saure Hydrolyse	7.988,9	5.069,9
Ligninoxidation	2.026,7	1.281,8
basische Hydrolyse	14.597,9	8.498,5
ITMS-Spaltung	607,9	430,5
RuO ₄ -Oxidation	483,2	257,9
gesamt	25.704,6	15.538,6

Im nächsten Abschnitt werden diese Ergebnisse mit den Befunden der NMR-Spektroskopie verglichen.

4.3 ^{13}C -CP/MAS-NMR-Messungen: Konzentrationen des Alkyl-C

Abb. 26 zeigt für den Oh-Horizont die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der Gesamtprobe (a) und der Rückstände nach den einzelnen Analysenschritten (b)-(g). Tab. 11 gibt die daraus ermittelte Alkyl-C-Verteilung wieder. Der Alkyl-C-Gehalt in der Gesamtprobe betrug vor der Analyse $280 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$ (=28%).

Nach Lösungsmittelextraktion sank der Wert von 28% auf 23% im Rückstand. Der Extrakt enthielt 24% des gesamten Alkyl-C, aber nur 5% des C_{org} . (Abb. 26b). Die saure Hydrolyse führte zu einem Anstieg des Alkyl-C-Gehalts im Rückstand auf 29% (Abb. 26c). Der Anteil am Gesamt-Alkyl-C veränderte sich nur unwesentlich (76% vs. 70%), während der Wert des C_{org} von 95% auf 69% fiel. Dies ist auf die Entfernung der Kohlenhydrate zurückzuführen. Nach der Ligninoxidation konnte eine weitere Anreicherung des Alkyl-C im Rückstand auf 40% festgestellt werden (Abb. 26d). Allerdings setzte die Oxidation auch 41% des Alkyl-C und 49% des C_{org} frei. Durch die basische Hydrolyse kohlenstoffreicher aliphatischer Verbindungen wie Cutin und Suberin sank die Alkyl-C-Konzentration im Rückstand auf 30% (Abb. 26e), der Anteil am Gesamt-Alkyl-C von 29% auf 13% und der C_{org} -Wert von 20% auf 11%.

Entgegen den Befunden von Kögel-Knabner (1992) verblieb nach den genannten Analysenschritten noch genügend Material für weitere nasschemische Reaktionen und NMR-Messungen. Nach der ITMS-Spaltung und der RuO_4 -Oxidation nahm der Alkyl-C-Gehalt im Rückstand leicht zu bzw. blieb konstant bei 33% (Abb. 26f, 26g). Die Anteile des Alkyl-C am Gesamt-Alkyl-C und des C_{org} am gesamten C_{org} sanken in beiden Schritten in gleichem Maße auf 4% bzw. 3%. Dies kommt einer fast vollständigen Freisetzung des Kohlenstoffs nahe (96% bzw. 97%). Almendros et al. (1998) stellten nach mehrstufiger chemischer Degradation von Huminfractionen (Ester- und Etherspaltung) fest, dass im Durchschnitt ein vergleichbarer Wert an Alkyl-C (38%) in einem Netzwerk aus C-C-Bindungen festgelegt ist. Abb. 27 verdeutlicht nochmals die Abnahme des gesamten organischen und des Alkyl-Kohlenstoffs während der nasschemischen Abbauschritte.

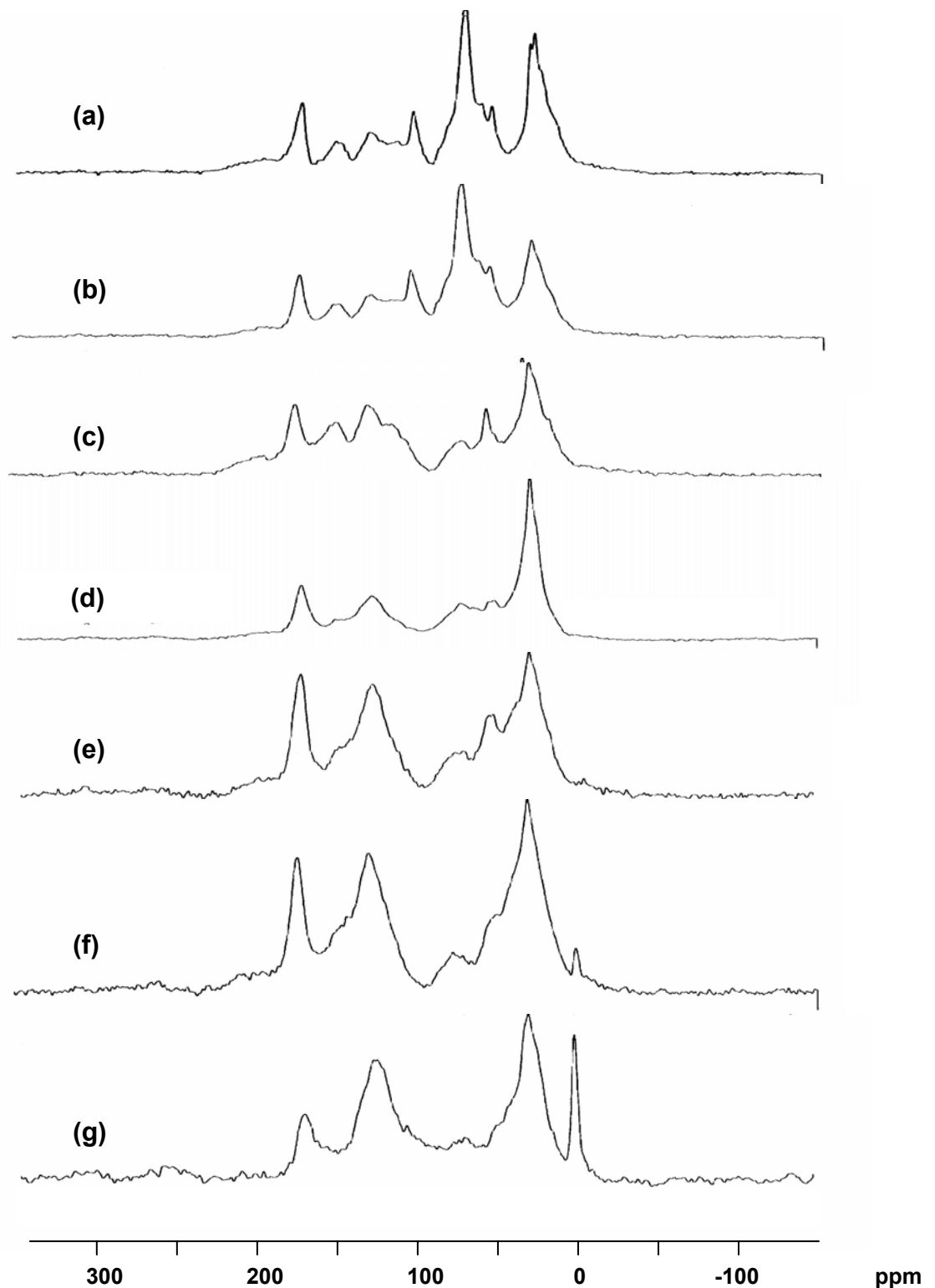


Abb. 26: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren des Oh-Horizonts: (a) Gesamtprobe, Rückstand nach (b) Lösungsmittelextraktion, (c) saurer Hydrolyse, (d) Ligninoxidation, (e) basischer Hydrolyse, (f) ITMS-Spaltung, (g) RuO_4 -Oxidation

Tab. 11: NMR-Ergebnisse für den Oh-Horizont: prozentuale Alkyl-C- und C_{org}-Gehalte in Gesamtprobe und in Rückständen nach einzelnen Analysenschritten

Analysenschritte	Alkyl-C		C _{org}
	%, bezogen auf: C _{org} , Rückstand	%, bezogen auf: Gesamt-Alkyl-C	%, bezogen auf: gesamter C _{org}
Gesamtprobe	28	100	100
nach LM-Extraktion	23	76	95
nach saurer Hydrolyse	29	70	69
nach Ligninoxidation	40	29	20
nach bas. Hydrolyse	30	13	11
nach ITMS-Spaltung	33	10	8
nach RuO ₄ -Oxidation	33	4	3
Gesamtabnahme (%)		96	97

LM = Lösungsmittel-

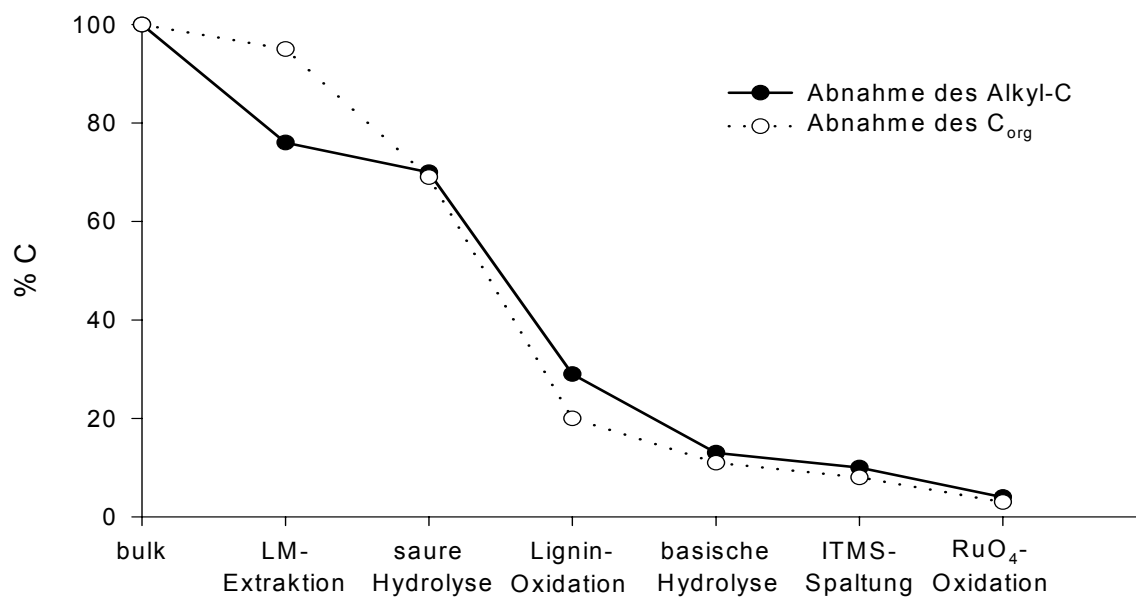


Abb. 27: Prozentuale Abnahme des Alkyl-C und des C_{org} während der Abbauschritte

Tab. 12 gibt die Konzentrationen des „NMR-Alkyl-C“ in der Gesamtprobe und in den Rückständen in $\text{mg g}^{-1} \text{C}_{\text{org,bulk}}$ wieder [Spalte (1)]. Den daraus berechneten Gehalten an freigesetztem Alkyl-C [Spalte (2); Differenzbildung der Werte aus Spalte (1): Schritt (a)-(b), (b)-(c) etc.] sind die Gehalte an Alkyl-C gegenübergestellt, die mittels GC/MS bestimmt wurden [Spalte (3); Tab. 10].

Tab. 12: NMR-Ergebnisse für den Oh-Horizont: Alkyl-C-Gehalte in Gesamtprobe und in Rückständen; Konzentrationen des freigesetzten Alkyl-C gemäß NMR- und GC/MS-Messungen

Analysenschritte	Alkyl-C: NMR		Alkyl-C: GC/MS	
	(1) Gehalt ($\text{mg g}^{-1} \text{C}_{\text{org,bulk}}$)	(2) pro AS freigesetzt ($\text{mg g}^{-1} \text{C}_{\text{org,bulk}}$)	(3) pro AS freigesetzt ($\text{mg g}^{-1} \text{C}_{\text{org,bulk}}$)	(4) identifizierbarer Anteil (%)
(a) Gesamtprobe	281	—	15,5	5,5
(b) LM-Extraktion	213	68	n.b.	n.b.
(c) saure Hydrolyse	196	17	5,1	31,9
(d) Ligninoxidation	80	116	1,3	1,1
(e) bas. Hydrolyse	34	46	8,5	18,5
(f) ITMS-Spaltung	27	7	0,4	5,7
(g) RuO_4 -Oxidation	9	18	0,3	1,7

AS=Analysenschritt; LM = Lösungsmittel-; n.b.=nicht bestimmt

Aus dem Verhältnis von „GC/MS-Alkyl-C“ zu „NMR-Alkyl-C“ lässt sich der Anteil des identifizierbaren Alkyl-C am Gesamt-Alkyl-C ableiten [Spalte (4); für Gesamtprobe (a): Wert der Spalte (3) zu Wert der Spalte (1); für Einzelschritte (b)-(g): Werte der Spalte (3) zu Werten der Spalte (2)]. Dieser Anteil lag für die saure Hydrolyse bei 32%, gefolgt von 19% für die basische Hydrolyse. Die Ausbeuten für die ITMS-Spaltung, die Lignin- und RuO_4 -Oxidation waren sehr gering; sie betragen nur 1,1-5,7%. Insgesamt konnten mit der angewandten Methodik nur 5,5% des Alkyl-C-Gesamtgehalts erklärt werden.

Dafür kommen folgende Ursachen in Frage:

- a) Während der Ligninoxidation wurde ein großer Teil des Alkyl-C zu CO₂ und/oder zu niedermolekularen, wasserlöslichen Verbindungen abgebaut. Diese Spaltprodukte ließen sich nicht mit GC/MS identifizieren und quantifizieren.
- b) Eventuell gelang die Isolierung der freigesetzten Säuren und Alkohole aus den Reaktionsmischungen (Bodenrückstand in Lösung) nach den jeweiligen Spaltschritten (Abb. 24) nur unvollständig. Die Wiederfindungen für die zugesetzten internen Standards waren allerdings mit 55-81% relativ hoch.
- c) Mit den gewählten GC/MS-Parametern konnten kurzkettige Alkyl-C-Komponenten nicht detektiert werden.

5 Versuchsansatz I: Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Anhand einer Referenzprobe (Oh-Horizont eines Podsols) wurde eine Methode zur Isolierung des unlöslichen Alkyl-C aus Böden entwickelt. Diese umfasste die Abtrennung bekannter Stoffklassen (Lipide, Kohlenhydrate, Lignin, Cutine und Suberine) und Abbaureaktionen aus der Hopanoidanalytik (Spaltung mit ITMS, Oxidation mit RuO₄). Mittels GC/MS wurde ein breites Substanzspektrum an Carbonsäuren und Alkoholen mit Kettenlängen von 9-32 C-Atomen identifiziert, die vielfältige Strukturen aufwiesen (lineare, verzweigte, gesättigte, ungesättigte und substituierte C-Ketten). Diese Verbindungen wurden aus leicht bis schwer hydrolysierbaren Estern (eher pflanzlichen, weniger mikrobiellen Ursprungs) freigesetzt, die auch Doppel- und wahrscheinlich Etherbindungen aufwiesen.

Die Gesamtkonzentration der Alkyl-C-Komponenten betrug 25,7 mg g⁻¹ C_{org}. ¹³C-NMR-spektroskopische Messungen ergaben, dass durch den chemischen Abbau des Probenmaterials der Alkyl-C-Gehalt um 96% abnahm, wobei die Ligninoxidation alleine 41% des Alkyl-C freisetzte. Jedoch ließen sich von der Alkyl-C-Gesamtkonzentration nur knapp 6% (15,5 mg g⁻¹ C_{org}) durch GC/MS-Messungen identifizieren. Wegen der geringen Ausbeuten lag es nahe, die angewandte Methode zur Erfassung des Alkyl-C zu verbessern.

6 Versuchsansatz II: Material und Methoden

6.1 Konzept: Bodenauswahl und nasschemische Analysemethoden

Die Ergebnisse des vorhergehenden Abschnitts verdeutlichen, dass im Zuge der Ligninoxidation ein großer Teil des Alkyl-C zu nicht fassbaren Abbauprodukten umgesetzt wurde. Es erschien daher zweckmäßig, diesen Schritt aus dem Analysenschema auszuklammern. Somit ergab sich eine Reaktionsfolge, die in ähnlicher Form in der Hopanoidanalytik angewandt wurde.

Ziel war es, möglichst viele unlösliche Alkyl-C-Komponenten im Bodenprofil zu identifizieren und zu quantifizieren. Insbesondere galt das Interesse den Verbindungen, die sich während der Streuzersetzung und Humifizierung, d.h. mit zunehmender Bodentiefe anreichern. Dabei wurden zwei Böden verschiedener Genese untersucht. Im Folgenden werden diese Böden, das veränderte Analysenschema und der experimentelle Teil vorgestellt.

6.1.1 Untersuchte Böden

Neben dem in Teil A, Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Podsol wurde zur Analyse eine Tangelrendzina mit der Horizontabfolge L/Of/Oh/Ohca ausgewählt (Abschnitt 6.2.1, Tab. 13). Auch hier steigt der Alkyl-C-Gehalt mit zunehmender Tiefe an (Zech et al., 1990). Es sollte geprüft werden, ob und wie sich die Strukturen und Konzentrationen unlöslicher Alkyl-C-Komponenten in beiden Böden unterscheiden.

6.1.2 Nasschemische und spektroskopische Analysemethoden

Im Vergleich zum Versuchsansatz I (VA I) ergaben sich im Analysenschema folgende Abweichungen (vgl. Hopanoidanalytik, Teil A, Abschnitt 3.1.2.2, Abb. 9):

Eine „erschöpfende“ Extraktion (48 h) sollte die Abtrennung des löslichen Alkyl-C sicherstellen, der womöglich nach der üblichen Lösungsmittelbehandlung (24 h) noch im Bodenrückstand verblieb.

Das Hauptziel war es, höhere Ausbeuten an unlöslichen Alkyl-C-Komponenten als in VA I zu erhalten. Deshalb wurde zu deren effektiveren Freisetzung aus den Bodenproben z.B. die Reaktionszeit der basischen Esterhydrolyse verlängert. Bei der RuO_4 -Oxidation bezog sich die Menge des „Kooxidans“ NaIO_4 (s. Teil A, Abschnitt 3.2.4.4) auf den C_{org} -Gehalt im Ausgangsmaterial (= Bodenrückstand des letzten Analysenschrittes). Nach den jeweiligen Analysenschritten galt es, die chemisch-analytische Prozedur bis zur Quantifizierung zu optimieren (Abschnitt 4.3). Dies

betraf die Abtrennung der Alkyl-C-haltigen Extrakte (wässrig, wässrig-organisch) vom entsprechenden Bodenrückstand, die Überführung der Zielverbindungen in organisches Lösungsmittel und die GC/MS-Parameter. Aus zeitlichen Gründen beschränkten sich die NMR-Messungen nur auf die Bestimmung des Alkyl-C in den Lipidextrakten aller Bodenhorizonte.

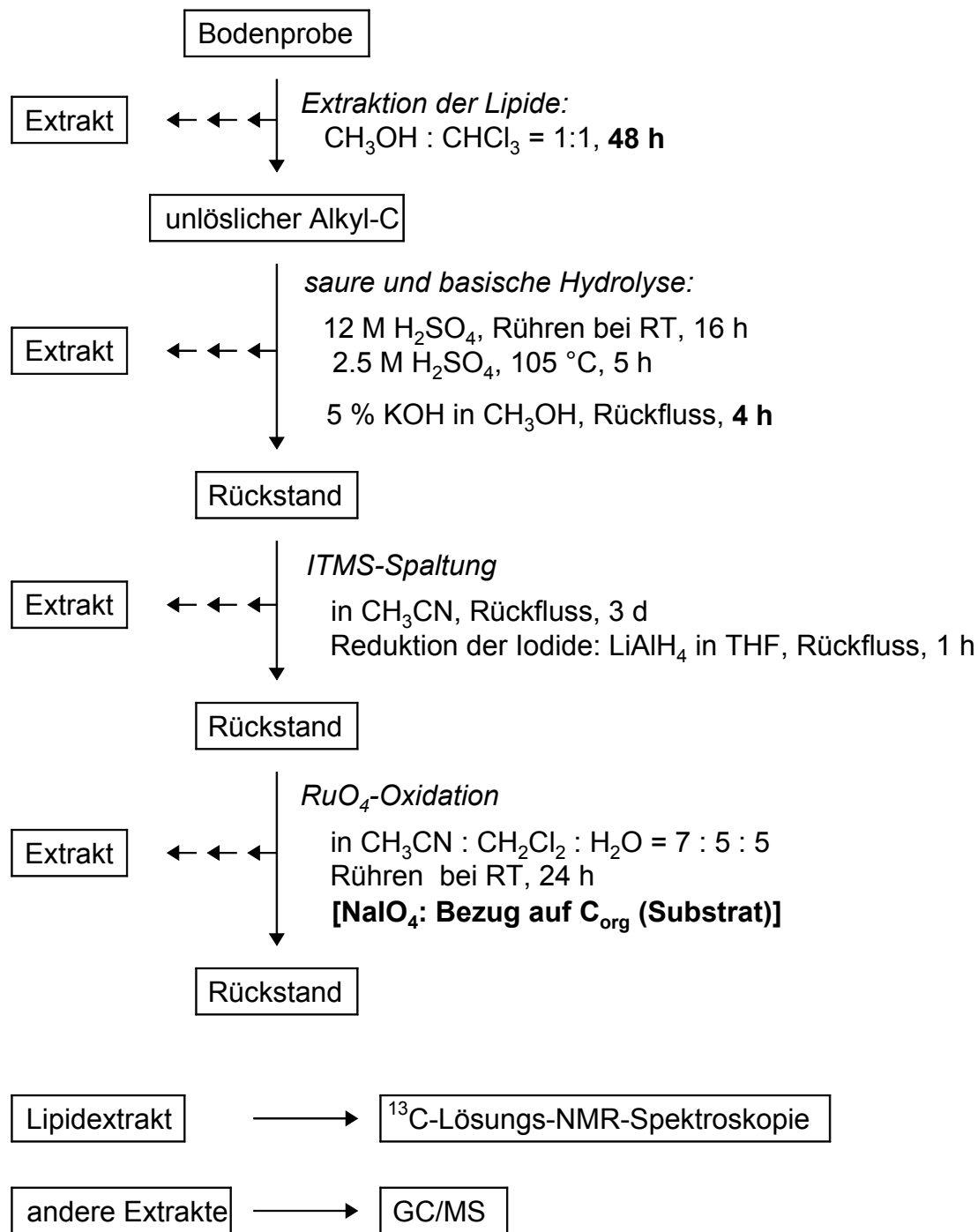


Abb. 28: Modifiziertes Analysenschema zur Isolierung des unlöslichen Alkyl-C aus Böden durch sequentiellen chemischen Abbau

6.2 Experimentelles

6.2.1 Bodenproben

Zu den Eigenschaften des Podsol s. Teil A, Abschnitt 3.2.1 und Tab. 1.

Weitere Bodenproben wurden den Horizonten einer Tangelrendzina (Lithic Borofolist; Soil Survey Staff, 1975) entnommen, die sich aus Dolomit (Standort: bayerische Alpen, Höhe ca. 960-1000 m über NN) entwickelte. Die Vegetation bestand hauptsächlich aus Latsche (*Pinus mugo* Turra) und Fichte (*Picea abies* L.). Die Proben wurden luftgetrocknet, gesiebt (2 mm) und gemahlen. Einige Eigenschaften der Tangelrendzina-Horizonte zeigt Tab. 13.

Tab. 13: Eigenschaften der Tangelrendzina-Horizonte

Horizont	Tiefe (cm)	C _{org} (g kg ⁻¹)	Carbonat (g kg ⁻¹)	N _{tot} (g kg ⁻¹)	C:N	Alkyl-C aus ¹³ C-NMR* (mind. %)
L	20-18	489	-	8	61,1	19
Of	18-14	469	-	20	23,5	19
Oh	14-0	466	-	17	27,4	20
Ohca	0-5	366	54,9	15	24,4	24

*nach Zech et al., 1990

6.2.2 Chemikalien, Materialien, sonstige Bemerkungen

s. Teil A, Abschnitt 3.2.2-3.2.3 und Teil B, Abschnitt 3.2.2

Die Standards wurden in genau definierter Menge zum jeweiligen Bodenrückstand vor den Analysenschritten zugegeben; die Mengen sind aber nachfolgend nur als Größenordnungen angegeben.

6.2.3 Nasschemische Methoden

6.2.3.1 Abtrennung des löslichen Alkyl-C

Zur Gesamtanalyse wurden von den Podsol- und Tangelrendzina-Horizonten L, Of, Oh ca. 5 g, vom Tangelrendzina-Horizont Ohca ca. 7,5 g bzw. von den Podsol-Horizonten Aeh, Ahe, Bh ca. 30 g eingesetzt. Die Extraktion der Lipide erfolgte 48 h lang mit einer Mischung aus Methanol und Chloroform (1:1, v:v; 100 ml) in einer Soxhlet-Apparatur. Die Extrakte wurden im Vakuum zur Trockne eingedampft und gewogen, aber nicht mit GC/MS untersucht.

Die Bodenrückstände wurden mindestens 12 h an der Luft und anschließend 4 h im Vakuum getrocknet.

6.2.3.2 Saure und basische Hydrolyse (Kögel-Knabner, 1992; Holloway, 1984)

Nach der Lösungsmittlextraktion wurde jeder Bodenrückstand mit dem internen Standard Eicosan (Podsol-Horizonte L, Of, Oh: ca. 8000 µg; Aeh, Ahe: ca. 1000 µg; Bh: ca. 2000 µg; Tangelrendzina-Horizonte L, Of: ca. 8000 µg; Oh: 4000 µg; Ohca: ca. 1000 µg) versetzt und in 12 M H₂SO₄ (Podsol-Horizonte L, Of, Oh und alle Tangelrendzina-Horizonte: 50 ml; Podsol-Horizonte Aeh, Ahe, Bh: 40 ml) 16 h bei RT gerührt. Durch Wasserzugabe (190 bzw. 152 ml) wurde die Säure auf 2.5 M verdünnt. Die Suspension wurde 5 h bei Rückfluss hydrolysiert, zentrifugiert (ca. 7 min bei 3500 rpm) und der Überstand abdekantiert. Der Bodenrückstand wurde mit Wasser (ca. 40 ml) aufgeschlämmt und wieder zentrifugiert. Es folgte viermalige Wiederholung des Waschschrilles. Der resultierende, gesammelte Überstand wurde mit Chloroform extrahiert (3x20 ml, 1x10 ml). Die vereinigten Extrakte wurden zunächst aufbewahrt (s.u.).

Der Bodenrückstand wurde in Wasser (ca. 100 ml) suspendiert und nach Einstellung von pH 7 in der Lösung gefriergetrocknet. Anschließend erfolgte die basische Hydrolyse 4 h lang unter Rückfluss in methanolischer Kaliumhydroxidlösung (1 M KOH; 70 ml). Die Reaktionsmischung wurde dann in Chloroform (70 ml) 30 min gerührt und über eine Glasfritte (P 3) filtriert. Der Bodenrückstand wurde mit Chloroform mehrmals nachgewaschen (2x20 ml, 1x10 ml). Das Eluat wurde zunächst im Vakuum eingeeengt und nach Zugabe von Wasser (50 ml) auf pH 1 angesäuert. Es schloss sich die Extraktion mit Chloroform (1x30 ml, 2x20 ml, 1x10 ml) und die Filtration der organischen Phasen über Na₂SO₄ an. Diese wurden vereinigt, zum Chloroformextrakt des wässrig-sauren Zentrifugationsüberstandes gegeben und die gesamte organische Fraktion im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Bodenrückstand wurde 2 h im Vakuum getrocknet, in Wasser (ca. 60 ml) suspendiert, auf pH 7 gebracht und gefriergetrocknet.

6.2.3.3 Spaltung mit Iodtrimethylsilan (ITMS; Olah und Narang, 1982; Organikum, 1996)

Nach der Hydrolyse wurde jeder Bodenrückstand mit dem internen Standard Cholestan versetzt (Podsol-Horizonte L, Of, Oh, Bh: ca. 800 µg; Aeh, Ahe: ca. 400 µg; Tangelrendzina-Horizonte L: ca. 1100 µg; Of: 200 µg; Oh, Ohca: ca. 100 µg), nach Zugabe von Natriumiodid (NaI; 50 mmol; 7,5 g) und Trimethylchlorsilan (CITMS; 50 mmol; 6,3 ml) in trockenem Acetonitril (70 ml) 60-72 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zur Reduktion von Iod in

Natriumsulfitlösung (0,4 M Na₂SO₃; je 50 ml) 20 min gerührt und dann 10 min bei 3500 rpm zentrifugiert. Nach Abdekantieren des wässrig-organischen Überstandes wurde der Bodenrückstand in Wasser (ca. 50 ml) aufgeschlämmt und wieder zentrifugiert. Es folgte noch zweimalige Wiederholung des Waschschruttes. Der gesammelte Überstand bildete eine zweiphasige Mischung. Beide Phasen wurden gegeneinander geschüttelt, dann wurde die organische Phase abgetrennt, und die verbleibende wässrige Phase mit Chloroform (1x20 ml, 1x10 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ filtriert, vereinigt und zunächst aufbewahrt. Der gefriergetrocknete Bodenrückstand wurde 1 h in einem Gemisch aus Chloroform und Methanol (3:4, v:v; 70 ml) gerührt, über eine Glasfritte (P 3) filtriert und mit Chloroform (2x20 ml) gespült.

Das Eluat wurde mit dem Chloroformextrakt des wässrig-organischen Zentrifugationsüberstandes vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Die Reduktion iodorganischer Verbindungen wurde wie in Teil A, Abschnitt 3.2.4.3 beschrieben durchgeführt.

Der Bodenrückstand wurde 12 h an der Luft und 2 h im Vakuum getrocknet.

6.2.3.4 Oxidation mit Rutheniumtetroxid (RuO₄; Richnow et al., 1992)

Nach der ITMS-Spaltung wurde jeder Bodenrückstand zunächst mit dem internen Standard Docosan (Podsol-Horizonte L, Of, Oh, Bh: ca. 170 µg; Aeh, Ahe: ca. 220 µg; alle Tangelrendzina-Horizonte: ca. 200 µg) und dann mit soviel Natriumperiodat (NaIO₄) versetzt, dass dessen Verhältnis zum C_{org}-Gehalt in der Probe nach der ITMS-Spaltung ca. 16 (w:w) betrug. Anschließend wurden ein Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril, Wasser und Dichlormethan (42:30:30, v:v:v; 102 ml) und eine Spatelspitze Ruthenium(III)chlorid-Hydrat (RuCl₃·nH₂O) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei RT gerührt, nach Zusatz von Chloroform (40 ml) weitere 15 min gerührt und über GF 8-Filter filtriert. Der Bodenrückstand wurde mit Chloroform (40 ml) nachgewaschen.

Aus der Vereinigung von Filtrat und Waschlösung resultierte eine zweiphasige Mischung, welche Natriumiodat (im Zuge der Reaktion entstanden aus Natriumperiodat) enthielt. Es wurde so lange festes Natriumsulfit (Na₂SO₃) zugesetzt, bis die Reduktion zum Iodid abgeschlossen war. Nach Ansäuern der Lösung auf pH 1 wurden beide Phasen gegeneinander geschüttelt; die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase anschließend mit Chloroform (1x20 ml, 1x10 ml)

gewaschen; die organischen Extrakte wurden über Na_2SO_4 filtriert, vereinigt und im Vakuum zur Trockne eingedampft.

Der Bodenrückstand wurde mindestens 24 h an der Luft getrocknet.

6.2.3.5 Methylierung der Carboxylgruppen mit Bortrifluorid in Methanol ($\text{BF}_3/\text{CH}_3\text{OH}$)

Die Methylierung wurde durchgeführt wie in Teil A, Abschnitt 3.2.4.5 beschrieben.

6.2.3.6 Trimethylsilylierung der Hydroxylgruppen mit N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamid (MSTFA)

Die trockenen Extrakte wurden in Chloroform (2-12 ml, je nach Farbintensität der Extrakte) gelöst und mit den Wiederfindungsstandards Tetracosan (alle Schritte außer ITMS-Spaltung) und 3-Oxocholest-4-en (ITMS-Spaltung) versetzt (Massenverhältnis Wiederfindungsstandard zu internem Standard in einzelnen Analysenschritten = ca. 1 : 2).

Von der Mischung wurde ein Aliquot (ca. 70-150 μl) entnommen und mit MSTFA (150 μl) und zur besseren Lösung oder weiteren Verdünnung mit Chloroform (100 μl) versetzt, ins Messvial umgefüllt, mit N_2 begast und länger als 36 h bei RT stehengelassen.

6.2.3.7 Identifizierung und Quantifizierung der Alkyl-C-Komponenten

Die GC/MS-Messungen erfolgten an dem in Teil A, Abschnitt 3.2.4.9. beschriebenen Gerät und am HP 6890 Series Gaschromatographen (HP-5 fused silica Säule; Länge 25 m; Innendurchmesser 0,25 mm; Filmdicke 0,25 μm), mit splitloser Injektion (Injektortemperatur: 250°C, Injektionsvolumen: 2 μl), Helium als Trägergas (constant pressure mode: 84 kPa). Die GC-Einheit war gekoppelt mit einem HP 6890 Series Mass Selective Detector (Ionisierung: EI, 70 eV; Detektortemperatur: 320°C) im full scan mode ($m/z = 50-650$). Der sog. „sovent-delay“ wurde von 10 min auf 5 min herabgesetzt, um auch kurz-kettige Alkyl-C-Komponenten zu detektieren. Weitere Angaben zum Temperaturprogramm, zur Identifizierung, Quantifizierung und Ermittlung der Responsefaktoren s. Teil B, Abschnitt 3.2.3.9

Mittels der Wiederfindungsstandards konnten die Substanzverluste der Aufarbeitung bestimmt werden. Die Wiederfindungen betragen 45-98 %.

Lösungs-NMR-Spektren wurden mit dem Bruker DRX 500 NMR-Spektrometer aufgenommen (Lösungsmittel: CDCl_3)

6.2.3.8 Berechnung des Alkyl-C aus den Alkyl-C-Komponenten

Die Berechnung des Alkyl-C erfolgte wie in Teil B, Abschnitt 3.2.3.10 beschrieben.

6.2.5.9 Quantifizierung nicht trennbarer Verbindungen

Die Quantifizierung erfolgte wie in Teil B, Abschnitt 3.2.3.11 beschrieben.

6.2.5.10 Statistik

Mit dem Probenmaterial der Podsol-Horizonte wurden vier, mit dem Probenmaterial der Tangelrendzina-Horizonte drei Gesamtansätze (analytische Parallelen) durchgeführt (vier GC/MS-Messreihen für Podsol: L₁-Bh₁;...L₄-Bh₄; zwei Messreihen für Tangelrendzina: L₁-Ohca₁, L₂, Of₂; Oh₂, Ohca₂, L₃-Ohca₃). Daraus ließen sich die Konzentrationen der Alkyl-C-Komponenten als Mittelwerte mit Standardfehlern berechnen. Allerdings schränkten experimentelle Schwierigkeiten die Datenmenge ein (Verlust von Probenmaterial während Reaktion oder Aufarbeitung; z.T. große Schwankungen der Messwerte innerhalb des gleichen Analysenschrittes von verschiedenen Parallelen). Für die Podsol-Horizonte L-Aeh und Bh konnten zur Quantifizierung aus der ITMS-Spaltung nur drei, für den Ahe-Horizont und den Tangelrendzina-Horizont Of jeweils nur zwei Datensätze verwendet werden. Für die Podsol-Horizonte L-Bh existierten nach der RuO₄-Oxidation ebenfalls nur drei Datensätze.

Aufgrund der z.T. voneinander abweichenden Messwerte wurden sog. „Ausreißertests“ durchgeführt (David-Hartley-Pearson-Test, Grubbs-Test: Hartung et al., 1989). Diese verliefen stets positiv, so dass alle Werte aus den zur Verfügung stehenden Datensätzen zur Quantifizierung herangezogen werden konnten. Die Gesamtkonzentrationen der Alkyl-C-Komponenten bzw. des Alkyl-C ließen sich berechnen, indem die Konzentrationen aus allen Teilschritten einer Gesamtanalyse addiert wurden. Aufgrund des oben Gesagten war dies nur für jeweils eine „vollständige“ Podsol- und Tangelrendzina-Gesamtanalyse möglich (L₁-Bh₁ bzw. L₂, Of₂; Oh₂, Ohca₂).

7 Versuchsansatz II: Ergebnisse und Diskussion

Zunächst werden die Strukturen und Konzentrationen der detektierten Alkyl-C-Komponenten für den Oh-Horizont des Podsols vorgestellt. Es folgt die Diskussion entsprechender Ergebnisse für die anderen untersuchten Podsol- und

Tangelrendzina-Horizonte. Danach wird das Verhalten einiger ausgewählter Alkyl-C-Komponenten während der Streuzersetzung und Humifizierung beschrieben; der letzte Abschnitt vergleicht die Konzentrationen des gesamten, des extrahierbaren und des aufklärbaren unlöslichen Alkyl-C in beiden Profilen.

Wie in Abschnitt 6.1.2 erwähnt, wurden in Versuchsansatz II (VA II) mittels NMR nur die Gehalte an lösungsmittellöslichem Alkyl-C bestimmt. Durch die verlängerte Extraktionsdauer (von 24 h in VA I auf jetzt 48 h) stieg dessen Anteil am gesamten Alkyl-C von 24% in VA I auf 27% in VA II. Ziegler (1989) erhielt einen ähnlichen Wert für die Fraktion des „unbound lipid carbon“ im Oh-Horizont eines anderen Podsoles (Typic Dystrochrept). Der C_{org} -Gehalt des extrahierbaren Alkyl-C betrug in VA I 73%, in VA II dagegen nur noch 66%. Dies ließ auf einen größeren Anteil polarer, sauerstoffhaltige Lipide schließen.

7.1 Oh-Horizont des Podsoles: Strukturen der unlöslichen Alkyl-C-Komponenten

Tab. 14, 15 und 16 informieren über die Strukturen der Alkyl-C-Komponenten, die aus dem Oh-Horizont des Podsoles durch die Spaltreaktionen gemäß dem modifizierten Analysenschema (Abb. 28) freigesetzt wurden. Nach der Hydrolyse waren im Vergleich zur sauren Hydrolyse/Ligninoxidation/basischen Hydrolyse in VA I kaum Abweichungen im Substanzspektrum erkennbar. Im Gegensatz zu VA I konnten in VA II nach ITMS-Spaltung bzw. RuO_4 -Oxidation weitere Verbindungen identifiziert werden. Als Beispiele seien α,ω -Alkandiole mit Kettenlängen von 8-22 C-Atomen, 1,9,10,18-Octadecantetrol bzw. kurzkettige Carbonsäuren mit 7-16 C-Atomen, im Fall der Alkan- und Alkandisäuren auch langkettige Homologe mit 17-26 C-Atomen genannt.

7.2 Oh-Horizont des Podsoles: Konzentrationen der unlöslichen Alkyl-C-Komponenten

Tab. 14, 15 und 16 zeigen auch die Konzentrationen der Alkyl-C-Komponenten (wie in Abschnitt 4.2 aus Gründen der Übersichtlichkeit nur als Mittelwerte; bezüglich Standardfehler s. Tab. A6-A11). In den Tabellen sind zum direkten Vergleich einige Daten des Versuchsansatzes I (VA I) aus Tab. 7, 8 und 9 (Abschnitt 4.2) in Klammern angegeben. Sie bilden die Gesamtkonzentrationen der einzelnen bzw. aller Stoffklassen (z.B. Alkansäuren, Alkandisäuren, 1-Alkanole etc.) nach den jeweiligen Analysenschritten. In Tab. 14 wird die saure/basische Hydrolyse des VA II

mit der sauren Hydrolyse/Ligninoxidation/basischen Hydrolyse des VA I gegenübergestellt.

Da die Herkunft der Alkyl-C-Komponenten bereits in Abschnitt 4.2 abgehandelt wurde, beschränkt sich die Diskussion nur auf neu detektierte Verbindungen.

7.2.1 Konzentrationen der Alkyl-C-Komponenten nach Hydrolyse

Bei Betrachtung der Gesamtkonzentration aller Alkyl-C-Komponenten in Tab. 14 wird ersichtlich, dass diese mit $40.858 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ um das 1,7-fache höher lag als in VA I ($25.705 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$). Dabei traten in beiden Versuchsansätzen ähnliche Gehalte an Alkansäuren auf (VA II: 7%, VA I: 10% Anteil an Gesamtkonzentration).

Die Werte für die α -, β - und sonstige Hydroxyalkansäuren waren 1,5-3 mal größer als in VA I. Jedoch trugen die Säuren nur in geringem Maße zum Gesamtgehalt bei (stets $< 1\%$).

Dagegen machten die ω - und die Dihydroxyalkansäuren jeweils ca. 1/3 aus. Sie kamen in fast doppelter Konzentration im Vergleich zu VA I vor. Die Hauptkomponente 9,16-(10,16-, 8,16)Dihydroxyhexadecansäure stellte 31% des Gesamtgehalts dar.

9,10,18-Trihydroxyoctadecansäure konnte nur in VA I detektiert werden. Eventuell wurde diese Verbindung in VA II nicht durch die Hydrolyse, sondern erst durch die ITMS-Spaltung in Form eines Alkohols freigesetzt (Abschnitt 7.2.2). Jedoch trat ihr mögliches Vorläufermolekül 18-Hydroxy-9,10-epoxyoctadecansäure auf (diese Säure eluierte gleichzeitig mit Eicosandisäure). Das Epoxid wurde offensichtlich während der Hydrolyse in VA II aus sterischen Gründen nicht geöffnet. Diese „Schutzwirkung“ wurde in VA I vermutlich durch die drastischen Reaktionsbedingungen der Ligninoxidation aufgehoben: die Spaltung konnte durch die sich anschließende basische Hydrolyse ungehindert erfolgen.

Der Gehalt an Alkandisäuren, entsprechend 7% der Gesamtkonzentration, war im Vergleich zu VA I (15%) als einzige Ausnahme geringer. Dies lässt sich damit erklären, dass dieser Wert die Konzentration der Eicosandisäure wegen Peaküberlagerung im GC (vgl. oben) nicht enthält.

Die Werte für die Monohydroxyalkandisäuren, 1-Alkanole und α -, ω -Alkandiole lagen um die Faktoren 1,4-2,1 höher als in VA I. Ihr jeweiliger Beitrag zur Gesamtkonzentration fiel aber wie in VA I eher gering aus (max. 6%).

Tab. 14: Konzentrationen identifizierter Alkyl-C-Komponenten nach saurer und basischer Hydrolyse

Alkyl-C-Komponente	Hydrolyse ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)
<i>Alkansäuren</i>	
C ₁₂	137,1
C ₁₄	328,1
C _{15(i)}	28,0
C _{15(ai)}	5,9
C ₁₅	11,2
C ₁₆	296,5
C _{17(i)}	19,2
C ₁₇	9,4
C ₁₈	113,8
C ₁₉	42,9
C ₂₀	640,8
C ₂₂	510,2
C ₂₃	26,0
C ₂₄	310,7
C ₂₆	34,9
C ₂₈	59,7
C ₃₀	118,4
gesamt	2.692,7
(gesamt aus VA I)	2.462,3)
<i>α-Hydroxyalkansäuren</i>	
C ₁₆	4,9
C ₂₂	60,5
C ₂₃	38,9
C ₂₄	257,2
C ₂₅	50,0
gesamt	411,5
(gesamt aus VA I)	279,5)
<i>β-Hydroxyalkansäuren</i>	
C ₁₂	4,2
C ₁₄	32,0
C ₁₆	29,2
gesamt	65,4
(gesamt aus VA I)	21,1)
<i>sonstige Hydroxyalkansäuren</i>	
C ₁₅₍₉₎	146,9
(aus VA I)	44,9)
<i>ω-Hydroxyalkansäuren</i>	
C ₈	18,4
C ₉	140,2

(Fortsetzung)	Hydrolyse
C ₁₂	775,9
C ₁₄	2.918,2
C ₁₅	17,8
C _{16:1Δ9 (cis)}	192,1
C _{16:1Δ9 (trans)}	694,9
C ₁₆	5.872,2
C ₁₇	100,7
C _{18:1Δ9 (cis)}	353,5
C _{18:1Δ9 (trans)}	61,0
C ₁₈	341,3
C ₂₀	1811,6
C ₂₂	1447,9
C ₂₄	162,4
gesamt	14.908,2
(gesamt aus VA I)	7.738,1)
<i>Dihydroxyalkansäuren</i>	
C _{15(9,15)}	137,8
C _{16(8,16 + 9,16 + 10,16)}	12.521,0
C _{18(9,18 + 10,18)}	954,4
gesamt	13.613,2
(gesamt aus VA I)	6.424,1)
<i>Alkandisäuren</i>	
C ₈	2,6
C ₉	146,5
C ₁₆	972,6
C _{18:1Δ9}	88,1
C ₁₈	732,6
C ₂₂	933,4
C ₂₄	57,8
gesamt	2.933,5
(gesamt aus VA I)	3.779,7)
<i>Monohydroxyalkandisäuren</i>	
C ₁₆₍₈₊₉₎	2.430,2
(aus VA I)	1.172,2)
<i>1-Alkanole</i>	
C ₁₂	33,4
C ₁₆	48,7
C ₁₇	113,0
C ₁₈	197,4
C ₁₉	15,5
C ₂₂	127,7
C ₂₄	25,5
gesamt	561,4
(gesamt aus VA I)	331,4)

(Fortsetzung)	Hydrolyse
<i>α-,ω-Alkandiole</i>	
C ₁₂	918,3
C ₁₄	327,2
C ₁₆	117,9
gesamt	1.363,4
(gesamt aus VA I)	998,0)
<i>nicht trennbare Verbindungen</i>	
C ₂₀ -Alkanol + C ₁₅₍₉₎ - Monohydroxyalkandisäure	506,1
C ₂₀ -Alkandisäure + C ₁₈ -18-Hydroxy- 9,10-epoxyalkansäure	1.225,3
gesamt	1.731,4
(gesamt aus VA I)	504,2)
Gesamtkonzentration ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	40.857,8
[Gesamtkonzentration ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) aus VA I	24.613,5]

Alkyl-C-Komponenten: tiefgestellte Ziffern geben Kettenlängen an; i = *iso*-, ai = *anteiso*-, Me = Methyl-; Zahl der Doppelbindungen folgt nach Doppelpunkt; Δx = Doppelbindung vom C-Atom x zum nächsten C-Atom in Richtung Kettenende; Zahl in Klammern zeigt Position der Hydroxylgruppe in der Kette an, wobei „+“ auf das Auftreten nicht trennbarer Isomere hinweist; „sonstige Hydroxyalkansäuren“: Hydroxylgruppe ist mittelständig.

VA I = Versuchsansatz I; „gesamt aus VA I“: Gesamtkonzentrationen einzelner Stoffklassen in VA I nach saurer Hydrolyse/Ligninoxidation/basischer Hydrolyse; „Gesamtkonzentration aus VA I“: Gesamtkonzentration aller Stoffklassen in VA I nach saurer Hydrolyse/Ligninoxidation/basischer Hydrolyse. Vgl. auch Abschnitt 4.2.1, Tab. 7.

7.2.2 Konzentrationen der Alkyl-C-Komponenten nach ITMS-Spaltung

Die Gesamtkonzentration der durch ITMS freigesetzten Zielverbindungen lag mit $2.012 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ im Vergleich zu VA I um den Faktor 3,3 höher ($608 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$).

Die Gehalte an 1-Alkanolen und an α -, ω -Alkandiolen stellten jeweils 1/3 der Gesamtkonzentration dar. Sie übertrafen die Gehalte aus VA I um den Faktor 1,5 bzw. 25 (dort: 73% und 5% Anteil an Gesamtkonzentration). Als Vorläufermoleküle für die hier erstmals identifizierten Diole (außer 1,16-Hexadecandiol) kommen wieder entsprechende Cutin- und Suberinbestandteile wie Alkandisäuren, ω -Hydroxy- und Dihydroxyalkansäuren (vgl. Abschnitt 4.2.2) in Frage. Mit der doppelten Konzentration im Vergleich zu VA I repräsentierten die α -, x -Alkandiole 10% der Gesamtkonzentration (VA I: 17%). Die Alkantriole machten davon 20% aus. Damit war ihr Gehalt um den Faktor 12 größer als in VA I (5%).

Erstmals konnte hier 1,9,10,18-Octadecantetrol detektiert werden. Diese Verbindung leitete sich von der 9,10,18-Trihydroxyoctadecansäure ab, die ursprünglich als Ester (möglicherweise auch als Ester mit veretherten Hydroxylgruppen) vorlag und erst durch ITMS gespalten wurde.

Insgesamt wird deutlich, dass wie auch in VA I die Alkyl-C-Komponenten mit 16 C-Atomen das Substanzspektrum dominierten.

Tab. 15: Konzentrationen identifizierter Alkyl-C-Komponenten nach ITMS-Spaltung

Alkyl-C-Komponente	ITMS-Spaltung ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)
<i>1-Alkanole</i>	
C ₁₂	52,9
C ₁₄	68,2
C ₁₅	2,7
C _{16:1 (cis)}	55,2
C _{16:1 (trans)}	47,7
C ₁₆	190,8
C ₁₇	3,9
C _{18:1 (cis)}	17,2
C _{18:1 (trans)}	97,1
C ₁₈	97,5
C ₂₀	21,9
C ₂₂	16,1
gesamt	671,0
(gesamt aus VA I)	445,9)
<i>α, ω-Alkandiole</i>	
C ₈	16,9
C ₉	65,8
C ₁₀	6,7
C ₁₂	32,0
C ₁₄	65,2
C ₁₅	8,4
C _{16:1}	117,1
C ₁₆	242,0
C ₁₈	40,3
C ₂₀	52,5
C ₂₂	35,8
gesamt	682,7
(gesamt aus VA I)	27,8)
<i>α, χ-Alkandiole</i>	
C _{16(1,9)}	138,9
C _{16(1,10)}	12,0

(Fortsetzung)	ITMS-Spaltung
C ₁₆ (1,11)	4,4
C ₁₈ (1,9)	43,5
C ₁₈ (1,10)	3,0
gesamt	201,7
(gesamt aus VA I)	101,1)
<i>Alkantriole</i>	
C ₁₅ (1,7,15+1,8,15)	8,3
C ₁₆ (1,7,16+1,8,16)	202,6
C ₁₈ (1,9,10)	160,3
C ₁₈ (1,9,18)	33,7
gesamt	404,8
(gesamt aus VA I)	33,2)
<i>Alkantetrole</i>	
C ₁₈ (1,9,10,18)	52,1
(aus VA I)	52,1)
Gesamtkonzentration ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	2.012,4
[Gesamtkonzentration ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) aus VA I	607,9]

Alkyl-C-Komponenten: Bezeichnung wie in Tab. 14.; x = mittelständige Hydroxylgruppe. Vgl. auch Abschnitt 4.2.2, Tab. 8.

7.2.3 Konzentrationen der Alkyl-C-Komponenten nach RuO₄-Oxidation

Die Gesamtkonzentration der Alkyl-C-Komponenten nach der RuO₄-Oxidation lag mit 2.325 $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ um den Faktor 4,8 höher als in VA I (483 $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$). Dazu trugen die Alkansäuren mit 13%, die Alkandisäuren mit 81% und die Hydroxyalkansäuren mit 5% bei. Die Gehalte waren damit um den Faktor 3,2-5,2 größer als in VA I. Auch hier wies die Nonandisäure wie in VA I die größte Konzentration auf (VA II: 34%, VA I: 39% Anteil an Gesamtkonzentration).

Die „neu“ detektierten kurz-, aber auch langkettigen Carbonsäuren stammten wie in Abschnitt 4.2.3 erläutert von noch vorhandenen Cutin/Suberin-, sowie von mikrobiell synthetisierten Estern (ai-Alkansäuren mit 15 und 17 C-Atomen) ab oder sie resultierten aus der oxidativen Spaltung von Säureestern mit funktionellen Gruppen (z.B. Doppelbindungen).

Tab. 16: Konzentrationen identifizierter Alkyl-C-Komponenten nach RuO₄-Oxidation

Alkyl-C-Komponente	RuO ₄ -Oxidation (µg g ⁻¹ C _{org})
<i>Alkansäuren</i>	
C ₁₀	37,7
MeC ₁₀ oder C ₁₁	6,3
C ₁₂	19,0
C ₁₄	16,5
C _{15(ai)}	24,4
C ₁₆	14,1
C _{17(ai)}	2,3
C ₁₈	6,0
C ₂₁	3,5
C ₂₂	7,7
C ₂₃	5,0
C ₂₄	7,3
C ₂₅	6,4
C ₂₆	21,6
C ₂₇	8,5
C ₂₈	27,0
C ₂₉	17,0
C ₃₀	51,1
C ₃₁	10,4
C ₃₂	18,0
gesamt	309,8
(gesamt aus VA I)	96,2)
<i>Alkandisäuren</i>	
C ₇	175,8
C ₈	454,4
C ₉	792,6
C ₁₀	237,4
C ₁₁	99,9
C ₁₂	46,7
C ₁₃	28,2
C ₁₄	17,9
C ₁₆	21,0
C ₂₀	7,6
C ₂₅	3,2
C ₂₆	5,3
gesamt	1.890,1
(gesamt aus VA I)	361,9)
<i>ω-Hydroxyalkansäuren</i>	
C ₇	4,2
C ₈	37,0
C ₉	35,9
C ₁₀	6,6

(Fortsetzung)	RuO ₄ -Oxidation
C ₁₁	1,5
C ₁₂	7,3
C ₁₄	8,0
C ₁₆	5,4
C ₂₀	11,1
C ₂₂	7,6
gesamt	124,7
(gesamt aus VA I)	25,1)
Gesamtkonzentration ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	2.324,6
[Gesamtkonzentration ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) aus VA I	483,2]

Alkyl-C-Komponenten: Bezeichnung wie in Tab. 14. Vgl. auch Abschnitt 4.2.3, Tab. 9.

7.2.4 Bedeutung der Ergebnisse

Im Vergleich zu VA I konnten in VA II vor allem nach der ITMS-Spaltung und RuO₄-Oxidation neue Alkyl-C-Komponenten identifiziert werden. Die Konzentrationen in den einzelnen Analysenschritten waren um den Faktor 1,7-4,8 größer.

Dies ist hauptsächlich auf eine Reaktionsfolge ohne die Ligninoxidation und somit geringere Verluste an Alkyl-C (Umsetzung zu polaren, niedermolekularen Produkten) zurückzuführen. Weiterhin ermöglichten optimierte experimentelle Bedingungen eine effektivere Isolierung der Alkyl-C-Komponenten und die Detektion kurzkettiger Substanzen (vor allem mit weniger als 10 C-Atomen) mittels GC/MS.

Die Alkyl-C-Komponenten aus VA II wiesen die gleichen Bindungsformen (Ester, Ether) und funktionellen Gruppen (ungesättigte C-C-Bindungen) wie in VA I auf oder lagen möglicherweise als „trapped molecules“ vor. Somit kann das in Abschnitt 4.2.4 vorgeschlagene Strukturmodell für den unlöslichen Alkyl-C verifiziert werden.

Tab. 17 gibt nochmals nach allen Analysenschritten die mittels GC/MS bestimmten Konzentrationen der Alkyl-C-Komponenten und des entsprechenden Alkyl-C wieder. Demnach repräsentierten beide Fraktionen nach der Hydrolyse ca. 90% der Gesamtkonzentration. Die Anteile nach ITMS-Spaltung und RuO₄-Oxidation lagen jeweils nur bei ca. 5%.

Tab. 17: Konzentrationen der Alkyl-C-Komponenten und des entsprechenden Alkyl-C nach allen Analysenschritten

Analysenschritt	Alkyl-C-Komponente ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)
saure u. bas. Hydrolyse	40.857,8	24.164,0
ITMS-Spaltung	2.012,4	1.301,7
RuO ₄ -Oxidation	2.324,6	1.132,4
gesamt*	44.752,1	26.304,1

* Werte aus einem Datensatz, vgl. Abschnitt 6.2.5.10.

Bezüglich der Konzentrationen der Alkyl-C-Komponenten existieren nur wenige Daten in der Literatur. Riederer et al. (1993) quantifizierten im Rahmen ihrer Cutin- und Suberinstudien zunächst alle freigesetzten Verbindungen und gaben für den Oh-Horizont eines Podsols einen Wert von $31,8 \text{ mg g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ an. Dagegen lieferte die Hydrolyse mit $40,9 \text{ mg g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ eine um ca. 25% höhere Ausbeute (vgl. auch Abschnitt 7.4)

Im nächsten Abschnitt werden Strukturen und Konzentrationen der Alkyl-C-Komponenten im Podsol- und Tangelrendzinaprofil mit zunehmender Bodentiefe diskutiert.

7.3 Strukturen der unlöslichen Alkyl-C-Komponenten im Podsol- und Tangelrendzinaprofil

7.3.1 Allgemeines

Zunächst fällt auf, dass das Vorkommen einzelner Alkyl-C-Strukturen nicht von der Bodentiefe abhing. Sämtliche Zielverbindungen wurden in den meisten untersuchten Horizonten detektiert. Eine Ausnahme bildeten Alkyl-C-Komponenten mit Kettenlängen von mehr als 18 C-Atomen nach der RuO₄-Oxidation. Sie traten im L- und Of-Horizont des Podsols bzw. L-Horizont der Tangelrendzina noch nicht bzw. nur vereinzelt auf.

Tab. 18 zeigt das Substanzspektrum für alle untersuchten Horizonte des Podsols und der Tangelrendzina nach einzelnen Analysenschritten. Wie schon für den Oh-Horizont des Podsols in Abschnitt 4.1 (Tab. 7-9) oder Abschnitt 7.1 (Tab. 14-16) beschrieben, umfasste es Säuren und Alkohole mit end- und mittelständigen Substituenten, funktionellen Gruppen, linearer und verzweigter Kettenstruktur, gerader und ungerader Kettenlänge. Die Alkyl-C-Komponenten nach der Hydrolyse besaßen 8-32 C-Atome (vgl. auch Tab. A6-7), nach der ITMS-Spaltung 7-24 C-Atome (vgl. auch Tab. A8-9) und nach RuO₄-Oxidation 7-32 C-Atome (vgl. auch Tab. A10-11).

Tab. 18: Strukturen unlöslicher Alkyl-C-Komponenten im Podsol- und Tangelrendzinprofil nach allen Analysenschritten

Alkansäuren	Alkyl-C-Stoffklasse	Kettenlänge	Besonderheiten	
Analysenschritt saure und basische Hydrolyse	Alkansäuren	12-32 (g>ug)	C ₁₅ (i), (ai), C ₁₇ (i), (ai), C _{18:1Δ9} , MeC ₁₅	
	α-Hydroxyalkansäuren	16; 22-26 (g, ug)		
	β-Hydroxyalkansäuren	8-18 (g>ug)		
	sonstige Hydroxyalkansäuren	15	OH: C ₉	
	ω-Hydroxyalkansäuren	8-24 (g>ug)	C _{16:1Δ9} , C _{18:1Δ9}	
	Dihydroxyalkansäuren	15, 16, 18	OH: stets C _ω ; C ₈ , C ₉ oder C ₁₀	
	Trihydroxyalkansäuren	18	OH: C ₉ , C ₁₀ und C _ω	
	Hydroxyepoxysäuren	18	OH: C _ω ; Epoxy: C ₉ -C ₁₀	
	Alkandisäuren	9; 8-24 (g)	C _{18:1Δ9}	
	Monohydroxyalkandisäuren	15, 16	OH: C ₈ oder C ₉	
	Dihydroxyalkandisäuren	18	OH: C ₉ und C ₁₀	
	ITMS-Spaltung	1-Alkanole	12-26 (g>ug)	
		α-, ω-Alkandiole	12-24 (g); 23	
1-Alkanole		10-24 (g>ug)	C _{16:1} , C _{18:1}	
α-, ω-Alkandiole		7-24 (g>ug)	C _{16:1}	
α-, x-Alkandiole		16, 18	OH: stets C ₁ ; C ₉ , C ₁₀ oder C ₁₁	
Alkantriole		15, 16, 18	OH: stets C ₁ ; C ₇ , C ₈ , C ₉ , C ₁₀ oder C _ω	
Alkantetrole		18	OH: C ₁ , C ₉ , C ₁₀ , C _ω	
RuO ₄ -Oxidation	Alkansäuren	10-32 (g, ug)	C ₁₅ (i), (ai), C ₁₇ (ai), MeC ₁₂ , MeC ₁₃	
	Alkandisäuren	7-28 (g, ug)		
	ω-Hydroxyalkansäuren	7-22 (g>ug)		

Abkürzungen vgl. Tab. 14.; g = gerade, u = ungerade; „>“: mehr geradzahlige Homologe als ungeradzahlige; „Besonderheiten“: OH: C_x= Hydroxylgruppe an C_x

7.3.2 Relative Zusammensetzung des sauren und basischen Hydrolysats

Abb. 29 zeigt für beide Profile die relative Zusammensetzung des sauren und basischen Hydrolysats. Es sind die Stoffklassen angegeben, deren prozentualer Anteil an dieser Fraktion in mindestens einem Bodenprofil

- stets mehr als 5% pro Horizont betrug oder
- vom L-Horizont zu den Mineralbodenhorizonten des Podsols bzw. zum Ohca-Horizont der Tangelrendzina deutlich zunahm (mindestens um den Faktor 10).

Die Verbindungen, für die das Gesagte nicht zutrifft, wurden unter dem Begriff „übrige Komponenten“ zusammengefasst.

Alkansäuren machten im Podsol und im L- bis zum Oh-Horizont der Tangelrendzina 5,8-12%, im Ohca-Horizont jedoch fast 1/4 des Hydrolysats aus. Der relative Gehalt an α - und β -Hydroxyalkansäuren bewegte sich im Podsol zwischen 1,0% und 3,8%, stieg dagegen in der Tangelrendzina kontinuierlich mit der Bodentiefe von 0,7% auf 14% an. Die ω -Hydroxyalkansäuren stellten mit 29-43% die Hauptbestandteile in allen Hydrolysefraktionen dar. Mit ähnlicher Häufigkeit (29-37%) traten die Dihydroxyalkansäuren in den organischen Auflagen des Podsols und im L-Horizont der Tangelrendzina auf; ihr Anteil sank allerdings sprunghaft in den Mineralbodenhorizonten des Podsols auf 5,8-9,8% bzw. kontinuierlich im Ohca-Horizont der Tangelrendzina auf 8,4% ab. Der relative Gehalt an Alkandisäuren stieg von der organischen Auflage zu den Mineralbodenhorizonten des Podsols von 5,1-7,2% auf 12-13% an, blieb aber in der Tangelrendzina mit 7,6-8,8% eher konstant. Ähnliche Tendenzen waren für die 1-Alkanole festzustellen. Dabei fiel die Zunahme von 0,7-1,4% auf 14-17% im Podsol ziemlich deutlich aus; der Anteil in den Hydrolysaten der Tangelrendzina bewegte sich zwischen 1,7% und 4,8%.

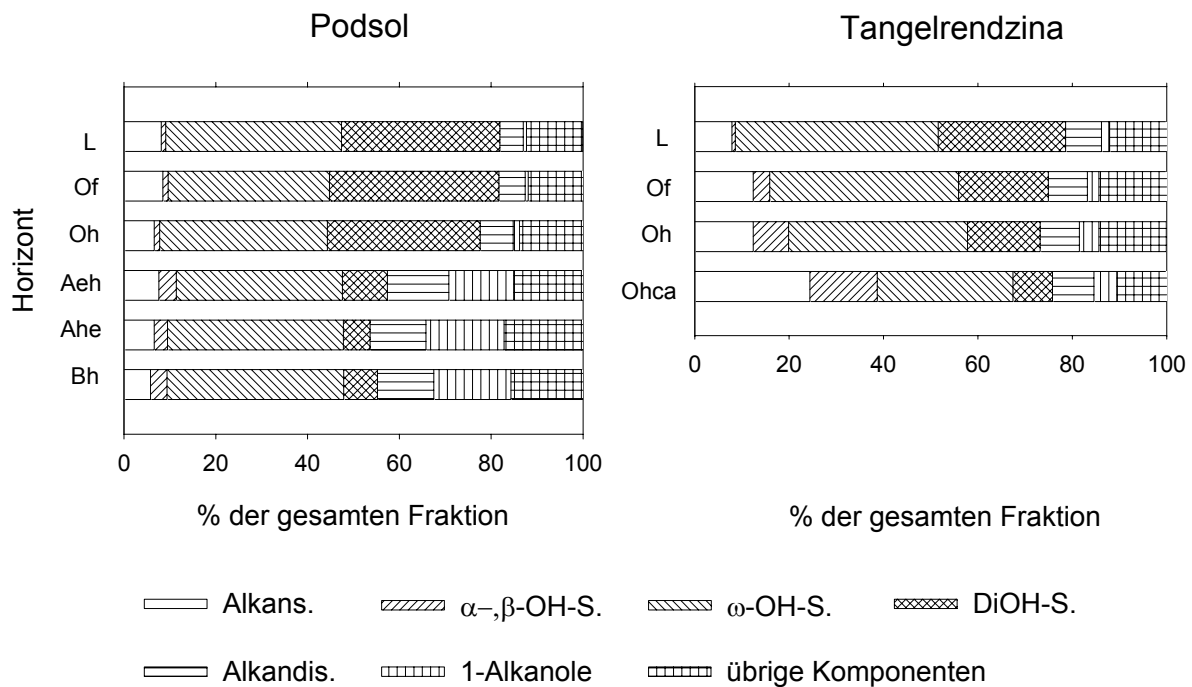


Abb. 29: Relative Zusammensetzung des sauren und basischen Hydrolysats im Podsol- und Tangelrendzinaprofil

-s. = -säuren; OH = Hydroxy-; DiOH = Dihydroxy-, übrige Komponenten: sonstige Mono- und Trihydroxyalkansäuren, Mono- und Dihydroxyalkandisäuren, α , ω -Alkandiole, nicht trennbare Verbindungen

7.3.3 Relative Zusammensetzung der Fraktion nach ITMS-Spaltung

In Abb. 30 ist die relative Zusammensetzung der Fraktion nach ITMS-Spaltung dargestellt. Die relativen Gehalte an 1-Alkanolen waren mit 56% im Podsol bzw. 47% in der Tangelrendzina jeweils am größten im L-Horizont. Der Wert fiel im Podsol bis zum Bh-Horizont auf 22%, während er in der Tangelrendzina nach einem Minimum im Of-Horizont (23%) zum Ohca-Horizont wieder zunahm.

Der Beitrag der α -, ω -Alkandiole bewegte sich im Podsol und in der Tangelrendzina (21% und 34% bzw. 27% und 42%) in vergleichbarer Größenordnung, abgesehen vom Maximum im Tangelrendzina-Horizont Of (50%).

Die α , x -Alkandiole machten in den L-Horizonten 12% (Podsol) bzw. 11% (Tangelrendzina) aus und sanken bis zu den tiefsten Horizonten auf 4,6% bzw. 2,7%. Die relativen Gehalte an Alkantriolen schwankten zwischen 11% und 31% im Podsol bzw. 14% und 18% in der Tangelrendzina; sie lagen jeweils im L-Horizont am

niedrigsten. Der Anteil des Tetrols stieg deutlich von 0,7% im L-Horizont auf 21% im Bh-Horizont des Podsol. In der Tangelrendzina war er jedoch mit 1,0-3,4% sehr klein.

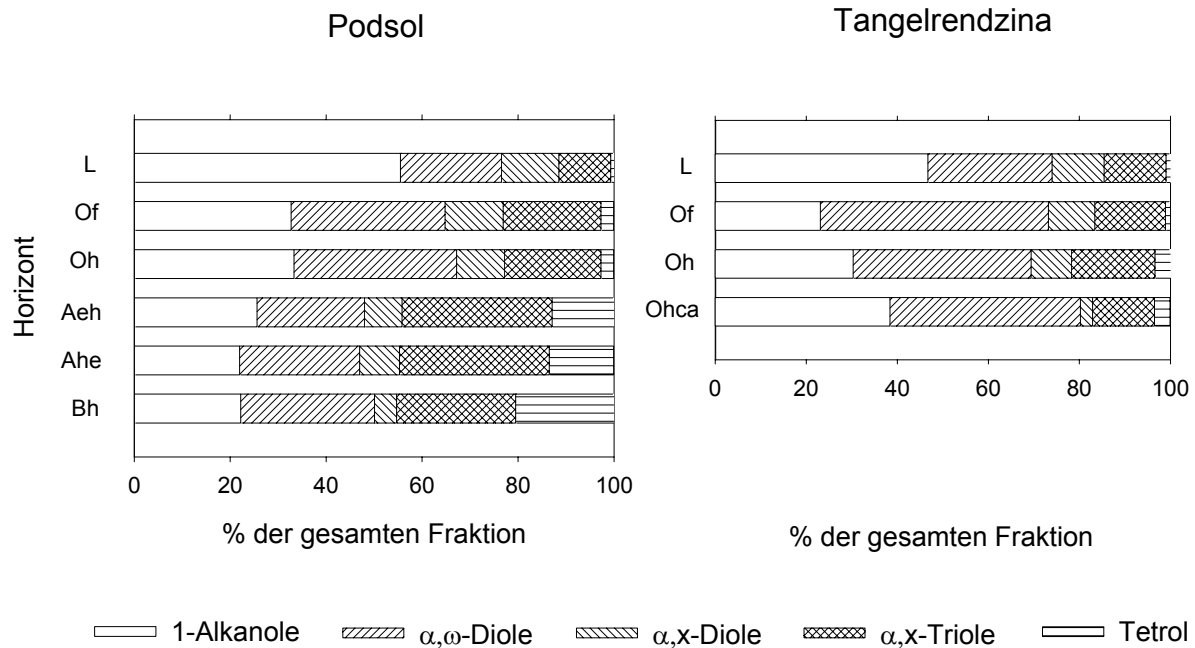


Abb. 30: Relative Zusammensetzung der Fraktion nach ITMS-Spaltung im Podsol- und Tangelrendzinaprofil

x = mittelständige Hydroxylgruppe

7.3.4 Relative Zusammensetzung der Fraktion nach RuO_4 -Oxidation

Abb. 31 gibt für beide Profile die relative Zusammensetzung nach der RuO_4 -Oxidation wieder. Der Anteil der Alkansäuren lag im Podsol zwischen 2,9% und 13%; er nahm dabei vom L- bis zum Oh-Horizont, in der Tangelrendzina vom L- bis zum Ohca-Horizont sogar von 2,8 auf 22% zu. Abb. 31 verdeutlicht auch, dass die Fraktion hauptsächlich aus Alkandisäuren bestand. Deren relative Gehalte sanken im Podsol vom L- zum Oh-Horizont von 95% (gleichzeitig maximaler Wert im Profil) auf 81% (gleichzeitig minimaler Wert), in der Tangelrendzina von 95% im L- auf 74% im Ohca-Horizont zu erkennen.

Der Beitrag der ω -Hydroxyalkansäuren schwankte in beiden Profilen mit 2,8-5,7% nur geringfügig, wobei die Werte vom L- zum Oh-Horizont anstiegen.

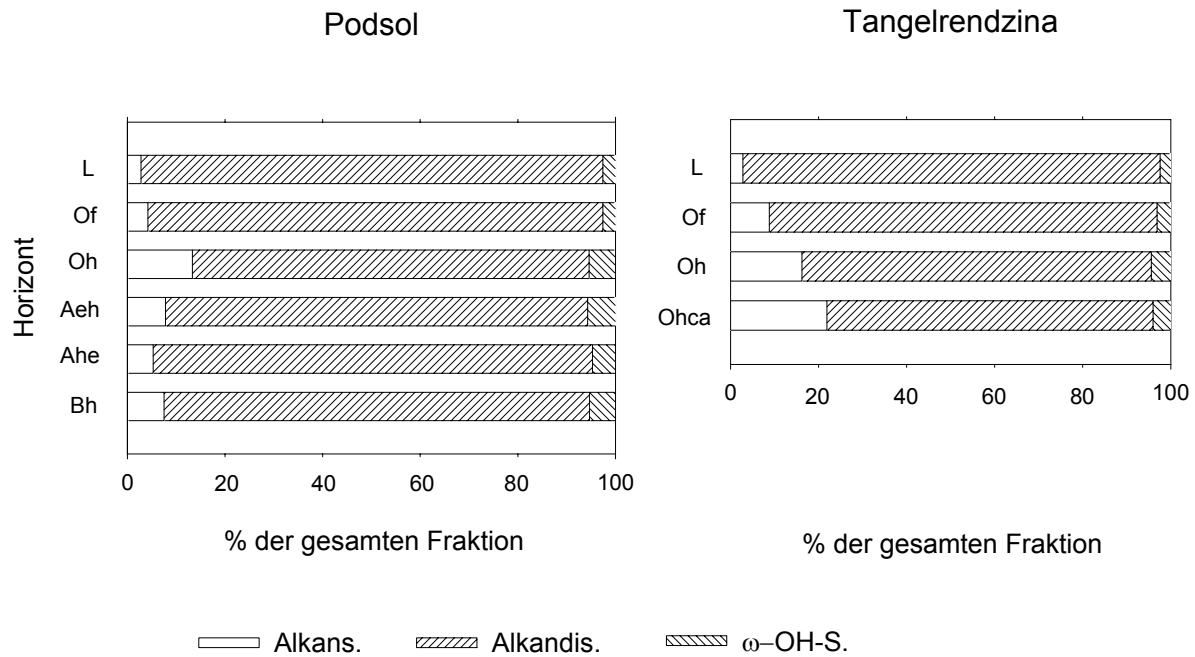


Abb. 31: Relative Zusammensetzung der Fraktion nach RuO_4 -Oxidation im Podsol- und Tangelrendzinprofil

-s. = -säuren; OH = Hydroxy-

7.4 Konzentrationen der unlöslichen Alkyl-C-Komponenten im Podsol- und Tangelrendzinprofil

Tab. 19 zeigt die Konzentrationen der Alkyl-C-Komponenten im Podsol- und Tangelrendzinprofil, die nach den einzelnen Analysenschritten (Mittelwert mit Standardfehler) und nach jeweils einer Gesamtanalyse (nur Mittelwert) ermittelt wurden.

Abb. 32 gibt die Daten aus Tab. 19 in graphischer Form wieder.

Die Tiefenfunktionen lassen sich wie folgt beschreiben und deuten:

Im Podsol (Abb. 32a) fiel der Gehalt an Alkyl-C-Komponenten nach saurer/basischer Hydrolyse zunächst vom L- zum Of-Horizont von $35.649 \pm 2.010 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ auf $29.523 \pm 2.331 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ ab. Er erreichte das Maximum im Oh-Horizont mit $40.858 \pm 1.230 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ und nahm deutlich zum Aeh-Horizont ($24.390 \pm 1.073 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$), dann schwächer zum Ahe- und Bh-Horizont auf $20.260 \pm 491 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ ab. Maßgebliche Prozesse für den Verlauf der Tiefenfunktion stellen der Cutin- und Suberineintrag und -abbau dar. Der Streufall bedingt das Maximum im L-Horizont; zusätzlich gelangt Suberin als Bestandteil des Wurzelmaterials vor allem in den gut durchwurzeltten Oh-Horizont. So überwiegt in diesen Horizonten der Eintrag

gegenüber dem Abbau. Umgekehrt verhält es sich in den Horizonten Of, Aeh, Ahe und Bh. Dort werden die Biopolymere anscheinend bevorzugt durch Cutinasen hydrolysiert, die z.B. in Pflanzen und Mikroorganismen vorkommen (Kolattukudy, 1980b, 1981). Auch kann die Verlagerung von Cutin und Suberin durch Transportprozesse biologischer und physikalischer Art (Riederer et al., 1993) den Konzentrationsverlauf beeinflussen.

Riederer et al. (1993) ermittelten die Konzentrationen bestimmter Cutin- und Suberinmonomere in Waldbodenprofilen durch Depolymerisierung mit Bortrifluorid/Methanol (vgl. auch Abschnitt 2.2). U.a. untersuchten sie auch ein Rohhumusprofil [Dystric Cambisol (FAO, 1988): Vegetation: *Picea abies* (L.), Horizontabfolge L/Of/Oh/Aeh/Bs] und quantifizierten zunächst alle freigesetzten Verbindungen. Die Daten für dieses Profil lassen sich mit den Daten für die Alkyl-C-Komponenten nach saurer/basischer Hydrolyse vergleichen.

Dabei ist festzustellen, dass mit der hier angewandten Analytik mehr Verbindungen identifiziert werden konnten, wie z.B. Alkansäuren und ω -Hydroxyalkansäuren mit ungerader C-Zahl, α - und β -Hydroxyalkansäuren usw. Allerdings ergaben sich erhebliche Konzentrationsunterschiede für die Horizonte L bis Aeh (veröffentlichte Werte von „mg g⁻¹ soil“ mit den entsprechenden C_{org}-Gehalten in „mg g⁻¹ C_{org}“ umgerechnet). Im Vergleich zur Alkyl-C-Analytik lagen die Werte im L- und im Of-Horizont mit 57,4 mg g⁻¹ C_{org} und 48,0 mg g⁻¹ C_{org} jeweils um den Faktor 1,6 höher, im Oh- und Aeh-Horizont mit 31,8 mg g⁻¹ C_{org} und 19,3 mg g⁻¹ C_{org} jedoch um den Faktor 1,3 niedriger. Weiterhin ist zu bemerken, dass die von Riederer et al. (1993) ermittelten Gehalte nicht den größten Wert im Oh-Horizont aufwiesen, sondern stetig vom L- bis zum Aeh-Horizont abnahmen.

Die Abweichungen gehen vermutlich weniger auf unterschiedliches Probenmaterial, sondern eher auf verschiedene nasschemische Prozeduren zurück. Im Vergleich zur Umesterung mit BF₃/Methanol verläuft die saure/basische Hydrolyse unter drastischeren Reaktionsbedingungen. Anscheinend wurde dadurch im L- und Of-Horizont ein Teil des Alkyl-C zu nicht isolierbaren Abbauprodukten umgesetzt. Eine stärker fortgeschrittene Humifizierung im Oh-Horizont und möglicherweise vorhandene Ton-Humus-Kopplungen im Aeh-Horizont könnten dazu führen, dass Alkyl-C-Komponenten schwerer „zugänglich“ werden. „Milde“ Reagenzien wie Bortrifluorid/Methanol setzen diese daher nur zum Teil frei. Eventuell verhindern

auch Metallionen (Eisen, Aluminium) im Oh- und Aeh-Horizont eine effektive Esterhydrolyse durch BF_3 /Methanol.

Die Konzentration der Alkyl-C-Komponenten nach ITMS-Spaltung bewegte sich zwischen $1.480 \pm 273 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ (Bh-Horizont) und $2.521 \pm 903 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ (Aeh-Horizont). Der Anteil weniger leicht hydrolysierbarer (und z.T. etherverbrückter) Ester blieb damit relativ konstant.

Dagegen erreichten die Werte nach RuO_4 -Oxidation in den organischen Auflagen max. $2.325 \pm 451 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ (Oh-Horizont), stiegen allerdings in den Mineralbodenhorizonten deutlich auf bis zu $6.675 \pm 1.558 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ (Aeh-Horizont) an. Schwer hydrolysierbare Ester bzw. Komponenten mit Doppelbindungen reicherten sich also hier durch unbekannte Prozesse an (vgl. auch Abschnitt 7.5).

Der Konzentrationsverlauf der gesamten Alkyl-C-Komponenten und der sauer und basisch hydrolysierbaren Alkyl-C-Komponenten glichen sich erwartungsgemäß, da letztere im Wesentlichen den unlöslichen Alkyl-C darstellten (Tab. 19). Die Konzentrationsmaxima lagen dabei im L- ($36.115 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$), Oh- ($44.752 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) und Aeh-Horizont ($32.389 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$), die Minima im Of- ($30.245 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$), Aeh- ($27.839 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) und Bh-Horizont ($26.335 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$). Eine Anreicherung trat damit nur vom Of- zum Oh-, dagegen nicht bis zum Aeh-Horizont auf.

Im Vergleich zu den Gehalten an Alkyl-C-Komponenten in den Podsol-Horizonten L bis Oh waren die entsprechenden Werte für das Tangelrendzinaprofil kleiner (Tab. 19 und Abb. 32b). Die Konzentration der Alkyl-C-Komponenten nach saurer/basischer Hydrolyse zeigte das Maximum mit $27.567 \pm 3.183 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ im L-Horizont und fiel dann zum Ohca-Horizont auf $5.934 \pm 536 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ ab. Mit zunehmender Bodentiefe wurden die Substanzen also eher abgebaut als durch Verlagerung oder Streu- und Wurzeleintrag „nachgeliefert“.

Ebenso sanken die Werte der ITMS-spaltbaren Verbindungen von $2.761 \pm 747 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ auf $531 \pm 71 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$.

Die Konzentration der Alkyl-C-Verbindungen nach RuO_4 -Oxidation wies mit $1.074 \pm 38 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ ein schwaches Maximum im Oh-Horizont auf.

Wie im Podsolprofil bildeten die sauer und basisch hydrolysierbaren Ester den Hauptanteil der Alkyl-C-Komponenten; somit besaß die Gesamtkonzentration ihr Maximum auch im L-Horizont ($28.920 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) und fiel zum Ohca-Horizont ab ($7.642 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$). Dabei wurde im Of- und Oh-Horizont ($18.886 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ bzw. $18.719 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) offensichtlich genauso viel Alkyl-C-haltiges Material eingetragen

wie abgebaut. Eine Anreicherung während Streuzersetzung und Humifizierung lag also nicht vor.

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass in beiden Bodenprofilen verschiedener Genese die gleichen Faktoren die Tiefenfunktionen beeinflussen und sich nur in ihrer Intensität unterscheiden.

Wie erwähnt, sind in der Literatur kaum quantitative Angaben zu den Alkyl-C-Komponenten zu finden. Der Vollständigkeit halber seien die Konzentrationen genannt, die Grasset und Amblès (1998a, 1998b) für einen Horizont eines sauren Anmoors („Dystric Histosol“) erhielten. Sie betragen nach der Thermochemolyse $19,4 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$, nach Hydrolyse $39,2 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$ (die veröffentlichten Daten wurden jeweils umgerechnet).

Tab. 19: Alkyl-C-Komponenten (ACK) im Podsol- und Tangelrendzinaprofil: Konzentrationen nach einzelnen Analysenschritten (Mittelwerte mit Standardfehlern); Gesamtkonzentrationen einer Gesamtanalyse

Boden	Horizont	Hydrolyse		ITMS-Spaltung		RuO ₄ -Oxidation		Gesamt*	
		ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)
Podsol	L	35.649,3 ± 2.010,4	2.461,8 ± 338,5	1.091,8 ± 224,7	1.091,8 ± 224,7	1.091,8 ± 224,7	1.091,8 ± 224,7	36.114,7	36.114,7
	Of	29.523,4 ± 2.331,0	2.469,1 ± 499,3	1.084,7 ± 48,5	1.084,7 ± 48,5	1.084,7 ± 48,5	1.084,7 ± 48,5	30.244,9	30.244,9
	Oh	40.857,8 ± 1.230,3	2.012,4 ± 135,6	2.324,6 ± 450,5	2.324,6 ± 450,5	2.324,6 ± 450,5	2.324,6 ± 450,5	44.752,1	44.752,1
	Aeh	24.389,9 ± 877,8	2.520,6 ± 902,8	6.675,4 ± 1.557,9	6.675,4 ± 1.557,9	6.675,4 ± 1.557,9	6.675,4 ± 1.557,9	27.839,3	27.839,3
	Ahe	23.548,5 ± 1.073,3	2.121,5**	6.411,7 ± 944,6	6.411,7 ± 944,6	6.411,7 ± 944,6	6.411,7 ± 944,6	32.388,8	32.388,8
	Bh	20.258,9 ± 490,8	1.480,4 ± 272,6	5.648,0 ± 1.098,9	5.648,0 ± 1.098,9	5.648,0 ± 1.098,9	5.648,0 ± 1.098,9	26.334,9	26.334,9
Tangelrendzina	L	27.566,7 ± 3.183,1	2.760,6 ± 746,7	774,5 ± 51,4	774,5 ± 51,4	774,5 ± 51,4	774,5 ± 51,4	28.920,3	28.920,3
	Of	15.657,6 ± 2.787,3	2.150,5**	890,4 ± 105,9	890,4 ± 105,9	890,4 ± 105,9	890,4 ± 105,9	18.885,9	18.885,9
	Oh	14.033,4 ± 2.243,1	1.067,2 ± 352,6	1.073,9 ± 37,7	1.073,9 ± 37,7	1.073,9 ± 37,7	1.073,9 ± 37,7	18.718,7	18.718,7
	Ohca	5.934,0 ± 536,0	530,7 ± 70,8	607,7 ± 54,0	607,7 ± 54,0	607,7 ± 54,0	607,7 ± 54,0	7.641,6	7.641,6

*Gesamt: nur ein Datensatz für Podsol und Tangelrendzina (vgl. Abschnitt 6.2.3.10)

**ITMS-Spaltung: Mittelwert aus nur zwei Datensätzen

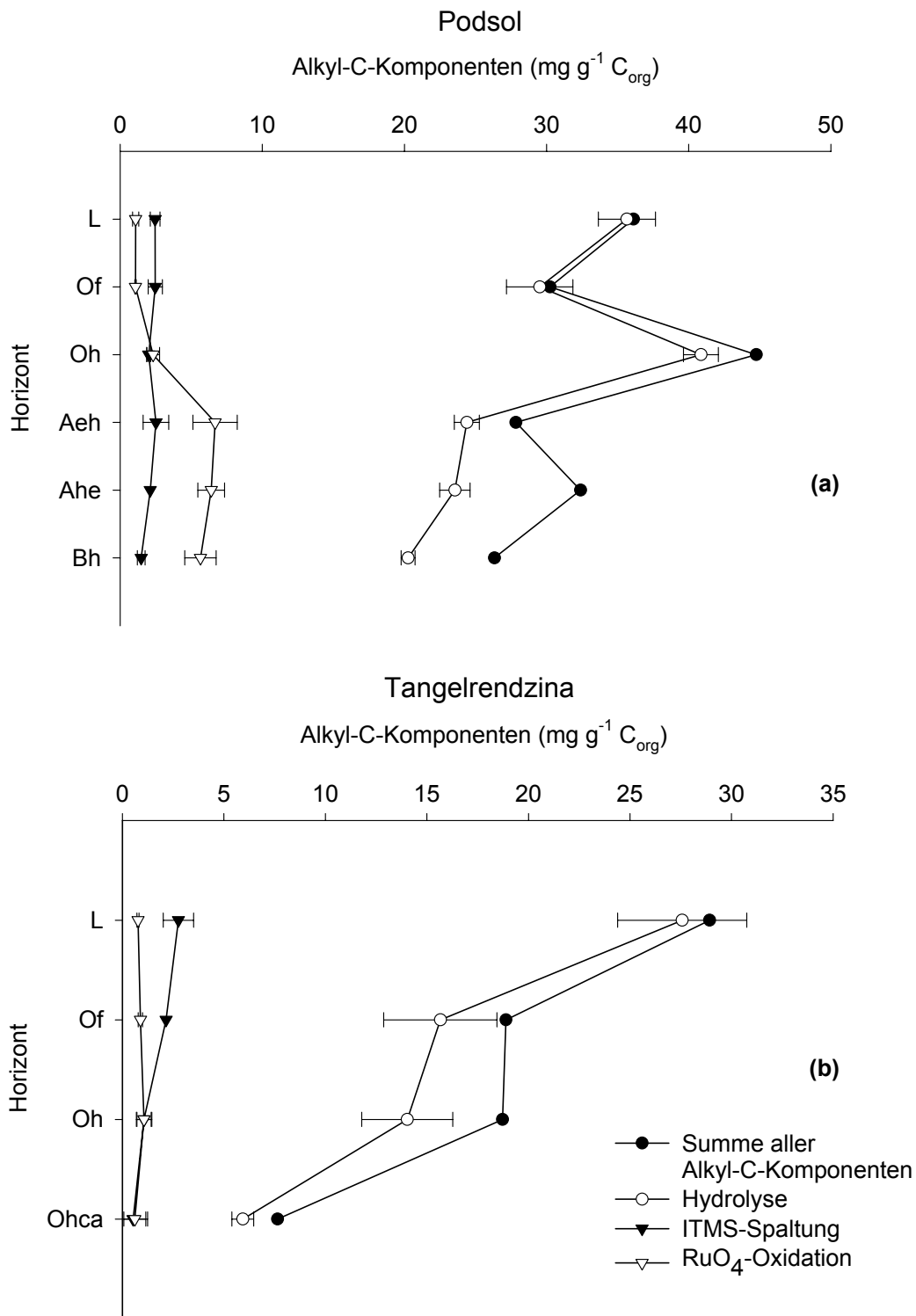


Abb. 32: Tiefenfunktion der Konzentrationen unlöslicher Alkyl-C-Komponenten (ACK) im (a) Podsol- und (b) Tangelrendzinaprofil (Mittelwerte mit Standardfehlern): ACK nach einzelnen Analyseschritten und nach je einer Gesamtanalyse (vgl. Tab. 19).

7.5 Verhalten ausgewählter unlöslicher Alkyl-C-Komponenten während Streuzersetzung und Humifizierung

7.5.1 Anreicherung unlöslicher Alkyl-C-Komponenten im Podsolprofil

Gemäß Abb. 33a nahm im Zuge der Streuzersetzung und Humifizierung (L bis Aeh) die Konzentration der 9-Hydroxynonansäure nach der sauren/basischen Hydrolyse von $62 \pm 13 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ auf $338 \pm 34 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ zu (Maximalwert im Bh-Horizont). Naafs und van Bergen (2002) detektierten diese Verbindung als Hydrolyseprodukt im A-Horizont eines sauren Andosols. Unter den kurzkettigen ω -Hydroxyalkansäuren wies die Säure die größte relative Intensität im Gaschromatogramm auf. Die Autoren vermuteten, dass sie aus ungesättigten Cutin- und Suberinsäuren durch Oxidation der Doppelbindungen entsteht und über Esterbrücken an die Huminstoffmatrix gebunden ist. Als Vorläufermoleküle, die hier nach saurer/basischer Hydrolyse freigesetzt wurden (Tab. 14), kommen 9-Hexadecensäure, 9-Octadecensäure und 9-Octadecendisäure in Frage. Die Konzentrationen der ersten beiden Säuren nahmen vom L- zum Oh- und Aeh-Horizont ab, 9-Octadecendisäure kam im Aeh-Horizont nicht mehr vor (vgl. Anhang, Tab. A6). Dies könnte ein Hinweis auf einen (mikrobiellen) Abbau zur 9-Hydroxynonansäure sein.

Der Gehalt an 22-Hydroxydocosansäure stieg von $350 \pm 15 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ auf $2.717 \pm 258 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$, der Gehalt an 24-Hydroxytetradecansäure von $17 \pm 11 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ auf $490 \pm 23 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ mit der Bodentiefe an. Weiterhin reicherten sich 1-Docosanol von $48 \pm 12 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ auf $2.073 \pm 132 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ und 1-Tetracosanol von $15 \pm 9 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ auf $902 \pm 68 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ an (das Konzentrationsmaximum aller Verbindungen lag jeweils im Ahe-Horizont). Nach den Daten von Riederer et al. (1993) nahmen die Konzentrationen der 22-Hydroxydocosansäure und des 1-Tetracosanols zumindest vom Of- ($66 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ bzw. $146 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) zum Aeh-Horizont zu ($146 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ bzw. $1.821 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$). Das Maximum trat jedoch stets im L-Horizont mit $294 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ bzw. $1.180 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ auf.

Die erwähnten Verbindungen mit 22 und 24 C-Atomen sind typische Suberinkomponenten. Sie besitzen offensichtlich eine gewisse Abbauresistenz, da Suberin in intrazellulären Geweben und nicht wie Cutin an den Pflanzenoberflächen vorkommt (Riederer et al., 1993). Auch bietet möglicherweise die Anwesenheit aromatischer Bestandteile einen Schutz vor schnellem (enzymatischem) Abbau.

Nach Abb. 33b stieg die Konzentration des 1,9,10,18-Octadecantetrols nach der ITMS-Spaltung von $18 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ im L-Horizont auf $325 \pm 133 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ im

Aeh-Horizont. Gleiches war festzustellen für die Gehalte an 1,9,18-Octadecantriol (von $33 \pm 5 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ auf $257 \pm 133 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$; nicht in Abb. 33b) und des 1,9,10-Octadecantriols (von $151 \pm 25 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ auf $424 \pm 216 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$; nicht in Abb. 33b). Alle Verbindungen stammten u.a. von der 9,10,18-Trihydroxyoctadecansäure ab. Diese muss also in den Horizonten L bis Aeh vorhanden gewesen sein; sie wurde aber nicht durch die Hydrolyse, sondern erst durch die Reaktion mit ITMS freigesetzt. Dafür waren möglicherweise nicht spaltbare Etherbindungen und/oder sterische Gründe verantwortlich. Eventuell gelangte speziell diese Säure durch Suberineintrag in den Oh- und Aeh-Horizont und/oder verlagerte sich vom Oh- in den Aeh-Horizont, woraus die Anreicherung ihrer „Reaktionsprodukte“ resultierte.

Nach der RuO_4 -Oxidation fiel auf, dass die Konzentration der Nonandisäure von $500 \pm 84 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ auf $2.289 \pm 540 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ zunahm. Gleiches galt für die Octandi- und Decandisäure (von $248 \pm 53 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ auf $1.019 \pm 317 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ bzw. von $128 \pm 28 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ auf $878 \pm 334 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) und auch für andere Dicarbonsäurehomologe (C_7 , C_{11} ; Daten nicht in Abb. 33b). Als Vorläufermoleküle kommen Fettsäuren mit funktionellen Gruppen am entsprechenden C-Atom in Betracht (Position 8-11), die in den vorhergehenden Reaktionsschritten nicht freigesetzt wurden (Abschnitt 4.2.3). Aus 9-Hexadecensäure könnte sich durch Spaltung der Doppelbindung Nonandisäure, aus 9-Hexadecendisäure Nonandi- und Heptandisäure bilden.

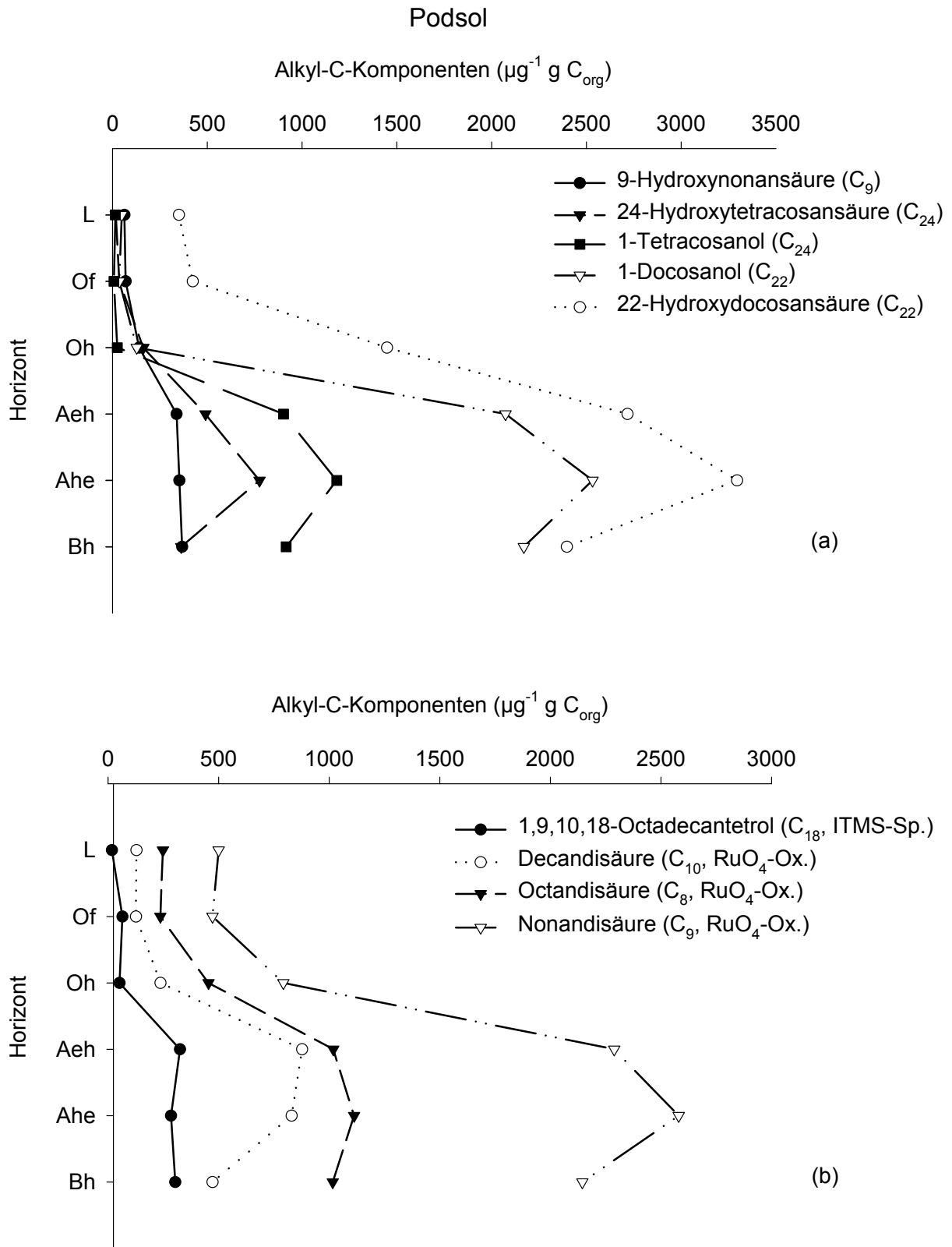


Abb. 33: Anreicherungsverhalten einiger Alkyl-C-Komponenten im Podsolprofil nach (a) Hydrolyse, (b) ITMS-Spaltung und RuO_4 -Oxidation

7.5.2 Abreicherung unlöslicher Alkyl-C-Komponenten im Podsolprofil

Die Hauptkomponenten in den organischen Auflagen des Podsoles (FAO, 1988: Haplic Podzol) nach saurer/basischer Hydrolyse stellten die Dihydroxyhexadecansäuren (8,16-, 9,16- und 10,16-Isomere) dar. Deren Gesamtkonzentration änderte sich vom L- bis zum Oh-Horizont nur geringfügig, nahm aber deutlich zum Mineralbodenhorizont Aeh ab (Tab. 20). Ähnliches galt für weitere wichtige Komponenten wie 16-Hydroxyhexadecan- und 14-Hydroxytetradecansäure (Daten nicht gezeigt).

Kögel-Knabner et al. (1989) und Riederer et al. (1993) bestimmten in z.T. gleichen Proben u.a. die Gehalte der Dihydroxyhexadecansäuren als Cutin- und Suberinmonomere (Tab. 20). Im Dystric Leptosol (FAO, 1988; Kögel-Knabner et al., 1989) war der Konzentrationsabfall dieser Säure gerade vom Oh- zum Aeh-Horizont noch stärker ausgeprägt als im untersuchten Haplic Podzol. Im Dystric Cambisol (FAO, 1988; Kögel-Knabner et al., 1989; Riederer et al. 1993) sanken die Gehalte vom Of- zum Aeh-Horizont eher kontinuierlich ab. Aus Tab. 20 wird deutlich, dass die Werte für die gleichen Horizonte sowohl in verschiedenen Bodentypen als auch im mehrmals untersuchten Dystric Cambisol z.T. erheblich voneinander abwichen. Dies lässt sich auf mehrere Faktoren zurückführen: die angewandten analytischen Methoden bedingten unterschiedliche Ausbeuten; es lag kein „einheitliches“ Probenmaterial vor, obwohl alle Böden die Humusform „Rohhumus“ und die gleiche Vegetation aufwiesen. Weiterhin wirkten sich die jeweils verwendeten GC-Parameter zur Quantifizierung der Zielverbindungen auf die Zahlenwerte aus (eigene Ergebnisse und Riederer et al., 1993: Verwendung spezifischer Responsefaktoren; Kögel-Knabner et al., 1989: keine Korrekturen).

Die Daten wurden von „mg g⁻¹ organic matter“ mit Faktor 1,724 und %-Angaben für den Anteil der Dihydroxyhexadecan- an den gesamten untersuchten Cutinsäuren (Kögel-Knabner et al., 1989) bzw. von „µg g⁻¹ soil“ mit entsprechendem C_{org}-Gehalt in „µg g⁻¹ C_{org}“ umgerechnet (Riederer et al. 1993).

Tab. 20: Konzentrationen ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) der Dihydroxyhexadecansäuren in verschiedenen Rohhumusprofilen (nur L bis Aeh; Bodentyp klassifiziert nach FAO, 1988)

	L	Of	Oh	Aeh
Haplic Podzol	11.340	10.219	12.521	1.734
Dystric Leptosol: Kögel- Knabner et al. (1989)	18.536	28.443	16.775	721
Dystric Cambisol: Kögel- Knabner et al. (1989)	15.133	14.785	8.156	2.457
Dystric Cambisol: Riederer et al. (1993)	8.660	10.860	4.469	1.407

7.5.3 Abreicherung unlöslicher Alkyl-C-Komponenten im Tangelrendzinaprofil

In der Tangelrendzina reicherten sich bemerkenswerterweise keine Alkyl-C-Komponenten an. Für dieses Profil existierten keine vergleichbaren Daten zu ihren Konzentrationen. Wie im Podsol stellten die Dihydroxyhexadecansäure-Isomeren und weiterhin 16-Hydroxyhexadecan- und 14-Hydroxytetradecansäure die Hauptkomponenten in den organischen Horizonten dar. Die Gehalte sanken vom L- bis zum Ohca-Horizont kontinuierlich ab (von $5.968 \pm 267 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ auf $294 \pm 44 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$). Das entsprach dem Konzentrationsverlauf der Alkyl-C-Komponenten sowohl nach saurer und basischer Hydrolyse als auch nach der Gesamtanalyse (Abb. 32b).

Tab. 21: Alkyl-C im Podsol- und Tangelrendzinprofil: Konzentrationen nach einzelnen Analysenschritten (Mittelwerte mit Standardfehlern); Gesamtkonzentrationen einer Gesamtanalyse

Boden	Horizont	Hydrolyse	ITMS-Spaltung		RuO ₄ -Oxidation		Gesamt*
		Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	
Podsol	L	20.902,0 \pm 1.166,3	1.673,0 \pm 235,2	4 92,7 \pm 101,8			21.292,2
	Of	17.359,9 \pm 1.342,3	1.598,3 \pm 293,5	496,3 \pm 23,2			17.644,4
	Oh	24.164,0 \pm 720,2	1.301,7 \pm 102,4	1.132,4 \pm 208,2			26.304,1
	Aeh	15.562,7 \pm 574,9	1.606,6 \pm 576,5	3.247,1 \pm 697,1			17.254,8
	Ahe	15.234,2 \pm 664,2	1.342,4**	3.009,7 \pm 437,8			19.728,9
	Bh	12.958,2 \pm 262,5	940,8 \pm 184,5	2.717,1 \pm 463,4			15.949,1
Tangelrendzina	L	16.512,2 \pm 1.918,9	1.836,8 \pm 496,3	353,2 \pm 27,8			17.361,5
	Of	9.643,7 \pm 1.719,7	1.361,6**	424,2 \pm 38,9			11.474,8
	Oh	8.822,4 \pm 1.427,4	688,3 \pm 222,4	569,4 \pm 22,0			11.703,0
	Ohca	3.834,1 \pm 332,3	351,0 \pm 47,9	330,1 \pm 32,0			4.252,4

Tab. 22: Alkyl-C im Podsol- und Tangelrendzinprofil: Konzentration in Gesamtprobe (NMR); löslicher Anteil (NMR), unlöslicher aufklärbarer Anteil (GC/MS) und insgesamt aufklärbarer Anteil

Boden	Horizont	NMR: Alkyl-C		I	GC/MS: Alkyl-C	Verhältnis unlöslich:gesamt (%)	Alkyl-C, I + II
		Gesamtprobe (mg g ⁻¹ C _{org})	löslicher Anteil (mg g ⁻¹ C _{org})				
Podsol	L	220	102	46	21	10	56
	Of	240	66	28	18	7	35
	Oh	290	79	27	26	9	36
	Aeh	360	60	17	17	5	22
	Ahe	-	47	-	20	-	-
	Bh	(280)	(37)	(13)	(16)	(6)	(19)
Tangelrendzina	L	190	93	49	17	9	58
	Of	190	56	30	11	6	36
	Oh	200	51	25	12	6	31
	Ohca	240	20	8	4	2	10

NMR: Alkyl-C in Podsol, L-Aeh: nach Hempfling et al. (1987); Bh: nach Schmidt et al. (2000); Tangelrendzina: nach Zech et al. (1987)

7.6 Konzentrationen des gesamten Alkyl-C, des extrahierbaren Alkyl-C und des aufklärbaren unlöslichen Alkyl-C im Podsol- und Tangelrendzinaprofil

Tab. 22 zeigt die Gehalte an Alkyl-C, die durch ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie in den Gesamtproben eines Podsols (Hempfling et al., 1987) und der in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen Tangelrendzina bestimmt wurden (Zech et al., 1990). Sie nahmen in den Podsol-Horizonten L bis Aeh von $220 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$ auf $360 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$ bzw. in den Tangelrendzina-Horizonten L bis Ohca von $190 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$ auf $240 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$ zu (Tab. 22 und Abb. 34).

Für den Ahe-Horizont des Podsols existieren keine Festkörper-NMR-Daten, für einen Bh-Horizont ermittelten z.B. Schmidt et al. (2000) den Alkyl-C-Gehalt. Deshalb ist in Abb. 34 nur die Horizontabfolge L bis Aeh berücksichtigt, aber nicht die beiden Horizonte Ahe und Bh.

Auf diese Angaben beziehen sich im Folgenden die Konzentrationen des im Rahmen der nasschemischen Analysen bestimmten Alkyl-C.

Nach Soxhlet-Extraktion (Abschnitt 6.2.5.1, Abb. 28) wurde der Anteil des löslichen Alkyl-C durch Lösungs-NMR-Messungen ermittelt. Im Gegensatz zum Gesamt-Alkyl-C sank dieser nach Abb. 34 im Podsol von $102 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$ (L-Horizont) auf $60 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$ (Aeh-Horizont; weitere Abnahme bis zum Bh-Horizont auf $37 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$) und in der Tangelrendzina von $93 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$ (L-Horizont) auf $20 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$ (Ohca-Horizont). Ein Anstieg der Werte war nur vom Of- zum Oh-Horizont des Podsols gegeben. Dementsprechend stellte der extrahierbare Alkyl-C im jeweiligen L-Horizont knapp die Hälfte, im Aeh- bzw. Ohca-Horizont jedoch nur noch 17% bzw. 8% des gesamten Alkyl-C dar.

Die Konzentrationen des unlöslichen Alkyl-C in allen Bodenhorizonten wurden aus den GC/MS-Daten für die entsprechenden unlöslichen Alkyl-C-Komponenten berechnet (Tab. 21; Abschnitt 3.2.3.10). Im Podsol traten die größten Werte im L- bzw. Oh-Horizont mit 21 bzw. $26 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$ auf, die kleinsten mit $18 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$ bzw. $17 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$ im Of- bzw. Aeh-Horizont. In der Tangelrendzina fielen sie von $17 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$ im L-Horizont auf $4 \text{ mg g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$ im Ohca-Horizont. Damit zeigten die durch GC/MS ermittelten Gesamtgehalte an Alkyl-C und an Alkyl-C-Komponenten in beiden Profilen den gleichen Kurvenverlauf (Abb. 32 und 34). Vom gesamten Alkyl-C ließen sich nur maximal 9-10% im jeweiligen L-Horizont identifizieren; dieser Anteil sank mit zunehmender Bodentiefe auf minimal 5% bzw. 2% im Aeh- und Ohca-Horizont.

Daraus folgt, dass durch den extrahierbaren und den mit der angewandten Methodik bestimmten unlöslichen Alkyl-C in den L-Horizonten knapp 60% des gesamten Alkyl-C erklärt werden konnten. In den Of- und Oh-Horizonten waren es noch 31-36%, im Aeh- bzw. Ohca-Horizont nur noch 22% bzw. 10%.

Für diese großen Diskrepanzen kommen folgende Ursachen in Betracht:

Mit zunehmender Bodentiefe wurde immer mehr Alkyl-C zu niedermolekularen, polaren und somit nicht GC/MS-fassbaren Spaltprodukten abgebaut.

Bezüglich der C-Bilanz fiel auf, dass die nasschemischen Spaltschritte aus dem Probenmaterial der L-, Of-, und Oh-Horizonte und dem Ohca-Horizont 91-99% des C_{org} freisetzen (Tab. 23). Dieser Anteil betrug für den Aeh-Horizont des Podsol nur 43% (Ahe-Horizont: 35%, Bh: 51%). Somit verblieben 57% des C_{org} , scheinbar aufgrund von Wechselwirkungen mit der mineralischen Bodensubstanz, im Rückstand nach der RuO_4 -Oxidation. Allerdings konnte aus zeitlichen Gründen nicht mittels Festkörper-NMR-Messungen überprüft werden, ob der C_{org} möglicherweise in beträchtlichem Maße aus Alkyl-C bestand.

Verschiedene Forschergruppen untersuchten Gesamt- oder HF-behandelte Bodenproben sowohl mittels CP/MAS-NMR- als auch mittels Bloch-Decay-Technik (Golchin et al., 1997; Smernik und Oades, 2000; Kögel-Knabner und Knicker, 2001). Sie fanden, dass die CP/MAS-Methode vor allem den Anteil des aromatischen Kohlenstoffs unterschätzt. Daraus ergibt sich meist eine Überschätzung des Alkyl-C-Anteils, die bis zu 30% betragen kann (siehe Golchin et al., 1997). Vergleichende CP/MAS- und Bloch-Decay-NMR-Messungen an Podsol- und Tangelrendzina-Horizonten hätten Aufschluss über mögliche Abweichungen gegeben. Bei Bestätigung der Überschätzung des Alkyl-C durch CP/MAS-NMR würde sich somit der Gehalt am Gesamt-Alkyl-C verringern und sich die „Ausbeuten“ an aufklärbarem Alkyl-C erhöhen.

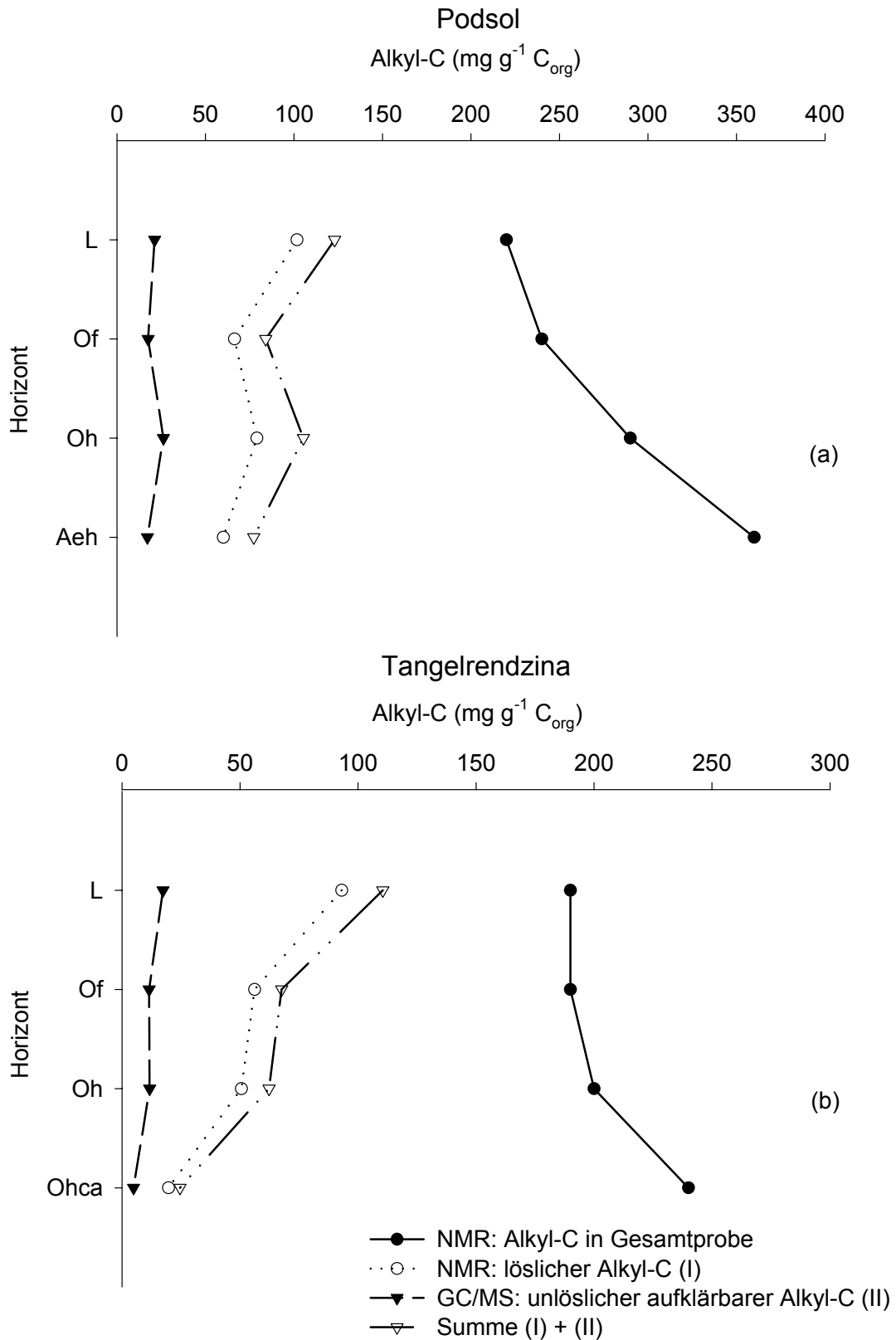


Abb. 34: Tiefenfunktion der Alkyl-C-Konzentrationen im (a) Podsol- und (b) Tangelrendzinaprofil: Alkyl-C in Gesamtprobe (NMR); löslicher Anteil (I; NMR), unlöslicher aufklärbarer Anteil (II; GC/MS) und insgesamt aufklärbarer Anteil (I + II; vgl. Tab. 22)

Tab. 23: Kohlenstoffbilanz für alle untersuchten Bodenhorizonte: Gehalte vor und nach der Gesamtanalyse, prozentuale Abnahme des organischen Kohlenstoffs

Boden	Horizont	Gehalt C _{org} (%) vor Analyse	Gehalt C _{org} (%) nach Analyse	Abnahme (%)
Podsol	L	48,4	0,4	99
	Of	47,5	0,9	97
	Oh	41,1	1,0	95
	Aeh	3,7	2,1	43
	Ahe	1,8	1,2	35
	Bh	4,3	2,1	51
Tangelrendzina	L	48,9	0,5	99
	Of	46,9	1,4	97
	Oh	46,6	2,3	95
	Ohca	31,1	2,8	91

8 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Das Analysenschema aus Versuchsansatz I (VA I) zur Isolierung, Identifizierung und Quantifizierung unlöslicher Alkyl-C-Komponenten wurde optimiert. Den wichtigsten Unterschied stellte die Ausklammerung der Ligninoxidation dar. Als Probenmaterial diente zunächst der Oh-Horizont des Podsoles. Im Vergleich zu VA I resultierten nach den einzelnen nasschemischen Analysenschritten ein breiteres Substanzspektrum und größere Ausbeuten an Alkyl-C-Komponenten. Möglicherweise lassen sich diese noch erhöhen, wenn die experimentellen Bedingungen weitergehend variiert werden (z.B. Reaktionsdauer, Mengenverhältnis Substrat zu Reagenz, Art des Reagenz).

Mit dem modifizierten Verfahren wurden ein Podsol- (L-Bh) und ein Tangelrendzinaprofil (L-Ohca) untersucht.

Der Alkyl-C beider Bodenprofile setzte sich im Wesentlichen aus den gleichen Stoffklassen zusammen. Die ω -Hydroxyalkansäuren dominierten das saure/basische Hydrolysat aller Horizonte. Die 1-Alkanole und α -, ω -Alkandiole herrschten in der Fraktion nach ITMS-Spaltung vor, die Fraktion nach RuO₄-Oxidation bestand vor allem aus Alkandisäuren. Die Verwendung isotope markierter Reagenzien hätte es von

diesen Reaktionsprodukten ausgehend erlaubt, exaktere Aussagen über die Strukturen ihrer Vorläufermoleküle zu machen.

Die Konzentrationen der sauer und basisch hydrolysierbaren Alkyl-C-Komponenten im Podsol zeigten Maxima im L- und Oh-Horizont (größter Wert: $40.858 \pm 1.230 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$). Sie nahmen in den Mineralbodenhorizonten zum Bh-Horizont deutlich ab (kleinster Wert: $20.260 \pm 491 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$). Die Gehalte nach ITMS-Spaltung blieben relativ konstant (maximal $2.521 \pm 903 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$). Dagegen reicherten sich die Alkyl-C-Komponenten nach RuO_4 -Oxidation von den organischen Auflagen zu den Mineralbodenhorizonten auf das 3-fache (bis zu $6.675 \pm 1.558 \text{g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) an.

In der Tangelrendzina fielen die im Vergleich zum Podsol geringeren Gehalte nach Hydrolyse vom L-Horizont ($27.567 \pm 3.183 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) kontinuierlich zum Ohca-Horizont ($5.934 \pm 536 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$). Die Werte für die Produkte der ITMS-Spaltung und der RuO_4 -Oxidation waren eher gering ($531 \pm 71 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ bis $2.761 \pm 747 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$).

Die sauer und basisch hydrolysierbaren Alkyl-C-Komponenten, d.h. im Wesentlichen Cutin und Suberinmonomere, stellten in beiden Bodenprofilen den größten Teil des Alkyl-C dar. Ihr Eintrag durch Streufall, durch Wurzeln, ihr enzymatischer Abbau und Verlagerungsprozesse bestimmten den jeweiligen Kurvenverlauf der Gesamtkonzentrationen. Im Podsol zeigten sie Maxima im L-, Oh- (größter Wert: $44.752 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) und Ahe-Horizont, und Minima im Of-, Aeh- und Bh-Horizont (kleinster Wert: $26.335 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$). Die Gesamtgehalte in der Tangelrendzina sanken dagegen vom L-Horizont ($28.920 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$) kontinuierlich zum Ohca-Horizont ab ($7.642 \mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$).

Eine Anreicherung von Alkyl-C-Komponenten im Zuge der Streuzersetzung und Humifizierung war nur für einzelne Verbindungen im Podsol festzustellen. Dazu gehörten einige Suberinmonomere, die durch saure/basische Hydrolyse freigesetzt wurden sowie einige kurzkettige Dicarbonsäuren als Produkte der RuO_4 -Oxidation.

Am gesamten Alkyl-C machte der unlösliche, mit GC/MS bestimmbare Alkyl-C knapp 10% im L- und minimal 5% bzw. 2% im Aeh- und Ohca-Horizont aus. Zusammen mit dem extrahierbaren Alkyl-C nahm der Anteil des auflösbaren Alkyl-C von 60% im L-Horizont auf 22% bzw. 10% im Aeh- bzw. Ohca-Horizont ab. Folgende Erklärungen sind denkbar: zum einen könnte nach der chemischen Prozedur ein Teil des Alkyl-C in manchen Bodenrückständen verblieben sein; zum anderen erfolgte in tieferen Bodenhorizonten möglicherweise ein verstärkter Abbau von Alkyl-C zu nicht GC/MS-

fassbaren Spaltprodukten. Der „Verlust“ an Alkyl-C in niedermolekularer, polarer Form lässt sich jedoch erst nach Anwendung geeigneter chemisch-analytischer Methoden quantifizieren. Weiterhin überschätzt die CP/MAS-NMR-Spektroskopie vermutlich den Alkyl-C-Gehalt in den Gesamtproben, der als Bezugsbasis zur Ermittlung der Ausbeuten an aufklärbarem Alkyl-C dient. Deshalb erscheint der Einsatz weiterer NMR-Techniken - z.B. Bloch-Decay - zweckmäßig, um Messergebnisse vergleichen und Abweichungen feststellen zu können.

Die Charakterisierung des Alkyl-C in Böden sollte neben den Humusformen Rohhumus und Tangelhumus auch die Formen Mull und Moder einbeziehen. Dies ermöglicht es, Unterschiede im Umsatz des Alkyl-C in Böden verschiedener Genese abzuleiten.

Literatur

- Almendros G., Sanz J. (1991): Structural study on the soil humin fraction – boron trifluoride-methanol transesterification of soil humin preparations. *Soil Biol. Biochem.* **23**, 1147-1154.
- Almendros G., Sanz J., González-Vila F.J., Martin F. (1991): Evidence for a polyalkyl nature of soil humin. *Naturwissenschaften* **78**, 359-362.
- Almendros G., Guadalix M.E, González-Vila F.J., Martin F. (1996): Preservation of aliphatic macromolecules in soil humins. *Org. Geochem.* **24**, 651-659.
- Almendros G., Guadalix M.E., González-Vila F.J., Martin F. (1998): Distribution of structural units in humic substances as revealed by multi-step selective degradations and ¹³C-NMR of successive residues. *Soil Biol. Biochem.* **30**, 755-765.
- Ambler A., Jacquesy J.C., Jambu P., Joffre J., Maggi-Churin R. (1991): Polar lipid fraction in soil: a kerogen-like matter. *Org. Geochem.* **17**, 341-349.
- Ambler A., Jambu P., Parlanti E., Joffre J., Riffe C. (1994): Incorporation of natural monoacids from plant residues into an hydromorphic forest podzol. *Eur. J. Soil Sci.* **45**, 175-182.
- Augris N., Balesdent J., Mariotti A., Derenne S., Largeau C. (1998): Structure and origin of insoluble and non-hydrolyzable, aliphatic organic matter in a forest soil. *Org. Geochem.* **28**, 119-124.
- Avsejs L.A., Nott C.J., Maxwell J.R., Evershed R.P. (1998): Hydroxy and ketonic androstanes: a new class of sterol diagenetic product in peat. *Org. Geochem.* **28**, 749-753.
- Batjes N.H. (1996): Total carbon and nitrogen in the soils of the world. *Eur. J. Soil Sci.* **47**, 151-163.
- Bhatt M.V., Kulkarni S.U. (1983): Cleavage of ethers. *Synthesis* **1983/1**, 249-282.
- Bisseret P., Zundel M., Rohmer M. (1985): Prokaryotic triterpenoids. 2. 2β-Methylhopanoids from *Methylobacterium organophilum* and *Nostoc muscorum*, a new series of prokaryotic triterpenoids. *Eur. J. Biochem.* **150**, 29-34.
- Browning B.L. (1967): Methods of wood chemistry. Wiley, New York, 394-396.

Bull I.D., van Bergen P.F., Poulton P.R., Evershed R.P. (1998): Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted Classical Experiments - II. Soils from the Hoosfield Spring Barley Experiment treated with different quantities of manure. *Org. Geochem.* **28**, 11-26.

Bull I.D., van Bergen P.F., Nott C.J., Poulton P.R., Evershed, R.P. (2000): Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted Classical Experiments - V. The fate of lipids in different long-term experiments. *Org. Geochem.* **31**, 389-408.

Caputo R., Mangoni L., Neri O., Palumbo G. (1981): Direct conversion of oxiranes to alkenes by chlorotrimethylsilane and sodium iodide. *Tetrahedron Lett.* **22**, 3551-3552.

Chang H.-M., Allan G.G.(1971): Part five: Reactions of lignins: Oxidation. In: K. V. Sarkanen, C.H. Ludwig (eds.), *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*. Wiley, New York, 463-468.

Corbett R.E., Cumming S.D. (1971): Lichens and fungi. Part VII. Extractives from the lichen *Sticta mougeotiana* var. *Dissecta* Del. *J. Chem. Soc. (C)*, 955-960.

Courtney J.L., Swansborough K.F. (1972): Ruthenium Tetroxide Oxidations. *Rev. Pure and Appl. Chem.* **22**, 47-54.

Crisp C.E. (1965): The biopolymer cutin. Ph. D., Univ. of California, Davis, USA. *Diss. Abstr.* **26 (8)**, 4205.

Crossman Z.M., McNamara N., Parekh N., Ineson P., Evershed R.P. (2001): A new method for identifying the origins of simple and complex hopanoids in sedimentary materials using stable isotope labelling with $^{13}\text{CH}_4$ and compound specific stable isotope analyses. *Org. Geochem.* **32**, 359-364.

Dastillung M., Albrecht P., Ourisson G. (1980): Aliphatic and polycyclic alcohols in sediments: Hydroxylated derivatives of hopane and of 3-methylhopane. *J. Chem. Res. (S)*, 168-169. *J. Chem. Res. (M)*, 2353-2374.

Dehmer J. (1993): Petrology and organic geochemistry of peat samples from a raised bog in Kalimantan (Borneo). *Org. Geochem.* **20**, 349-362.

Erwin J., Bloch K. (1964): Biosynthesis of unsaturated fatty acids in microorganisms. *Science* **143**, 1006-1012.

Eglinton G., Hunneman D.H., Douraghi-Zadeh K. (1968): Gas chromatographic – mass spectrometric studies of long chain hydroxy acids – II. The hydroxy acids and fatty acids of a 5000-year-old lacustrine sediment. *Tetrahedron* **24**, 5929-5941.

van Eijk G.W., Roeijmans H.J., Seykens D. (1986): Hopanoids from the entomogenous fungi *Aschersonia aleyrodidis*. *Tetrahedron Lett.* **27**, 2533-2534.

- Ensminger A., van Dorsselaer A., Spyckerelle Ch., Albrecht P., Ourisson G. (1974): Pentacyclic triterpenes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance. In: B. Tissot, F. Bienner (eds.), *Advances in organic geochemistry 1973*, Editions Technip, Paris, 245-260.
- FAO, 1988. *FAO/Unesco Soil Map of the World, Revised Legend, with corrections and updates. World Soil Resources Report 60*. FAO, Rome (reprinted with updates as Technical Paper 20, ISRIC, Wageningen, 1997).
- Farrimond, P., Head, I.M., Innes, H.E. (2000): Environmental influence on the biohopanoid composition of recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2985-2992.
- Förster H.J., Biemann K., Haigh W.G., Tattrie N.H., Colvin J.R. (1973): The structure of novel C₃₅ pentacyclic terpenes from *Acetobacter xylinum*. *Biochem. J.* **135**, 133-143.
- Fulco, A.J. (1974): Metabolic alterations of fatty acids. *Ann. Rev. Biochem.* **43**, 215-241.
- Gawalek G. (1969): *Einschlussverbindungen, Additionsverbindungen, Clathrate*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 187-226.
- Gillan F.T., Johns R.B. (1982): Oxidic diagenetic products as indicators of past oceanic algal populations and diversity. *Nature* **298**, 744-746.
- Gobé V., Lemée L., Amblès A. (2000): Structure elucidation of soil macromolecular lipids by preparative pyrolysis and thermochemolysis. *Org. Geochem.* **31**, 409-419.
- Golchin A., Clarke P., Baldock J.A., Higashi T., Skjemstad J.O., Oades J.M. (1997): The effects of vegetation and burning on the chemical composition of soil organic matter in a volcanic ash soil as shown by ¹³C NMR spectroscopy. I. Whole soil and humic acid fraction. *Geoderma* **76**, 155-174.
- Goñi M.A., Hedges J.I. (1990): The diagenetic behavior of cutin acids in buried conifer needles and sediments from a coastal marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 3083-3093.
- Goossens H., de Leeuw J.W., Rijpstra W.I.C., Meyburg G.J., Schenck P.A. (1989): Lipids and their mode of occurrence in bacteria and sediments - I. A methodological study of the lipid composition of *Acinetobacter calcoaceticus* LMD 79-41. *Org. Geochem.* **14**, 15-25.
- Grasset L., Amblès A. (1998a): Structural study of soil humic acids and humin using a new preparative thermochemolysis technique. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **47**, 1-12.

Grasset L., Amblès A. (1998b): Structure of humin and humic acid from an acid soil as revealed by phase transfer catalyzed hydrolysis. *Org. Geochem.* **29**, 881-891.

Grasset L., Amblès A. (1998c): Aliphatic lipids released from a soil humin after enzymatic degradation of cellulose. *Org. Geochem.* **29**, 893-897.

Grasset L., Guignard C., Amblès A. (2002): Free and esterified aliphatic carboxylic acids in humin and humic acids from a peat sample as revealed by pyrolysis with tetramethylammonium hydroxide or tetraethylammonium acetate. *Org. Geochem.* **33**, 181-188.

Guggenberger G., Pichler M., Hartmann R., Zech W. (1996): Polycyclic aromatic hydrocarbons in different forest soils: Mineral horizons. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **159**, 565-573.

Gunstone F.D., Harwood J.L., Padley F.B. (1986): *The Lipid Handbook*. Chapman and Hall, London, 453-457.

Gurr M.I., James A.T. (1980): *Lipid biochemistry: an introduction*. Chapman and Hall, London, 155-177.

Haider K. (1999): Von der toten organischen Substanz zum Humus. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **162**, 363-371.

Hartung J., Elpelt B., Klösener K.-H. (1989): *Statistik. Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik*. Oldenbourg-Verlag, München, 344-346.

Harvey G.R. und Boran, D.A. (1985): Geochemistry of humic substances in seawater. In: G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy (eds.), *Humic substances in soil, sediment and water*. Wiley-Interscience, New York, 233-247.

Hempfling R., Ziegler F., Zech W., Schulten H.-R. (1987): Litter decomposition and humification in acidic forest soils studied by chemical degradation, IR and NMR spectroscopy and pyrolysis field ionization mass spectrometry. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **150**, 179-186.

Hempfling R., Schulten H.-R. (1991): Pyrolysis-(gas chromatography/) mass spectrometry of agricultural soils and their humic fractions. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **154**, 425-430.

Holloway P.J. (1982): The chemical constitution of plant cutins. In: D.F. Cutler, K.L. Alvin, C.E. Price (eds.), *The plant cuticle*. Academic Press, London, 45-85.

- Holloway P.J. (1984): Cutins and suberins, the polymeric plant lipids. In.: H.K. Mangold (ed.), *CRC Handbook of chromatography, Lipids*, Vol.1. CRC Press, Boca Raton, Florida, 321-345.
- Huang Y., Bol R., Harkness D.D., Ineson P., Eglinton G. (1996): Post-glacial variations in distributions, ^{13}C and ^{14}C contents of aliphatic hydrocarbons and bulk organic matter in three types of British acid upland soils. *Org. Geochem.* **24**, 273-287.
- Huneck S. (1971): Chemie und Biosynthese der Flechtenfarbstoffe. *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **29**, 209-306.
- Innes H.E., Bishop A.N., Head I.M., Farrimond P. (1997): Preservation and diagenesis of hopanoids in Recent lacustrine sediments of Priest Pot, England. *Org. Geochem.* **26**, 565-576.
- Innes H.E., Bishop A.N., Fox P.A., Head I.M., Farrimond P. (1998): Early diagenesis of bacteriohopanoids in Recent sediments of Lake Pollen, Norway. *Org. Geochem.* **29**, 1285-1295.
- Isley W., Zingaro, R.A., Zoeller J.H.Jr. (1986): The reactivity of ruthenium tetroxide towards aromatic and etheric functionalities in simple organic compounds. *Fuel* **65**, 1216-1220.
- Jaffé R., Elismé T., Cabrera A.C. (1996): Organic geochemistry of seasonally flooded rain forest soils: molecular composition and early diagenesis of lipid components. *Org. Geochem.* **25**, 9-17.
- Jambu P., Amblès A., Jacquesy J.C., Secouet B., Parlanti E. (1993): Incorporation of natural alcohols from plant residues into a hydromorphic forest-podzol. *J. Soil Sci.* **44**, 135-146.
- Kannenber E., Blume A., McElhaney R.N., Poralla K. (1983): Monolayer and calorimetric studies of phosphatidylcholines containing branched-chain fatty acids and of their interactions with cholesterol and with a bacterial hopanoid in model membranes. *Biochim. Biophys. Acta* **733**, 111-116.
- Kannenber E., Poralla K. (1999): Hopanoid biosynthesis and function in bacteria. *Naturwissenschaften* **86**, 168-176.
- Kögel-Knabner I. (1992): Forest soil organic matter: structure and formation. *Bayreuther Bodenkundliche Berichte* **24**.
- Kögel-Knabner I., Knicker H. (2001): Characterisation of native and non-native organic matter in soils by means of ^{13}C CPMAS NMR spectroscopy. In: R.S. Swift, K.M. Spark (eds.), *Understanding and managing organic matter in soils, sediments and waters*. International Humic Substance Society, Australia and New Zealand Chapters, 141-148.

- Kögel-Knabner I., Zech W., Hatcher P.G. (1988): Chemical composition of the organic matter in forest soils: the humus layer. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **151**, 331-340.
- Kögel-Knabner I., Ziegler F., Riederer M., Zech W. (1989): Distribution and decomposition pattern of cutin and suberin in forest soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **152**, 409-413.
- Kolattukudy P.E. (1980a): Biopolyester membranes of plants: cutin and suberin. *Science* **208**, 990-1000.
- Kolattukudy P.E. (1980b): Cutin, suberin, and waxes. In: P.K. Stumpf (ed.), *The biochemistry of plants, Vol. 4: Lipids, structure and function*. Academic Press, New York. 571-645.
- Kolattukudy P.E. (1981): Structure, biosynthesis and biodegradation of cutin and suberin. *Ann. Rev. Plant Physiol. and Plant Mol. Biol.* **32**, 539-567.
- Kolattukudy P.E., Walton T.J., Kushwaha R.P.S. (1973): Biosynthesis of the C₁₈ family of cutin acids: ω -Hydroxyoleic acid, ω -Hydroxy-9,10-epoxystearic acid, 9,10,18-Trihydroxystearic acid and their Δ^{12} -unsaturated analogs. *Biochemistry* **12**, 4488-4498.
- Kolattukudy P.E., Agrawal V.P. (1974): Structure and composition of aliphatic constituents of potato tuber skin (suberin). *Lipids* **9**, 682-691.
- Krosshavn M., Southon T.E., Steinnes E. (1992): The influence of vegetational origin and degree of humification of organic soils on their chemical composition, determined by solid-state ¹³C NMR. *J. Soil Sci.* **43**, 485-493.
- de Leeuw J.W., Largeau C. (1993): A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal, and petroleum formation. In: M.H. Engels, S. Macko (eds.), *Organic geochemistry*. Plenum Press, New York. 23-72.
- Leo R.F., Parker P.L. (1966): Branched-chain fatty acids in sediments. *Science* **152**, 649-650.
- Lichtfouse E., Leblond C., Da Silva M., Behar F. (1998a): Occurrence of biomarkers and straight-chain biopolymers in humin: implication for the origin of soil organic matter. *Naturwissenschaften* **85**, 497-501.
- Lichtfouse E., Chenu C., Baudin F., Leblond C., Da Silva M., Behar F., Derenne S., Largeau C., Wehrung P., Albrecht P. (1998b): A novel pathway of soil organic matter formation by selective preservation of resistant straight-chain biopolymers: chemical and isotope evidence. *Org. Geochem.* **28**, 411-415.
- Martin F., del Rio J.C., González-Vila F.J., Verdejo T. (1995): Pyrolysis derivatization of humic substances. 2. Pyrolysis of soil humic acids in the presence of tetramethylammonium hydroxide. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **31**, 75-83.

- Matzke K., Riederer M. (1991): A comparative study into the chemical constitution of cutins and suberins from *Picea abies* (L.) Karst., *Quercus robur* L., and *Fagus sylvatica* L. *Planta* **185**, 233-245.
- McKinney D.E., Bortiatynski J.M., Carson D.M., Clifford D.J., de Leeuw J.W., Hatcher, P.G. (1996): Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis of the aliphatic biopolymer cutan: insights into the chemical structure. *Org. Geochem.* **24**, 641-650.
- Michaelis W., Richnow H.H., Jenisch A. (1989): Structural studies of marine and riverine humic matter by chemical degradation. *Sci. Total Environ.* **81/82**, 41-50.
- Naafs, D.F.W., van Bergen P.F. (2002): A qualitative study on the chemical composition of ester-bound moieties in an acidic andosolic forest soil. *Org. Geochem.* **33**, 189-199.
- Nes W.D., Lopez M., Zhou W., Guo D., Dowd P.F., Norton R.A. (1997): Sterol utilization and metabolism by *Heliothis zea*. *Lipids* **32**, 1317-1323.
- Neunlist S., Holst O., Rohmer M. (1985): Prokaryotic triterpenoids. The hopanoids of the purple non-sulphur bacterium *Rhodomicrobium vannielii*: an aminotriol and its aminoacyl derivatives, *N*-tryptophanyl and *N*-ornithinyl aminotriol. *Eur. J. Biochem.* **147**, 561-568.
- Neunlist S., Rohmer M. (1985): Novel hopanoids from the methylotrophic bacteria *Methylococcus capsulatus* and *Methylomonas methanica*: (22S)-35-aminobacteriohopane-30,31,32,33,34-pentol and (22S)-35-amino-3 β -methylbacteriohopane-30,31,32,33,34-pentol. *Biochem. J.* **231**, 635-639.
- Neunlist S., Bisseret P., Rohmer M. (1988): The hopanoids of the purple non-sulfur bacteria *Rhodopseudomonas palustris* and *Rhodopseudomonas acidophila* and the absolute configuration of bacteriohopanetetrol. *Eur. J. Biochem.* **171**, 245-252.
- Nierop K.G.J. (1998): Origin of aliphatic compounds in a forest soil. *Org. Geochem.* **29**, 1009-1016.
- Nip M., Tegelaar E.W., Brinkhuis H., de Leeuw J.W., Schenck P.A., Holloway P.J. (1986a): Analysis of modern and fossil plant cuticles by Curie point Py-GC and Curie point Py-GC-MS: recognition of a new, highly aliphatic and resistant biopolymer. *Org. Geochem.* **10**, 769-778.
- Nip M., Tegelaar E.W., de Leeuw J.W., Schenck P.A. (1986b): A new non-saponifiable highly aliphatic and resistant biopolymer in plant cuticles. *Naturwissenschaften* **73**, 579-585.
- Olah G.A., Narang S.C. (1982): Iodotrimethylsilane - a versatile synthetic reagent. *Tetrahedron* **38**, 2225-2277.

Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum, 1996, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig, 535-539.

Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M. (1979): The hopanoids. Paleochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure Appl. Chem.* **51**, 709-729.

Ourisson G., Rohmer M., Poralla K. (1987): Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates. *Ann. Rev. Microbiol.* **41**, 301-333.

Ourisson G., Albrecht P. (1992): Hopanoids. 1. Geohopanoids: the most abundant natural products on earth? *Acc. Chem. Res.* **25**, 398-402.

Ourisson G., Rohmer M. (1992): Hopanoids. 2. Biohopanoids: a novel class of bacterial lipids. *Acc. Chem. Res.* **25**, 403-408.

Pichler M., Guggenberger G., Hartmann R., Zech W. (1996): Polycyclic aromatic hydrocarbons in different forest humus types. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **3**, 24-31.

Poralla K. (1982): Hopanoide – Steroidäquivalente in Membranen von Bakterien und ein möglicher Seitenzweig bei der Evolution der Steroidbiosynthese. *Forum Mikrobiol.* **5**, 176-179.

Prahl F.G., Hayes J.M., Xie T.-M. (1992): Diploptene: An indicator of terrigenous organic carbon in Washington coastal sediments. *Limnol. Oceanogr.* **37**, 1290-1300.

Preston C.M., Shipitalo S.-E., Dudley R.L., Fyfe C.A., Mathur S.P., Levesque M. (1987): Comparison of ¹³C CPMAS NMR and chemical techniques for measuring the degree of decomposition in virgin and cultivated peat profiles. *Can. J. Soil Sci.* **67**, 187-198.

Quirk M.M., Wardroper A.M.K., Wheatley R.E., Maxwell J.R. (1984): Extended hopanoids in peat environments. *Chem. Geol.* **42**, 25-43.

Renoux J.M., Rohmer M. (1985): Prokaryotic triterpenoids. New bacteriohopanetetrol cyclitol ethers from the methylotrophic bacterium *Methylobacterium organophilum*. *Eur. J. Biochem.* **151**, 405-410.

Richnow H.H., Jenisch A., Michaelis W. (1992): Structural investigations of sulphur-rich macromolecular oil fractions and a kerogen by sequential chemical degradation. *Org. Geochem.* **19**, 351-370.

Richnow H.H., Seifert R., Hefter J., Link M., Francke W., Schaefer G., Michaelis W. (1997): Organic pollutants associated with macromolecular soil organic matter: mode of binding. *Org. Geochem.* **26**, 745-758.

- Riederer M., Matzke K., Ziegler F., Kögel-Knabner I. (1993): Occurrence, distribution and fate of the lipid plant biopolymers cutin and suberin in temperate forest soils. *Org. Geochem.* **20**, 1063-1076.
- Ries-Kautt M., Albrecht P. (1989): Hopane-derived triterpenoids in soils. *Chem. Geol.* **76**, 143-151.
- del Rio J.C., González-Vila F.J., Martín F. (1992): Variation in the content and distribution of biomarkers in two closely situated peat and lignite deposits. *Org. Geochem.* **18**, 67-78.
- Rohmer M., Dastillung M., Ourisson G. (1980): Hopanoids from C₃₀ to C₃₅ in recent muds. *Naturwissenschaften* **67**, 456-458.
- Rohmer M., Ourisson G. (1986): Unsaturated bacteriohopanepolyols from *Acetobacter acetii* ssp. *xylinum*. *J.Chem. Res.(S)*, 356-357, *J.Chem. Res.(M)*, 3037-3059.
- Rohmer M., Bissere P., Neunlist S. (1992): The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and precursors of ubiquitous molecular fossils. In: J.M. Moldowan, P. Albrecht, R.P. Philp (eds.), *Biological markers in sediments and petroleum*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1-17.
- Saiz-Jimenez C. (1996): The chemical structure of humic substances: recent advances. In: A. Piccolo (ed.), *Humic substances in terrestrial ecosystems*. Elsevier, Amsterdam, 1-44.
- Schmidt H.W., Mérida T., Schönherr J. (1981): Water permeability and fine structure of cuticular membranes isolated enzymatically from leaves of *Clivia miniata* Reg. *Z. Pflanzenphysiol.* **105**, 41-51.
- Schmidt H.W., Schönherr J. (1982): Development of plant cuticles: occurrence and role of non-ester bonds in cutin of *Clivia miniata* Reg. leaves. *Planta* **156**, 380-384.
- Schmidt M.W.I., Knicker H., Kögel-Knabner I. (2000): Organic matter accumulation in Aeh and Bh horizons of a Podzol – chemical characterization in primary organo-mineral associations. *Org. Geochem.* **31**, 727-734.
- Schouten S., Moerkerken P., Gelin F., Baas M., de Leeuw J.W., Sinninghe Damsté J.S. (1998): Structural characterization of aliphatic, non-hydrolyzable biopolymers in freshwater algae and a leaf cuticle using ruthenium tetroxide degradation. *Phytochemistry* **49**, 978-993.
- Seifert W.K., Moldowan J.M. (1979): The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. In: Douglas A.G., Maxwell J.R. (eds.), *Advances in organic geochemistry*. Pergamon Press, Oxford, 229-237.

Smernik R.J., Oades J.M. (2000): The use of spin counting for determining quantitation in solid state ^{13}C NMR spectra of natural organic matter. 2. HF-treated soil fractions. *Geoderma* **96**, 159-171.

Soil Survey Staff (1975): Soil Taxonomy. Agric. Handbook 436. Soil Conservation Service, USDA, U.S. Gov. Printing Office, Washington, D.C.

Standen G., Boucher R.J., Rafalska-Bloch J., Eglinton G. (1991): Ruthenium tetroxide oxidation of natural organic macromolecules: Messel kerogen. *Chem. Geol.* **91**, 297-313.

Summons R.E., Jahnke L.L., Hope J.M., Logan G.A. (1999): 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature* **400**, 554-557.

Tegelaar E.W., de Leeuw J.W., Largeau S., Derenne S., Schulten H.-R., Müller R., Boon J.J., Nip M., Sprenkels J.C.M. (1989a): Scope and limitations of several pyrolysis methods in the structural elucidation of a macromolecular plant constituent in the leaf cuticle of *Agave americana* L. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **15**, 29-54.

Tegelaar E.W., de Leeuw J.W., Saiz-Jimenez C. (1989b): Possible origin of aliphatic moieties in humic substances. *Sci Total. Environ.* **81/82**, 1-17.

Tegelaar E.W., Kerp H., Visscher H., Schenck P.A., de Leeuw J.W. (1991): Bias of the paleobotanical record as a consequence of variations in the chemical composition of higher vascular plant cuticles. *Paleobiology* **17**, 133-144.

Tegelaar E.W., Hollman G., van der Vegt P., de Leeuw J.W., Holloway P.J. (1995): Chemical characterization of the periderm tissue of some angiosperm species: recognition of an insoluble, non-hydrolyzable, aliphatic biomacromolecule (suberan). *Org. Geochem.* **23**, 239-250.

Trifilieff S., Sieskind O., Albrecht P. (1992): Biological markers in petroleum asphaltene: possible mode of incorporation. In: J.M. Moldowan, P. Albrecht, R.P. Philp (eds.), *Biological markers in sediments and petroleum*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 350-369.

Tritz J.-P., Herrmann D., Bissere P., Connan J., Rohmer M. (1999): Abiotic and biological hopanoid transformation: towards the formation of molecular fossils of the hopane series. *Org. Geochem.* **30**, 499-514.

Turfitt G.E. (1948): The microbiological degradation of steroids. 4. Fission of the steroid molecule. *Biochem. J.* **42**, 376-383.

Villena J.F., Dominguez E., Stewart D., Heredia A. (1999): Characterization and biosynthesis of non-degradable polymers in plant cuticles. *Planta* **208**, 181-187.

- Walton T.J. (1990): Waxes, cutin and suberin. In: Harwood, J.L., Bowyer, J.R. (eds.), *Methods in plant biochemistry, Vol. 4: Lipids, membranes and aspects of photobiology*. Academic Press, London, 105-158.
- Watson D.F., Farrimond P. (2000): Novel polyfunctionalised geohopanoids in a recent lacustrine sediment (Priest Pot, UK). *Org. Geochem.* **31**, 1247-1252.
- Zech W., Guggenberger G. (1996): Organic matter dynamics in forest soils of temperate and tropical ecosystems. In: A. Piccolo (ed.), *Humic substances in terrestrial ecosystems*. Elsevier, Amsterdam, 101-170.
- Zech W., Hempfling R., Haumaier L., Schulten H.-R., Haider K. (1990): Humification in subalpine Rendzinas: chemical analyses, IR and ^{13}C NMR spectroscopy and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *Geoderma* **47**, 123-138.
- Zech W., Johansson M.B., Haumaier L., Malcolm R.L. (1987): CPMAS ^{13}C NMR and IR spectra of spruce and pine litter and of the Klason lignin fraction at different stages of decomposition. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **150**, 262-265.
- Zech W., Kögel-Knabner I. (1994): Patterns and regulation of organic matter transformation in soils: litter decomposition and humification. In: E.-D. Schulze (ed.), *Flux control in biological systems: from the enzyme to the population and ecosystem level*. Academic Press, San Diego, 303-334.
- Zelles L., Palojärvi A., Kandeler E., von Lützow M., Winter K., Bai Q. Y. (1997): Changes in soil microbial properties and phospholipid fatty acid fractions after chloroform fumigation. *Soil Biol. Biochem.* **29**, 1325-1336.
- Ziegler F. (1989): Changes of lipid content and lipid composition in forest humus layers derived from Norway spruce. *Soil Biol. Biochem.* **21**, 237-243.
- Ziegler F., Zech W. (1990): Decomposition of beech litter cutin under laboratory conditions. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **153**, 373-374.
- Zundel M., Rohmer M. (1985a): Prokaryotic triterpenoids. 2. 3β -Methylhopanoids from *Acetobacter* species and *Methylococcus capsulatus*. *Eur. J. Biochem.* **150**, 23-27.
- Zundel M., Rohmer M. (1985b): Hopanoids of the methylotrophic bacteria *Methylococcus capsulatus* and *Methylomonas* sp. as possible precursors of C_{29} and C_{30} hopanoid chemical fossils. *FEMS Microbiol. Lett.* **28**, 61-64.

Anhang

Tab. A1:

Identifizierte Hopanoide in $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ in allen Podsolhorizonten nach Freisetzung durch Lösungsmittlextraktion, ITMS-Spaltung und RuO_4 -Oxidation: Strukturen und Konzentrationen.

Tab. A2:

Identifizierte Sterole in $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ in allen Podsolhorizonten nach Freisetzung durch Lösungsmittlextraktion und Hydrolyse: Strukturen und Konzentrationen.

Tab. A3-A5:

Versuchsansatz I: Identifizierte Alkyl-C-Komponenten (ACK) in $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ im Oh-Horizont des Podsols nach Freisetzung durch saure Hydrolyse, Ligninoxidation und basische Hydrolyse (A3), durch ITMS-Spaltung (A4) und RuO_4 -Oxidation (A5): Strukturen, Konzentrationen und Konzentrationen des entsprechenden Alkyl-C-Anteils, jeweils Mittelwerte mit Standardfehlern.

Tab. A6-A11:

Versuchsansatz II: Identifizierte Alkyl-C-Komponenten (ACK) in $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ in allen Podsol- und Tangelrendzina-Horizonten nach Freisetzung durch saure und basische Hydrolyse (A6, A7), durch ITMS-Spaltung (A8, A9) und durch RuO_4 -Oxidation (A10, A11): Strukturen, Konzentrationen und Konzentrationen des entsprechenden Alkyl-C-Anteils, jeweils Mittelwerte mit Standardfehlern.

Tab. A1: Identifizierte Hopanoide in $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ in allen Podsolhorizonten nach Freisetzung durch Lösungsmittlextraktion, ITMS-Spaltung und RuO_4 -Oxidation: Strukturen und Konzentrationen

Lösungsmittlextraktion		L	Of	Oh	Aeh	Ahe	Bh
Alkohole	C_{32}	–	132	213	183	170	124
	C_{33}	–	–	–	41	34	28
	C_{33} , Diol	–	–	–	87	71	49
Säure	C_{32}	–	–	46	101	76	84
gesamt		–	132	259	403	336	280
ITMS-Spaltung							
Kohlenwasserstoff	C_{35}	–	55	77	98	34	61
RuO ₄ -Oxidation							
Säure	C_{32}	–	113	128	64	–	102
Gesamtkonzentration ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)		–	300	464	565	370	443

Tab. A2: Identifizierte Sterole in $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ in allen Podsolhorizonten nach Freisetzung durch Lösungsmittlextraktion und Hydrolyse: Strukturen und Konzentrationen

Lösungsmittlextraktion	L	Of	Oh	Aeh	Ahe	Bh
Campesterol	–	116	83	45	49	34
Sitosterol	1423	1357	589	193	246	163
gesamt	1423	1473	672	238	295	197
Hydrolyse						
Sitosterol	223	408	307	–	–	–
Gesamtkonzentration ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	1646	1881	979	238	295	197

Tab. A3: Versuchsansatz I: Identifizierte Alkyl-C-Komponenten (ACK) in $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ im Oh-Horizont des Podsols nach Freisetzung durch saure Hydrolyse, Ligninoxidation und basische Hydrolyse: Strukturen, Konzentrationen und Konzentrationen des entsprechenden Alkyl-C-Anteils, jeweils Mittelwerte mit Standardfehlern. Benennung der Komponenten wie in Tab. 7, Teil B, Abschnitt 4.2.

Alkyl-C-Komponente	saure Hydrolyse		Ligninoxidation		basische Hydrolyse	
	ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)
<i>Alkansäuren</i>						
C ₁₂	82,3 ± 4,1	54,3 ± 2,7	15,6 ± 2,2	10,3 ± 1,5	21,7 ± 2,9	14,3 ± 1,9
C ₁₄	190,8 ± 7,1	130,5 ± 4,8	19,1 ± 0,9	13,1 ± 0,6	52,4 ± 10,1	35,9 ± 6,9
C _{15(i)}	25,7 ± 0,8	17,8 ± 0,6	—	—	—	—
C _{15(ai)}	14,7 ± 0,6	10,2 ± 0,4	—	—	—	—
C ₁₅	10,8 ± 0,7	7,5 ± 0,5	—	—	—	—
MeC ₁₅	34,2 ± 5,5	24,0 ± 3,9	—	—	—	—
C ₁₆	159,4 ± 18,5	112,1 ± 13,0	23,4 ± 2,6	16,5 ± 1,8	39,2 ± 8,9	27,5 ± 6,3
C _{17(i)}	25,8 ± 1,2	18,4 ± 0,8	—	—	—	—
C _{17(ai)}	49,8 ± 0,4	35,4 ± 0,4	—	—	—	—
C ₁₈	105,2 ± 2,8	75,5 ± 2,9	—	—	—	—
C ₁₉	29,6 ± 1,2	21,5 ± 0,9	—	—	—	—
C ₂₁	42,0 ± 4,2	31,0 ± 3,1	—	—	—	—
C ₂₂	363,6 ± 5,1	269,5 ± 3,8	34,4 ± 1,6	25,5 ± 1,2	88,1 ± 23,3	65,3 ± 17,3
C ₂₃	27,2 ± 0,2	20,3 ± 0,2	—	—	—	—
C ₂₄	267,2 ± 4,3	200,4 ± 3,2	24,6 ± 0,5	18,4 ± 0,4	67,8 ± 16,2	50,9 ± 12,1
C ₂₅	10,1 ± 5,3	7,6 ± 4,0	—	—	—	—
C ₂₆	55,6 ± 1,0	42,1 ± 0,7	23,5 ± 0,8	17,8 ± 0,6	—	—
C ₂₈	48,3 ± 1,8	36,9 ± 1,4	38,6 ± 3,4	29,5 ± 2,6	—	—
C ₃₀	99,9 ± 3,0	76,9 ± 2,3	83,5 ± 8,0	64,3 ± 6,1	43,6 ± 6,2	33,5 ± 4,7
C ₃₂	56,4 ± 2,2	43,7 ± 1,7	26,8 ± 1,0	20,7 ± 0,8	—	—
gesamt	1.698,6 ± 69,9	1.235,8 ± 51,2	327,0 ± 21,2	243,5 ± 15,7	436,7 ± 72,0	318,0 ± 54,6

(Fortsetzung)	saure Hydrolyse		Ligninoxidation		basische Hydrolyse	
	ACK	Alkyl-C	ACK	Alkyl-C	ACK	Alkyl-C
<i>α-Hydroxyalkansäuren</i>						
C ₁₆	15,2 ± 1,4	9,4 ± 0,9	—	—	—	—
C ₂₂	38,7 ± 4,7	26,1 ± 3,2	—	—	—	—
C ₂₃	27,9 ± 0,7	19,0 ± 0,5	—	—	—	—
C ₂₄	133,6 ± 5,7	91,8 ± 3,9	12,8 ± 0,8	8,8 ± 0,6	—	—
C ₂₅	29,3 ± 0,7	20,3 ± 0,5	—	—	—	—
C ₂₆	22,0 ± 0,8	15,4 ± 0,5	—	—	—	—
gesamt	266,6 ± 13,9	182,0 ± 9,4	12,8 ± 0,8	8,8 ± 0,6	—	—
<i>β-Hydroxyalkansäuren</i>						
C ₁₄	12,5 ± 1,5	7,4 ± 0,9	—	—	—	—
C ₁₆	8,6 ± 2,7	5,3 ± 1,7	—	—	—	—
gesamt	21,1 ± 4,2	12,7 ± 2,6	—	—	—	—
<i>sonstige Monohydroxyalkansäuren</i>						
C ₁₅₍₉₎	—	—	—	—	44,9 ± 9,0	27,1 ± 5,4
<i>ω-Hydroxyalkansäuren</i>						
C ₉	9,4 ± 0,3	4,5 ± 0,1	8,0 ± 0,3	3,8 ± 0,2	23,7 ± 5,4	11,5 ± 2,6
C ₁₂	178,0 ± 14,9	98,9 ± 8,3	48,3 ± 3,9	26,8 ± 2,2	210,6 ± 19,5	117,0 ± 10,8
C ₁₄	646,5 ± 16,5	381,6 ± 13,8	202,8 ± 13,5	119,7 ± 8,0	924,9 ± 83,1	545,8 ± 49,0
C _{16:1Δ9(cis)}	29,5 ± 3,6	15,8 ± 1,9	—	—	—	—
C _{16:1Δ9 (trans)}	102,4 ± 6,9	54,6 ± 3,7	—	—	—	—
C ₁₆	1.094,3 ± 99,7	675,9 ± 61,6	432,4 ± 14,9	267,1 ± 9,2	1.956,0 ± 164,7	1.208,1 ± 101,7
C ₁₇	17,1 ± 1,8	10,8 ± 1,1	10,8 ± 0,2	6,8 ± 0,2	46,0 ± 1,6	29,0 ± 1,7
C _{18:1Δ9 (trans)}	47,0 ± 7,0	34,6 ± 5,2	—	—	—	—
C ₁₈	48,7 ± 28,2	31,1 ± 18,1	36,7 ± 9,3	23,5 ± 5,9	140,1 ± 27,5	89,7 ± 17,6
C ₂₀	125,9 ± 16,7	82,9 ± 11,0	112,8 ± 1,7	74,3 ± 1,2	551,8 ± 59,7	363,4 ± 39,3
C ₂₂	123,0 ± 10,4	82,9 ± 7,0	105,1 ± 2,4	70,9 ± 1,6	421,8 ± 39,2	284,4 ± 26,4
C ₂₄	26,0 ± 2,7	17,9 ± 1,9	15,8 ± 1,2	10,9 ± 0,8	42,7 ± 6,8	29,4 ± 4,7
gesamt	2.447,8 ± 208,7	1.491,5 ± 133,6	972,7 ± 47,7	603,7 ± 29,2	4.317,6 ± 407,3	2.678,2 ± 253,8
<i>Dihydroxyalkansäuren</i>						
C _{15(9,15)}	—	—	—	—	52,0 ± 12,9	27,3 ± 6,8
C _{16(8,16 + 9,16 + 10,16)}	627,7 ± 91,3	340,0 ± 49,4	189,2 ± 5,6	102,5 ± 3,0	5.069,5 ± 827,4	2.746,0 ± 448,2
C _{18(10,18)}	119,0 ± 3,2	67,8 ± 1,8	33,1 ± 1,5	18,8 ± 0,9	333,6 ± 52,8	190,0 ± 30,1
gesamt	746,7 ± 94,5	407,8 ± 51,3	222,3 ± 7,2	121,3 ± 3,9	5.455,1 ± 893,1	2.963,3 ± 485,0

(Fortsetzung)	saure Hydrolyse		Ligninoxidation		basische Hydrolyse	
	ACK	Alkyl-C	ACK	Alkyl-C	ACK	Alkyl-C
<i>Trihydroxyalkansäuren</i>						
C _{18(9,10,18)}	26,8 ± 8,6	13,6 ± 4,4	15,1 ± 1,1	7,7 ± 0,6	696,8 ± 99,9	352,6 ± 50,6
Methoxyhydrin von C _{18(9,10,18)}	—	—	—	—	119,2 ± 19,5	57,9 ± 9,5
gesamt	26,8 ± 8,6	13,6 ± 4,4	15,1 ± 1,1	7,7 ± 0,6	816,0 ± 119,4	410,5 ± 60,0
<i>Alkandisäuren</i>						
C ₉	21,7 ± 4,3	9,7 ± 1,9	19,0 ± 0,4	8,5 ± 0,2	39,6 ± 17,2	17,7 ± 7,7
C ₁₆	433,6 ± 40,8	254,7 ± 24,0	65,3 ± 3,3	38,4 ± 2,0	289,7 ± 44,7	170,2 ± 26,2
C ₁₈	329,1 ± 20,8	201,2 ± 12,7	37,8 ± 2,4	23,1 ± 1,4	209,0 ± 38,8	127,8 ± 23,7
C ₂₀	825,9 ± 124,0	521,7 ± 78,3	115,9 ± 12,7	73,2 ± 8,0	619,3 ± 59,5	391,1 ± 37,6
C ₂₂	407,9 ± 21,3	264,6 ± 13,8	51,2 ± 1,1	33,2 ± 0,7	260,7 ± 42,4	169,1 ± 27,5
C ₂₄	54,0 ± 6,5	35,8 ± 4,3	—	—	—	—
gesamt	2.073,3 ± 217,7	1.287,7 ± 135,0	289,2 ± 19,9	176,4 ± 12,3	1.418,3 ± 202,6	875,9 ± 122,8
<i>Monohydroxyalkandisäuren</i>						
C ₁₆₍₈₊₉₎	124,5 ± 21,7	64,3 ± 11,2	25,1 ± 0,2	13,0 ± 0,2	1.022,6 ± 196,3	528,2 ± 101,4
<i>1-Alkanole</i>						
C ₁₂	10,2 ± 0,7	7,2 ± 0,5	—	—	—	—
C ₁₇	—	—	14,2 ± 0,8	10,7 ± 0,6	38,8 ± 3,2	29,1 ± 2,4
C ₁₈	12,6 ± 1,6	9,5 ± 1,2	16,4 ± 0,4	12,4 ± 0,3	62,3 ± 7,0	47,0 ± 5,3
C ₂₂	21,5 ± 1,9	16,6 ± 1,5	14,5 ± 1,1	11,2 ± 0,8	114,7 ± 70,6	88,6 ± 54,6
C ₂₄	20,3 ± 1,1	15,8 ± 0,8	5,9 ± 3,0	4,6 ± 2,3	—	—
gesamt	64,6 ± 5,3	49,2 ± 4,0	51,0 ± 5,2	38,9 ± 4,0	215,8 ± 80,8	164,8 ± 62,3
<i>α,ω-Alkandiole</i>						
C ₁₂	139,7 ± 8,5	83,0 ± 5,0	52,0 ± 5,3	30,9 ± 3,1	467,8 ± 31,8	277 ± 18,9
C ₁₄	48,4 ± 1,4	30,3 ± 1,2	25,5 ± 3,4	16,0 ± 2,1	182,6 ± 15,4	114,3 ± 9,6
C ₁₆	22,5 ± 2,8	14,7 ± 1,9	11,4 ± 1,3	7,4 ± 0,8	48,1 ± 0,2	31,3 ± 0,2
gesamt	210,6 ± 12,7	127,9 ± 8,1	88,9 ± 10,0	54,3 ± 6,1	698,5 ± 47,5	423,6 ± 28,8
<i>nicht trennbare Verbindungen</i>						
C ₂₀ -Alkanol + C ₁₅₍₉₎ -Monohydroxy-alkandisäure	39,7 ± 7,0	25,1 ± 4,5	22,5 ± 0,0	14,2 ± 0,0	172,6 ± 5,6	109,0 ± 5,8
C ₂₀ -Alkansäure + C ₁₈ -β-Hydroxyalkansäure	269,4 ± 5,6	172,4 ± 3,6	37,5 ± 0,1	27,4 ± 0,1	123,9 ± 4,4	90,6 ± 5,4
gesamt	309,6 ± 12,6	197,5 ± 8,0	22,5 ± 39,0	14,2 ± 0,0	172,6 ± 5,6	109,0 ± 5,8
Gesamtkonzentration (µg g⁻¹ C_{org})	7988,9 ± 574,2	5069,9 ± 348,3	2026,7 ± 39,0	1281,8 ± 26,3	14597,9 ± 1735,8	8498,5 ± 1000,6

Tab. A4: Versuchsansatz I: Identifizierte Alkyl-C-Komponenten (ACK) in $\mu\text{g g}^{-1}\text{C}_{\text{org}}$, im Oh-Horizont des Podsoles nach Freisetzung durch ITMS-Spaltung: Strukturen, Konzentrationen und Konzentrationen des entsprechenden Alkyl-C-Anteils, jeweils Mittelwerte mit Standardfehlern. Benennung der Komponenten wie in Tab. 8, Teil B, Abschnitt 4.2

Alkyl-C-Komponente	ITMS-Spaltung	
	ACK ($\mu\text{g g}^{-1}\text{C}_{\text{org}}$)	Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1}\text{C}_{\text{org}}$)
<i>Alkanole</i>		
C ₁₂	9,6 ± 0,1	6,8 ± 0,1
C ₁₄	28,9 ± 2,9	21,1 ± 2,1
C ₁₅	4,1 ± 1,0	3,0 ± 0,8
C _{16:1(cis)}	27,1 ± 2,0	17,6 ± 1,3
C _{16:1(trans)}	22,2 ± 5,4	14,4 ± 3,5
C ₁₆	191,9 ± 11,7	142,7 ± 8,7
C _{18:1(trans)}	27,9 ± 2,1	18,7 ± 1,4
C ₁₈	70,1 ± 3,7	52,9 ± 2,8
C ₂₀	47,6 ± 1,4	36,5 ± 1,1
C ₂₂	16,5 ± 1,2	12,7 ± 0,8
gesamt	445,9 ± 31,3	226,6 ± 22,5
<i>α-,ω-Alkandiole</i>		
C _{16(1,16)}	27,8 ± 4,8	18,1 ± 3,1
<i>α-,x-Alkandiole</i>		
C _{16(1,9)}	57,8 ± 9,7	37,6 ± 6,3
C _{16(1,10)}	3,6 ± 1,3	2,3 ± 0,9
C _{18(1,9 + 1,10)}	39,7 ± 5,8	26,6 ± 3,9
gesamt	101,0 ± 16,8	66,6 ± 11,1
<i>Alkantriole</i>		
C _{16(1,7,16+1,8,16)}	21,2 ± 1,3	12,0 ± 4,1
C _{18(1,9,10)}	12,0 ± 0,7	7,1 ± 0,4
gesamt	33,2 ± 2,0	19,2 ± 4,6
Gesamtkonzentration ($\mu\text{g g}^{-1}\text{C}_{\text{org}}$)	607,9 ± 27,8	430,5 ± 18,5

Tab. A5: Versuchsansatz I: Identifizierte Alkyl-C-Komponenten (ACK) in $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$, im Oh-Horizont des Podsols nach Freisetzung durch RuO_4 -Oxidation: Strukturen, Konzentrationen und Konzentrationen des entsprechenden Alkyl-C-Anteils, jeweils Mittelwerte mit Standardfehlern. Benennung der Komponenten wie in Tab. 9, Teil B, Abschnitt 4.2

Alkyl-C-Komponente	RuO ₄ -Oxidation	
	ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)
<i>Alkansäuren</i>		
C ₁₄	5,3 ± 0,8	3,6 ± 0,6
C ₁₆	6,9 ± 1,3	4,9 ± 0,9
C ₁₈	10,0 ± 1,2	7,2 ± 0,9
C ₂₄	3,9 ± 3,5	3,0 ± 4,5
C ₂₅	4,1 ± 2,3	3,1 ± 3,0
C ₂₆	6,2 ± 2,7	4,7 ± 3,5
C ₂₇	4,8 ± 0,6	3,7 ± 0,5
C ₂₈	10,4 ± 0,6	7,9 ± 0,4
C ₂₉	10,0 ± 0,8	7,7 ± 0,6
C ₃₀	21,3 ± 1,5	16,4 ± 1,2
C ₃₁	6,0 ± 0,4	4,6 ± 0,3
C ₃₂	7,3 ± 1,1	5,6 ± 0,9
gesamt	96,2 ± 16,9	72,4 ± 17,2
<i>Alkandisäuren</i>		
C ₉	189,1 ± 22,2	84,5 ± 9,9
C ₁₀	93,6 ± 10,5	44,5 ± 5,0
C ₁₁	40,5 ± 5,0	20,2 ± 2,5
C ₁₂	19,6 ± 1,9	10,3 ± 1,0
C ₁₅	7,4 ± 0,5	4,3 ± 0,3
C ₁₆	11,7 ± 1,6	6,9 ± 0,9
gesamt	361,9 ± 41,8	170,6 ± 19,7
<i>ω-Hydroxyalkansäuren</i>		
C ₉	5,8 ± 0,9	2,8 ± 0,4
C ₁₂	1,6 ± 0,9	0,9 ± 0,5
C ₁₄	2,5 ± 0,3	1,5 ± 0,2
C ₁₆	6,6 ± 1,0	4,1 ± 0,6
C ₂₀	4,7 ± 0,3	3,1 ± 0,2
C ₂₂	3,9 ± 1,7	2,6 ± 2,0
gesamt	25,1 ± 5,1	15,0 ± 3,9
Gesamtkonzentration ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	483,2 ± 52,1	257,9 ± 27,3

Tab. A6: Versuchsansatz II: Identifizierte Alkyl-C-Komponenten (ACK) in $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ in allen Podsol-Horizonten nach Freisetzung durch saure und basische Hydrolyse: Strukturen, Konzentrationen und Konzentrationen des entsprechenden Alkyl-C-Anteils, jeweils Mittelwert mit Standardfehlern. Benennung der Komponenten wie in Tab. 14, Teil B, Abschnitt 4.2

Horizont	L, ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	L, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Of, ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Of, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Oh, ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Oh, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)
<i>Alkansäuren</i>						
C ₁₂	197,3 ± 29,8	130,2 ± 19,6	125,3 ± 18,4	82,7 ± 12,2	137,1 ± 20,3	90,5 ± 13,4
C ₁₄	402,0 ± 20,0	275,1 ± 13,7	411,5 ± 14,4	281,5 ± 9,9	328,1 ± 30,7	224,5 ± 21,0
C ₁₅ (i)	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	4,3 ± 4,3	3,0 ± 3,0	28,0 ± 6,7	19,5 ± 4,6
C ₁₅ (ai)	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	3,2 ± 3,2	2,2 ± 2,2	5,9 ± 5,9	4,1 ± 4,1
C ₁₅	14,1 ± 5,5	9,8 ± 3,8	10,2 ± 3,9	7,1 ± 2,7	11,2 ± 5,9	7,8 ± 4,1
MeC ₁₅	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₆	810,7 ± 79,8	570,0 ± 56,1	661,2 ± 97,3	464,9 ± 68,4	296,5 ± 8,4	208,5 ± 5,9
C ₁₇ (i)	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	19,2 ± 6,9	13,7 ± 4,9
C ₁₇ (ai)	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₇	28,0 ± 8,2	19,9 ± 5,8	18,0 ± 8,4	12,8 ± 6,0	9,4 ± 9,4	6,7 ± 6,7
C _{18:1Δ9}	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₈	108,4 ± 16,2	77,8 ± 11,7	80,0 ± 8,7	57,4 ± 6,2	113,8 ± 12,2	81,7 ± 8,8
C ₁₉	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	42,9 ± 8,1	31,1 ± 5,9
C ₂₀	374,7 ± 7,6	273,8 ± 5,5	364,8 ± 19,3	266,6 ± 14,1	640,8 ± 22,0	468,3 ± 16,0
C ₂₂	522,9 ± 18,5	387,5 ± 13,7	472,1 ± 32,3	349,9 ± 24,0	510,2 ± 18,1	378,2 ± 13,5
C ₂₃	25,3 ± 8,9	18,9 ± 6,6	21,5 ± 7,4	16,1 ± 5,5	26,0 ± 8,7	19,4 ± 6,5
C ₂₄	396,4 ± 13,4	297,3 ± 10,1	309,2 ± 31,7	231,9 ± 23,8	310,7 ± 35,7	233,0 ± 26,8
C ₂₅	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₆	11,9 ± 7,4	9,0 ± 5,6	18,7 ± 7,3	14,2 ± 5,5	34,9 ± 12,9	26,4 ± 9,7
C ₂₈	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	59,7 ± 14,2	45,6 ± 10,9
C ₃₀	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	118,4 ± 23,9	91,2 ± 18,4
C ₃₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
gesamt	2.891,8 ± 123,9	2.069,5 ± 85,6	2.500,1 ± 214,2	1.790,4 ± 153,2	2.692,8 ± 173,3	1.950,0 ± 124,6
<i>α-Hydroxyalkansäuren</i>						
C ₁₆	3,7 ± 3,7	2,3 ± 2,3	7,9 ± 7,9	4,9 ± 4,9	4,9 ± 4,9	3,0 ± 3,0
C ₂₂	17,5 ± 10,9	11,8 ± 7,3	8,7 ± 8,7	5,8 ± 5,8	60,5 ± 24,0	40,8 ± 16,2
C ₂₃	45,5 ± 8,6	31,0 ± 5,9	24,6 ± 14,3	16,8 ± 9,7	38,9 ± 13,3	26,5 ± 9,1
C ₂₄	238,8 ± 19,4	164,2 ± 13,3	221,1 ± 20,1	152,0 ± 13,8	257,2 ± 30,6	176,8 ± 21,1
C ₂₅	62,7 ± 14,4	43,5 ± 10,0	32,5 ± 12,7	22,6 ± 8,8	50,0 ± 15,7	34,7 ± 10,9
C ₂₆	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
gesamt	368,2 ± 43,9	252,8 ± 30,0	294,8 ± 53,4	202,1 ± 8,4	411,5 ± 77,7	281,8 ± 53,1

(Fortsetzung)	L, ACK	L, Alkyl-C	Of, ACK	Of, Alkyl-C	Oh, ACK	Oh, Alkyl-C
<i>β-Hydroxyalkansäuren</i>						
C ₈	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₀	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	5,1 ± 5,1	2,8 ± 2,8	4,2 ± 4,2	2,3 ± 2,3
C ₁₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₄	6,9 ± 6,9	4,1 ± 4,1	21,0 ± 9,9	12,4 ± 5,8	32,0 ± 11,5	18,9 ± 6,8
C ₁₅	5,5 ± 5,5	3,4 ± 3,4	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₆	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	29,2 ± 17,7	18,0 ± 10,9
C ₁₇	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
gesamt	12,4 ± 7,3	7,4 ± 4,3	26,1 ± 14,5	15,2 ± 8,4	65,4 ± 24,7	39,2 ± 14,9
<i>sonstige Monohydroxyalkansäuren</i>						
C ₁₅₍₉₎	88,4 ± 11,2	53,5 ± 6,8	73,2 ± 11,0	44,3 ± 6,6	146,9 ± 19,9	88,8 ± 12,1
<i>ω-Hydroxyalkansäuren</i>						
C ₈	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	18,4 ± 7,5	8,3 ± 3,4
C ₉	62,4 ± 12,9	30,1 ± 6,3	69,1 ± 14,2	33,4 ± 6,9	140,2 ± 27,8	67,7 ± 13,4
C ₁₀	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₂	886,8 ± 79,9	492,7 ± 44,4	622,4 ± 61,0	345,8 ± 33,9	775,9 ± 67,6	431,1 ± 37,5
C ₁₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₄	3.502,2 ± 334,2	2.066,9 ± 197,2	2.699,1 ± 263,1	1.592,9 ± 155,2	2.918,2 ± 189,1	1.722,2 ± 111,6
C ₁₅	16,6 ± 6,1	10,0 ± 3,7	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	17,8 ± 6,5	10,8 ± 3,9
C _{16:1Δ9(cis)}	272,2 ± 21,9	145,2 ± 11,7	94,0 ± 21,3	50,2 ± 11,4	192,1 ± 51,2	102,5 ± 27,3
C _{16:1Δ9(trans)}	1.016,5 ± 70,3	542,2 ± 37,5	413,3 ± 49,8	220,4 ± 26,6	694,9 ± 144,2	370,6 ± 76,9
C ₁₆	5.943,9 ± 626,1	3.671,2 ± 386,7	4.708,1 ± 508,6	2.907,9 ± 314,1	5.872,2 ± 430,3	3.626,9 ± 265,8
C ₁₇	51,7 ± 11,8	32,5 ± 7,4	21,7 ± 7,6	13,6 ± 4,8	100,7 ± 7,3	63,4 ± 4,6
C _{18:1Δ9(cis)}	384,1 ± 384,1	216,5 ± 216,5	106,1 ± 106,1	59,8 ± 59,8	353,5 ± 268,9	199,3 ± 151,6
C _{18:1Δ9(trans)}	87,4 ± 87,4	64,3 ± 64,3	26,8 ± 26,8	19,7 ± 19,7	61,0 ± 61,0	44,9 ± 44,9
C ₁₈	234,0 ± 24,4	149,7 ± 15,6	212,7 ± 44,2	136,1 ± 28,3	341,3 ± 39,8	218,4 ± 25,5
C ₂₀	813,8 ± 53,3	535,9 ± 35,1	947,6 ± 97,5	624,0 ± 64,2	1.811,6 ± 113,1	1.193,0 ± 74,5
C ₂₁	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₂	350,0 ± 14,9	236,0 ± 10,1	423,3 ± 41,4	285,4 ± 27,9	1.447,9 ± 57,9	976,1 ± 39,0
C ₂₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₄	17,1 ± 10,8	11,8 ± 7,4	36,2 ± 13,6	24,9 ± 9,3	162,4 ± 14,8	111,6 ± 10,2
gesamt	13.638,8 ± 1.165,8	8.205,1 ± 718,1	10.380,4 ± 1.003,1	6.314,2 ± 612,7	14.908,2 ± 859,0	9.146,9 ± 531,1
<i>Dihydroxyalkansäuren</i>						
C _{15(9,15)}	64,3 ± 23,3	33,8 ± 12,2	67,3 ± 10,0	35,4 ± 5,3	137,8 ± 20,1	72,4 ± 10,6
C _{16(8,16 + 9,16 + 10,16)}	11.339,7 ± 1.246,9	6.142,3 ± 675,4	10.218,8 ± 1.428,8	5.535,2 ± 773,9	12.521,0 ± 858,2	6.782,2 ± 464,9
C _{18(9,18 + 10,18)}	899,9 ± 199,3	512,6 ± 113,5	611,7 ± 107,0	348,5 ± 61,0	954,4 ± 127,0	543,6 ± 72,3
gesamt	12.303,9 ± 1.411,3	6.688,7 ± 770,1	10.897,9 ± 1.492,1	5.919,0 ± 809,7	13.613,2 ± 931,1	7.398,3 ± 506,4

(Fortsetzung)	Aeh, ACK	Aeh, Alkyl-C	Ahe, ACK	Ahe, Alkyl-C	Bh, ACK	Bh, Alkyl-C
C ₂₈	52,6 ± 3,0	40,2 ± 2,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₃₀	10,0 ± 10,0	7,7 ± 7,7	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₃₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
gesamt	1.860,8 ± 56,1	1.336,0 ± 37,9	1.547,1 ± 73,8	1.127,3 ± 53,2	1.169,8 ± 105,1	844,3 ± 75,6
<i>α-Hydroxyalkansäuren</i>						
C ₁₆	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₂	118,0 ± 44,0	79,5 ± 29,7	74,81 ± 47,2	50,43 ± 31,8	90,1 ± 50,9	60,8 ± 34,3
C ₂₃	29,8 ± 17,3	20,3 ± 11,8	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	7,2 ± 7,2	4,9 ± 4,9
C ₂₄	372,9 ± 26,1	256,4 ± 17,9	420,28 ± 35,1	288,95 ± 24,1	360,7 ± 16,7	248,0 ± 11,5
C ₂₅	44,0 ± 16,6	30,5 ± 11,5	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	11,5 ± 11,5	8,0 ± 8,0
C ₂₆	15,6 ± 9,5	10,9 ± 6,7	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
gesamt	580,2 ± 102,5	397,6 ± 70,0	495,1 ± 60,4	339,4 ± 41,0	469,6 ± 68,0	321,6 ± 46,1
<i>β-Hydroxyalkansäuren</i>						
C ₈	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₀	22,4 ± 13,4	11,4 ± 6,8	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	39,1 ± 27,1	20,0 ± 13,8
C ₁₂	47,7 ± 5,9	26,5 ± 3,3	27,19 ± 9,2	15,11 ± 5,1	41,3 ± 14,6	23,0 ± 8,1
C ₁₃	3,9 ± 3,9	2,3 ± 2,3	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₄	124,1 ± 14,3	73,3 ± 8,4	71,33 ± 9,1	42,10 ± 5,4	101,9 ± 16,6	60,1 ± 9,8
C ₁₅	5,1 ± 5,1	3,1 ± 3,1	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₆	128,3 ± 14,3	79,2 ± 8,8	81,82 ± 12,0	50,53 ± 7,4	74,4 ± 14,2	45,9 ± 8,8
C ₁₇	11,5 ± 6,7	7,2 ± 4,2	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
gesamt	343,1 ± 36,9	203,0 ± 22,4	180,3 ± 26,4	107,7 ± 15,7	256,7 ± 56,0	149,0 ± 31,6
<i>sonstige Monohydroxyalkansäuren</i>						
C ₁₅₍₉₎	63,4 ± 9,6	38,3 ± 5,8	18,3 ± 10,9	11,1 ± 6,6	6,8 ± 6,8	4,1 ± 4,1
<i>ω-Hydroxyalkansäuren</i>						
C ₈	43,4 ± 15,4	19,5 ± 6,9	25,6 ± 12,0	11,5 ± 5,4	46,6 ± 19,6	21,0 ± 8,8
C ₉	338,0 ± 34,4	163,2 ± 16,6	352,2 ± 69,0	170,0 ± 33,3	367,1 ± 56,7	177,2 ± 27,4
C ₁₀	22,3 ± 9,4	11,4 ± 4,8	9,3 ± 9,3	4,7 ± 4,7	14,6 ± 8,8	7,5 ± 4,5
C ₁₂	100,2 ± 13,7	55,6 ± 7,6	55,5 ± 6,9	30,8 ± 3,8	42,7 ± 15,9	23,7 ± 8,8
C ₁₃	24,1 ± 15,1	13,8 ± 8,7	8,4 ± 8,4	4,9 ± 4,8	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₄	649,9 ± 53,9	383,5 ± 31,8	529,4 ± 44,7	312,4 ± 26,4	419,9 ± 43,2	247,8 ± 25,5
C ₁₅	26,9 ± 10,8	16,2 ± 6,5	7,8 ± 7,8	4,7 ± 4,7	15,5 ± 9,3	9,4 ± 5,7
C _{16:1Δ9(cis)}	36,5 ± 24,4	19,5 ± 13,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	10,7 ± 10,7	5,7 ± 5,7
C _{16:1Δ9(trans)}	158,2 ± 34,3	84,4 ± 18,3	8,0 ± 8,0	4,3 ± 4,3	29,7 ± 17,1	15,8 ± 9,1
C ₁₆	1.958,8 ± 170,6	1.209,9 ± 105,4	1.851,9 ± 121,5	1.143,8 ± 75,1	1.736,7 ± 105,1	1.072,7 ± 64,9
C ₁₇	335,4 ± 45,5	211,1 ± 28,6	518,9 ± 78,2	326,6 ± 49,2	342,8 ± 34,4	215,7 ± 21,7
C _{18:1Δ9(cis)}	126,7 ± 46,9	71,4 ± 26,4	59,7 ± 24,3	33,6 ± 13,7	449,2 ± 257,6	253,2 ± 145,3

(Fortsetzung)	Aeh, ACK	Aeh, Alkyl-C	Ahe, ACK	Ahe, Alkyl-C	Bh, ACK	Bh, Alkyl-C
C ₂₁	49,9 ± 17,2	38,4 ± 13,2	16,2 ± 9,8	12,4 ± 7,5	36,0 ± 12,6	27,7 ± 9,7
C ₂₂	2.073,3 ± 131,9	1.602,7 ± 101,9	2.532,3 ± 191,7	1.957,5 ± 148,2	2.169,4 ± 106,7	1.677,0 ± 82,5
C ₂₃	138,7 ± 9,2	107,7 ± 7,1	142,5 ± 11,0	110,6 ± 8,6	143,0 ± 14,6	111,0 ± 11,3
C ₂₄	901,6 ± 67,5	702,9 ± 52,6	1.182,6 ± 88,2	922,5 ± 68,8	916,1 ± 60,2	714,2 ± 47,0
C ₂₆	68,1 ± 2,6	53,5 ± 2,0	40,8 ± 13,6	32,0 ± 10,7	51,9 ± 5,6	40,7 ± 4,4
gesamt	3.438,4 ± 161,9	2.659,8 ± 126,3	4.003,6 ± 244,4	3.101,4 ± 190,1	3.405,0 ± 138,5	2.637,5 ± 107,9
<i>α,ω-Alkandiole</i>						
C ₁₂	183,0 ± 12,8	108,7 ± 7,6	161,0 ± 21,5	95,6 ± 12,8	101,6 ± 14,7	60,4 ± 8,7
C ₁₄	34,4 ± 6,1	21,5 ± 3,8	15,3 ± 5,4	9,6 ± 3,4	8,5 ± 5,0	5,3 ± 3,1
C ₁₆	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₀	24,7 ± 9,2	17,0 ± 6,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₂	233,8 ± 8,4	164,1 ± 5,9	313,6 ± 23,5	220,1 ± 16,5	224,5 ± 14,8	157,6 ± 10,4
C ₂₃	159,9 ± 6,0	113,2 ± 4,2	227,6 ± 19,5	161,1 ± 13,8	168,7 ± 14,7	119,4 ± 10,4
C ₂₄	10,9 ± 6,3	7,8 ± 4,5	26,9 ± 2,5	19,2 ± 1,8	6,6 ± 6,6	4,7 ± 4,7
gesamt	646,8 ± 22,0	432,3 ± 14,3	744,3 ± 60,9	505,5 ± 40,7	509,9 ± 38,8	347,4 ± 26,4
<i>nicht trennbare Verbindungen</i>						
C ₂₀ -Alkansäure + C ₁₈ -β-Hydroxyalkansäure	337,0 ± 7,2	215,7 ± 4,6	197,8 ± 4,0	126,6 ± 2,5	202,8 ± 30,0	129,8 ± 19,2
C ₂₀ -Alkanol + C ₁₅₍₉₎ -Monohydroxyalkandisäure	361,5 ± 17,0	228,3 ± 10,7	200,4 ± 22,7	126,6 ± 14,3	220,2 ± 23,0	139,1 ± 14,5
C ₂₀ -Alkandisäure + C ₁₈ -18-Hydroxy-9,10-epoxyalkansäure	1.208,4 ± 243,8	646,5 ± 130,4	1.753,4 ± 129,3	938,1 ± 69,2	1.062,3 ± 246,1	568,4 ± 131,7
gesamt	1.906,9 ± 249,1	1.090,5 ± 133,9	2.151,6 ± 129,2	1.191,3 ± 69,4	1.485,3 ± 240,9	837,2 ± 128,8
Gesamtkonzentration (µg g⁻¹ C_{org})	24.389,9 ± 877,8	15.562,7 ± 574,9	23.548,53 ± 1.073,3	15.234,2 ± 664,2	20.258,9 ± 490,8	12.958,2 ± 262,5

Tab. A7: Versuchsansatz II: Identifizierte Alkyl-C-Komponenten (ACK) in $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ in allen Tangelrendzina-Horizonten nach Freisetzung durch saure und basische Hydrolyse: Strukturen, Konzentrationen und Konzentrationen des entsprechenden Alkyl-C-Anteils, jeweils Mittelwert mit Standardfehlern. Benennung der Komponenten wie in Tab. 14, Teil B, Abschnitt 4.2.: S. = Säure

Horizont	L, ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	L, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Of, ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Of, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Oh, ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Oh, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Ohca, ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Ohca, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)
<i>Alkansäuren</i>								
C ₁₂	169,1 ± 39,9	111,6 ± 26,3	71,7 ± 22,8	47,3 ± 15,1	79,0 ± 19,5	52,1 ± 12,9	68,3 ± 9,9	45,1 ± 6,6
C ₁₄	243,1 ± 24,1	166,3 ± 16,5	360,9 ± 27,6	247,0 ± 18,9	442,9 ± 46,1	303,0 ± 31,5	402,3 ± 5,0	275,2 ± 3,4
C ₁₅ (i)	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	10,5 ± 10,5	7,3 ± 7,3	25,0 ± 12,6	17,4 ± 8,7	41,8 ± 2,5	29,0 ± 1,7
C ₁₅ (ai)	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,9 ± 6,9	4,8 ± 4,8	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	42,0 ± 0,6	29,1 ± 0,4
C ₁₅	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,8 ± 6,8	4,8 ± 4,8	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	8,7 ± 4,3	6,0 ± 3,0
MeC ₁₅	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	34,5 ± 1,8	24,3 ± 1,3	34,4 ± 17,8	24,2 ± 12,5	27,2 ± 3,5	19,1 ± 2,4
C ₁₆	329,3 ± 56,5	231,5 ± 39,7	420,1 ± 70,2	295,4 ± 49,4	380,6 ± 47,1	267,6 ± 33,1	419,9 ± 24,8	295,3 ± 17,4
C ₁₇ (i)	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	34,7 ± 2,1	24,6 ± 1,5	22,5 ± 4,7	16,0 ± 3,3	7,6 ± 3,8	5,4 ± 2,7
C ₁₇ (ai)	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	7,2 ± 7,2	5,1 ± 5,1	8,5 ± 8,5	6,1 ± 6,1	14,0 ± 7,0	9,9 ± 5,0
C ₁₇	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	10,1 ± 10,1	7,2 ± 7,2	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	15,9 ± 0,3	11,3 ± 0,2
C _{18:1Δ9}	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	92,2 ± 12,0	58,8 ± 7,7	55,0 ± 27,6	35,1 ± 17,6	33,0 ± 17,7	21,0 ± 11,3
C ₁₈	66,6 ± 12,8	47,8 ± 9,2	148,4 ± 37,0	106,6 ± 26,5	173,7 ± 38,1	124,8 ± 27,3	128,4 ± 6,6	92,2 ± 4,8
C ₁₉	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₀	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₂	865,8 ± 58,3	641,7 ± 43,2	397,3 ± 23,3	294,5 ± 17,3	217,8 ± 29,1	161,4 ± 21,5	120,3 ± 4,9	89,2 ± 3,7
C ₂₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	5,7 ± 5,7	4,3 ± 4,3	19,0 ± 1,0	14,2 ± 0,7
C ₂₄	435,5 ± 38,3	326,6 ± 28,7	189,4 ± 26,4	142,0 ± 19,8	122,4 ± 21,7	91,8 ± 16,3	79,9 ± 2,1	60,0 ± 1,5
C ₂₅	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₆	29,9 ± 6,6	22,7 ± 5,0	38,2 ± 1,6	28,9 ± 1,2	52,5 ± 12,2	39,8 ± 9,2	21,8 ± 2,5	16,5 ± 1,9
C ₂₈	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	46,9 ± 2,0	35,9 ± 1,6	47,7 ± 3,2	36,5 ± 2,5	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₃₀	30,1 ± 0,4	23,1 ± 0,3	70,8 ± 5,2	54,5 ± 4,0	57,4 ± 8,5	44,2 ± 6,6	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₃₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	20,8 ± 10,4	16,1 ± 8,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
gesamt	2.169,3 ± 231,8	1.571,4 ± 165,3	1.946,6 ± 249,6	1.388,9 ± 175,7	1.745,9 ± 250,6	1.240,2 ± 180,0	1.260,8 ± 26,4	885,7 ± 17,4
<i>α-Hydroxyalkan-säuren</i>								
C ₁₆	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	40,0 ± 7,5	24,7 ± 4,6
C ₂₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	91,6 ± 28,6	61,8 ± 19,3	88,6 ± 9,3	59,7 ± 6,3
C ₂₃	11,7 ± 11,7	8,0 ± 8,0	20,4 ± 20,4	13,9 ± 13,9	77,3 ± 25,3	52,7 ± 17,2	66,2 ± 5,7	45,1 ± 3,9
C ₂₄	81,2 ± 22,7	55,8 ± 15,6	180,1 ± 45,6	123,8 ± 31,4	291,1 ± 68,9	200,2 ± 47,4	226,3 ± 9,7	155,6 ± 6,7
C ₂₅	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	52,8 ± 4,9	36,6 ± 3,4	75,0 ± 18,1	52,0 ± 12,6	52,5 ± 3,9	36,4 ± 2,7
C ₂₆	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	8,0 ± 8,0	5,6 ± 5,6	36,6 ± 10,9	25,6 ± 7,6	36,9 ± 2,8	25,8 ± 1,9
gesamt	92,9 ± 34,0	63,8 ± 23,3	261,4 ± 75,8	180,0 ± 52,1	571,7 ± 151,3	392,2 ± 103,7	443,90 ± 30,6	302,0 ± 20,6

(Fortsetzung)	L, ACK	L, Alkyl-C	Of, ACK	Of, Alkyl-C	Oh, ACK	Oh, Alkyl-C	Ohca, ACK	Ohca, Alkyl-C
<i>β-Hydroxyalkan-</i>								
<i>säuren</i>								
C ₈	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	48,9 ± 48,9	22,0 ± 22,0	28,0 ± 14,0	12,6 ± 6,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₀	21,1 ± 21,1	10,8 ± 10,8	7,2 ± 7,2	3,7 ± 3,7	13,2 ± 6,6	6,7 ± 3,4	26,1 ± 5,8	13,3 ± 2,9
C ₁₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	35,0 ± 12,6	19,4 ± 7,0	57,9 ± 15,7	32,2 ± 8,7	38,5 ± 3,1	21,4 ± 1,7
C ₁₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	3,2 ± 3,2	1,9 ± 1,9
C ₁₄	32,6 ± 19,5	19,2 ± 11,5	102,3 ± 28,9	60,4 ± 17,0	201,6 ± 57,2	118,9 ± 33,8	144,5 ± 18,8	85,3 ± 11,1
C ₁₅	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	11,8 ± 11,8	7,1 ± 7,1	34,6 ± 17,8	20,9 ± 10,8	22,3 ± 1,4	13,5 ± 0,9
C ₁₆	43,2 ± 17,3	26,7 ± 10,7	60,0 ± 8,5	37,1 ± 5,2	108,3 ± 19,1	66,9 ± 11,8	75,2 ± 10,4	46,5 ± 6,4
C ₁₇	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	19,2 ± 10,3	12,1 ± 6,5	39,2 ± 20,6	24,7 ± 13,0	29,8 ± 9,4	18,8 ± 5,9
gesamt	96,8 ± 56,6	56,6 ± 32,2	284,5 ± 123,4	161,8 ± 65,6	482,6 ± 148,7	282,9 ± 86,4	295,3 ± 37,3	174,4 ± 22,2
<i>ω-Hydroxyalkan-</i>								
<i>säuren</i>								
C ₈	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₉	17,1 ± 9,1	8,3 ± 4,4	50,3 ± 12,9	24,3 ± 6,2	60,9 ± 17,1	29,4 ± 8,3	18,1 ± 9,2	8,8 ± 4,4
C ₁₀	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₂	1.640,9 ± 214,6	911,6 ± 119,2	332,7 ± 84,9	184,8 ± 47,2	262,2 ± 38,2	145,6 ± 21,2	33,9 ± 3,8	18,8 ± 2,1
C ₁₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₄	2.008,9 ± 280,7	1.185,6 ± 165,7	1.054,2 ± 211,6	622,1 ± 124,9	383,7 ± 70,6	226,4 ± 41,7	85,4 ± 11,6	50,4 ± 6,9
C ₁₅	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C _{16:1Δ9(cis)}	188,9 ± 35,4	100,8 ± 18,9	54,2 ± 9,5	28,9 ± 5,1	51,4 ± 19,2	27,4 ± 10,2	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C _{16:1Δ9(trans)}	569,6 ± 122,8	303,8 ± 65,5	151,1 ± 22,9	80,6 ± 12,2	128,6 ± 36,0	68,6 ± 19,2	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₆	5.077,6 ± 509,7	3.136,1 ± 314,8	2.067,9 ± 384,2	1.277,2 ± 237,3	1.371,3 ± 189,4	847,0 ± 117,0	314,4 ± 36,0	194,2 ± 22,2
C ₁₇	73,2 ± 22,5	46,1 ± 14,2	39,6 ± 17,7	25,0 ± 11,2	33,4 ± 18,1	21,0 ± 11,4	31,2 ± 16,0	19,7 ± 10,1
C _{18:1Δ9(cis)}	78,6 ± 39,3	44,3 ± 22,2	168,0 ± 150,5	94,7 ± 84,9	28,3 ± 28,3	16,0 ± 16,0	239,8 ± 84,7	135,2 ± 47,8
C _{18:1Δ9(trans)}	452,4 ± 22,5	333,1 ± 16,5	227,1 ± 47,8	167,2 ± 35,2	231,7 ± 13,0	170,5 ± 9,6	109,2 ± 26,6	80,4 ± 19,6
C ₁₈	308,9 ± 125,7	197,7 ± 80,5	145,1 ± 44,3	92,9 ± 28,3	174,8 ± 57,4	111,9 ± 36,7	34,9 ± 17,4	22,3 ± 11,2
C ₂₀	842,2 ± 176,5	554,6 ± 116,2	791,6 ± 203,3	521,3 ± 133,9	804,2 ± 160,3	529,6 ± 105,6	263,7 ± 33,7	173,6 ± 22,2
C ₂₁	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	36,2 ± 18,2	24,1 ± 12,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₂	555,2 ± 118,6	374,3 ± 79,9	1.029,1 ± 253,9	693,8 ± 171,2	1.449,8 ± 246,7	977,4 ± 166,3	495,1 ± 47,6	333,8 ± 32,1
C ₂₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	14,3 ± 7,2	9,8 ± 4,9	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₄	46,0 ± 10,1	31,6 ± 7,0	154,1 ± 38,5	105,9 ± 26,5	290,3 ± 72,1	199,6 ± 49,5	78,7 ± 16,0	54,1 ± 11,0
gesamt	11.859,6 ± 1.574,2	7.227,9 ± 962,3	6.265,2 ± 1.276,7	3.918,8 ± 806,4	5.320,9 ± 896,2	3.404,4 ± 571,3	1.482,1 ± 231,0	948,9 ± 143,2
<i>sonstige Mono-</i>								
<i>hydroxyalkans..</i>								
C ₁₅₍₉₎	46,9 ± 8,2	28,4 ± 4,9	41,0 ± 3,1	24,8 ± 1,9	31,1 ± 15,6	18,8 ± 9,4	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
<i>Dihydroxyalkan-</i>								
<i>säuren</i>								
C _{15(9,15)}	59,2 ± 16,0	31,1 ± 8,4	39,2 ± 7,9	20,6 ± 4,2	39,1 ± 10,1	20,6 ± 5,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0

(Fortsetzung)	L, ACK	L, Alkyl-C	Of, ACK	Of, Alkyl-C	Oh, ACK	Oh, Alkyl-C	Ohca, ACK	Ohca, Alkyl-C
C ₁₆ (8,16 + 9,16 + 10,16)	5.967,8 ± 267,0	3.232,5 ± 144,6	2.319,3 ± 267,5	1.256,3 ± 144,9	1.510,1 ± 121,6	818,0 ± 65,9	294,2 ± 44,2	159,4 ± 24,0
C ₁₈ (9,18 + 10,18)	1.403,2 ± 95,5	799,3 ± 54,4	620,1 ± 150,8	353,2 ± 85,9	605,6 ± 110,4	345,0 ± 62,9	203,0 ± 38,1	115,7 ± 21,7
gesamt	7.430,1 ± 375,3	4.062,9 ± 205,7	2.978,6 ± 398,9	1.630,1 ± 219,7	2.154,9 ± 238,9	1.183,5 ± 132,3	432,4 ± 43,8	239,1 ± 24,2
<i>Trihydroxyalkan-säuren</i>								
C ₁₈ (9,10,18)	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
<i>Alkandisäuren</i>								
C ₈	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₉	35,3 ± 35,3	15,8 ± 15,8	22,3 ± 22,3	9,9 ± 9,9	44,5 ± 24,4	19,9 ± 10,9	29,2 ± 17,2	13,0 ± 7,7
C ₁₀	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₆	1.160,1 ± 48,9	681,4 ± 28,8	503,9 ± 60,4	296,0 ± 35,5	271,5 ± 38,1	159,5 ± 22,4	141,1 ± 10,6	82,9 ± 6,3
C _{18:1Δ9}	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₈	402,9 ± 90,3	246,4 ± 55,2	273,9 ± 87,9	167,5 ± 53,8	304,5 ± 42,4	186,2 ± 25,9	117,5 ± 10,5	71,8 ± 6,4
C ₂₂	459,0 ± 44,4	297,7 ± 28,8	473,6 ± 52,5	307,2 ± 34,1	511,3 ± 73,2	331,7 ± 47,5	215,1 ± 4,9	139,5 ± 3,2
C ₂₄	28,7 ± 28,7	19,0 ± 19,0	19,0 ± 19,0	12,6 ± 12,6	39,4 ± 20,0	26,1 ± 13,2	21,6 ± 10,8	14,4 ± 7,2
gesamt	2.086,0 ± 232,3	1.260,3 ± 138,8	1.292,6 ± 236,0	793,2 ± 142,5	1.171,3 ± 186,4	723,3 ± 113,2	456,1 ± 30,6	279,7 ± 16,9
<i>Monohydroxyalkan-disäuren</i>								
C ₁₆ (8 + 9)	827,3 ± 36,6	427,4 ± 18,9	488,3 ± 31,5	252,3 ± 16,3	421,7 ± 20,0	217,8 ± 10,4	87,6 ± 18,8	45,3 ± 9,7
<i>Dihydroxyalkandi-säuren</i>								
C ₁₈ (9,10)	10,2 ± 10,2	5,0 ± 5,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
<i>1-Alkanole</i>								
C ₁₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	4,0 ± 4,0	2,8 ± 2,8	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₄	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	5,7 ± 5,7	4,1 ± 4,1	18,0 ± 9,1	13,1 ± 6,7	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₆	25,2 ± 5,1	18,8 ± 3,8	34,6 ± 7,8	25,8 ± 5,8	38,0 ± 6,9	28,3 ± 5,2	19,1 ± 1,6	14,2 ± 1,2
C ₁₇	16,5 ± 4,9	12,4 ± 3,7	40,7 ± 8,3	30,5 ± 6,2	36,5 ± 8,5	27,3 ± 6,4	31,8 ± 3,7	23,9 ± 2,8
C ₁₈	165,2 ± 16,9	124,8 ± 12,8	125,9 ± 26,0	95,1 ± 19,6	131,2 ± 30,6	99,1 ± 23,1	92,7 ± 7,2	70,1 ± 5,4
C ₁₉	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₁	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	50,3 ± 22,1	38,7 ± 17,0
C ₂₂	189,6 ± 21,2	146,5 ± 16,4	123,4 ± 15,1	95,4 ± 11,6	266,5 ± 40,3	206,0 ± 31,1	65,8 ± 2,7	50,9 ± 2,1
C ₂₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₄	63,9 ± 18,0	49,8 ± 14,0	39,8 ± 5,8	31,1 ± 4,5	69,5 ± 12,1	54,2 ± 9,4	24,7 ± 4,8	19,3 ± 3,7
C ₂₆	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	18,0 ± 9,0	14,2 ± 7,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
gesamt	460,4 ± 60,5	352,3 ± 46,4	374,1 ± 69,5	284,8 ± 52,5	577,7 ± 113,4	442,2 ± 86,6	247,4 ± 33,6	188,7 ± 25,8

(Fortsetzung)	L, ACK	L, Alkyl-C	Of, ACK	Of, Alkyl-C	Oh, ACK	Oh, Alkyl-C	Ohca, ACK	Ohca, Alkyl-C
<i>α,ω-Alkandiole</i>								
C ₁₂	383,5 ± 57,2	227,8 ± 34,0	311,4 ± 58,3	185,0 ± 34,7	100,7 ± 20,8	59,8 ± 12,4	12,1 ± 6,2	7,2 ± 3,7
C ₁₄	238,1 ± 54,3	149,1 ± 34,0	106,2 ± 24,2	66,5 ± 15,2	50,4 ± 12,2	31,5 ± 7,7	9,1 ± 4,6	5,7 ± 2,9
C ₁₆	83,6 ± 24,0	54,5 ± 15,6	16,3 ± 4,5	10,6 ± 3,0	19,8 ± 10,1	12,9 ± 6,6	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₀	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	25,2 ± 10,1	17,7 ± 7,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₄	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
gesamt	705,3 ± 105,0	431,4 ± 64,6	434,0 ± 87,1	262,2 ± 52,8	196,0 ± 51,8	121,9 ± 32,8	18,4 ± 9,3	11,2 ± 5,6
<i>nicht trennbare Verbindungen</i>								
C ₂₀ -Alkansäure								
C ₁₈ - β -Hydroxy-alkansäure	364,9 ± 61,8	233,5 ± 39,6	342,3 ± 59,2	219,1 ± 37,9	331,7 ± 67,1	212,3 ± 43,0	203,5 ± 9,2	130,3 ± 5,9
C ₂₀ -Alkanol + C ₁₅₍₉₎ -Monohydroxy-alkandisäure								
C ₂₀ -Alkandisäure	343,6 ± 42,0	217,0 ± 26,5	207,3 ± 31,5	130,9 ± 19,9	341,2 ± 55,8	215,5 ± 35,2	83,4 ± 14,2	52,7 ± 9,0
C ₁₈ -18-Hydroxy-9,10-epoxyalkans.								
gesamt	1.073,3 ± 479,2	574,2 ± 256,4	741,8 ± 189,1	396,9 ± 101,2	686,9 ± 153,0	367,5 ± 81,9	227,5 ± 10,5	121,7 ± 5,6
gesamt	1.781,8 ± 582,2	694,4 ± 32,2	1.291,3 ± 279,4	746,8 ± 158,7	1.359,8 ± 270,5	795,3 ± 156,6	447,3 ± 23,4	264,9 ± 14,4
Gesamtkonzentration ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	27.566,7 ± 3.183,1	16.512,2 ± 1.918,9	15.657,7 ± 2.787,3	9.643,7 ± 1.719,7	14.033,4 ± 2.243,1	8.822,4 ± 1.427,4	5.934,0 ± 536,0	3.834,1 ± 332,3

Tab. A8: Versuchsansatz II: Identifizierte Alkyl-C-Komponenten (ACK) in $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ in allen Podsol-Horizonten nach Freisetzung durch ITMS-Spaltung: Strukturen, Konzentrationen und Konzentrationen des entsprechenden Alkyl-C, jeweils Mittelwert mit Standardfehlern. Benennung der Komponenten wie in Tab. 15, Teil B, Abschnitt 4.2.

Horizont	L, ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	L, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Of, ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Of, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Oh, ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Oh, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)
<i>1-Alkanole</i>						
C ₁₀	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₂	65,3 ± 6,1	46,3 ± 4,3	70,0 ± 21,8	49,7 ± 15,5	52,9 ± 8,7	37,5 ± 6,2
C ₁₄	134,6 ± 8,4	98,1 ± 6,1	112,5 ± 19,4	82,0 ± 14,1	68,2 ± 11,9	49,7 ± 8,7
C ₁₅	10,4 ± 4,0	7,6 ± 3,0	3,7 ± 3,7	2,8 ± 2,8	2,7 ± 2,7	2,0 ± 2,0
C _{16:1(cis)}	76,0 ± 3,3	49,4 ± 2,1	54,0 ± 19,7	35,1 ± 12,8	55,2 ± 39,2	35,9 ± 25,5
C _{16:1(trans)}	80,8 ± 7,6	52,5 ± 5,0	49,6 ± 18,1	32,3 ± 11,7	47,4 ± 31,4	30,8 ± 20,4
C ₁₆	495,5 ± 65,1	368,5 ± 48,4	247,3 ± 72,5	184,0 ± 54,0	190,8 ± 44,1	141,9 ± 32,8
C ₁₇	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	3,9 ± 3,9	3,0 ± 3,0
C _{18:1(cis)}	27,4 ± 8,4	18,4 ± 5,7	18,4 ± 9,3	12,3 ± 6,3	17,2 ± 12,0	11,6 ± 8,1
C _{18:1(trans)}	166,3 ± 29,7	111,7 ± 20,0	115,2 ± 46,1	77,4 ± 30,9	97,1 ± 61,3	65,2 ± 41,2
C ₁₈	271,7 ± 75,3	205,3 ± 56,9	106,5 ± 48,1	80,4 ± 36,3	97,5 ± 31,2	73,7 ± 23,6
C ₂₀	22,4 ± 2,7	17,1 ± 2,1	20,2 ± 7,3	15,5 ± 5,6	21,9 ± 6,8	16,8 ± 5,2
C ₂₂	15,5 ± 8,0	12,0 ± 6,2	9,4 ± 4,7	7,3 ± 3,6	16,1 ± 8,1	12,4 ± 6,2
C ₂₄	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
gesamt	1.365,8 ± 204,5	987,0 ± 149,9	806,9 ± 178,9	578,7 ± 129,3	671,0 ± 234,0	480,5 ± 162,9
<i>α,ω-Alkandiole</i>						
C ₇	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₈	7,8 ± 1,4	3,8 ± 0,7	11,5 ± 2,3	5,7 ± 1,1	16,9 ± 2,7	8,3 ± 1,3
C ₉	32,3 ± 12,5	17,0 ± 6,5	43,4 ± 10,8	22,8 ± 5,6	65,8 ± 9,0	34,5 ± 4,7
C ₁₀	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	4,1 ± 2,8	2,3 ± 1,5	6,7 ± 2,4	3,7 ± 1,3
C ₁₁	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₂	13,8 ± 1,3	8,2 ± 0,8	41,3 ± 25,6	24,5 ± 15,2	32,0 ± 9,2	19,0 ± 5,5
C ₁₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₄	39,4 ± 1,8	24,7 ± 1,1	111,4 ± 73,7	69,8 ± 46,2	65,2 ± 15,0	40,8 ± 9,4
C ₁₅	10,2 ± 3,3	6,5 ± 2,1	9,2 ± 4,6	5,9 ± 2,9	8,4 ± 4,8	5,4 ± 3,1
C _{16:1}	83,4 ± 4,3	46,9 ± 2,4	159,4 ± 54,7	89,7 ± 30,8	117,1 ± 27,3	65,9 ± 15,3
C ₁₆	232,5 ± 20,9	151,4 ± 13,6	315,8 ± 120,4	205,6 ± 78,4	242,0 ± 24,3	157,6 ± 15,8
C ₁₈	66,9 ± 16,0	44,9 ± 10,7	45,9 ± 6,4	30,8 ± 4,3	40,3 ± 6,0	27,1 ± 4,0
C ₂₀	27,0 ± 5,2	18,6 ± 3,6	41,9 ± 1,0	28,8 ± 0,7	52,5 ± 8,7	36,1 ± 6,0
C ₂₂	5,3 ± 5,3	3,7 ± 3,7	9,5 ± 4,7	6,6 ± 3,3	35,8 ± 5,6	25,1 ± 4,0

(Fortsetzung)	L, ACK	L, Alkyl-C	Of, ACK	Of, Alkyl-C	Oh, ACK	Oh, Alkyl-C
C ₂₄	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
gesamt	518,6 ± 58,8	325,7 ± 37,6	793,3 ± 256,2	492,4 ± 160,1	682,7 ± 50,3	423,5 ± 28,8
<i>α-,x-Alkandiole</i>						
C _{16(1,9)}	141,8 ± 15,3	92,4 ± 10,0	212,2 ± 96,9	138,2 ± 63,1	138,9 ± 19,0	90,5 ± 12,4
C _{16(1,10)}	14,4 ± 4,7	9,4 ± 3,0	11,6 ± 1,8	7,6 ± 1,2	12,0 ± 0,1	7,8 ± 0,1
C _{16(1,11)}	6,7 ± 3,4	4,4 ± 2,2	4,1 ± 2,4	2,7 ± 1,6	4,4 ± 2,2	2,8 ± 1,4
C _{18(1,9)}	94,2 ± 38,2	63,2 ± 25,6	67,0 ± 18,4	45,0 ± 12,4	43,5 ± 16,9	29,2 ± 11,3
C _{18(1,10)}	35,6 ± 21,6	23,9 ± 14,5	4,3 ± 4,3	2,9 ± 2,9	3,0 ± 3,0	2,0 ± 2,0
gesamt	292,8 ± 57,3	193,3 ± 38,0	299,3 ± 81,2	196,3 ± 52,6	201,7 ± 3,1	132,3 ± 1,7
<i>Alkantriole</i>						
C _{15(1,7,15 + 1,8,15)}	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	5,5 ± 2,9	3,0 ± 1,6	8,3 ± 5,4	4,6 ± 3,0
C _{16(1,7,16 + 1,8,16)}	83,2 ± 13,8	47,4 ± 7,8	254,6 ± 164,0	144,9 ± 93,4	202,6 ± 72,6	115,4 ± 41,4
C _{18(1,9,10)}	151,1 ± 24,6	90,0 ± 14,7	197,6 ± 64,3	117,8 ± 38,3	160,3 ± 22,7	95,5 ± 13,5
C _{18(1,9,18)}	32,6 ± 4,9	19,4 ± 2,9	46,7 ± 19,4	27,8 ± 11,6	33,7 ± 5,5	20,1 ± 3,3
gesamt	266,8 ± 39,7	156,8 ± 23,4	504,3 ± 246,5	293,6 ± 142,4	404,8 ± 85,3	235,5 ± 48,9
<i>Alkantetrole</i>						
C _{18(1,9,10,18)}	17,8 ± 1,1	10,2 ± 0,6	65,3 ± 46,6	37,4 ± 26,6	52,1 ± 19,8	29,8 ± 11,3
Gesamtkonzentration (µg g⁻¹ C_{org})	2.461,8 ± 338,5	1.673,0 ± 235,2	2.469,0 ± 499,3	1.598,3 ± 293,5	2.012,4 ± 135,6	1.301,7 ± 102,4

(Fortsetzung)	Aeh, ACK (µg g ⁻¹ C _{org})	Aeh, Alkyl-C (µg g ⁻¹ C _{org})	Ahe, ACK (µg g ⁻¹ C _{org})	Ahe, Alkyl-C (µg g ⁻¹ C _{org})	Bh, ACK (µg g ⁻¹ C _{org})	Bh, Alkyl-C (µg g ⁻¹ C _{org})
<i>1-Alkanole</i>						
C ₁₀	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₂	10,5 ± 10,5	7,5 ± 7,5	18,9	13,4	10,0 ± 4,6	7,1 ± 3,2
C ₁₄	16,8 ± 6,0	12,2 ± 4,3	22,4	16,3	9,1 ± 3,2	6,6 ± 2,4
C ₁₅	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C _{16:1(cis)}	1,4 ± 1,4	0,9 ± 0,9	0,0	0,0	0,5 ± 0,5	0,3 ± 0,3
C _{16:1(trans)}	7,5 ± 5,4	4,9 ± 3,5	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₆	57,5 ± 21,7	42,8 ± 16,2	69,1	51,4	38,4 ± 15,3	28,5 ± 11,4
C ₁₇	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C _{18:1(cis)}	28,2 ± 28,2	19,0 ± 19,0	11,0	7,4	5,8 ± 5,8	3,9 ± 3,9
C _{18:1(trans)}	174,5 ± 117,0	117,2 ± 78,6	89,7	60,3	40,5 ± 33,3	27,2 ± 22,4
C ₁₈	87,4 ± 38,7	66,0 ± 29,2	69,8	52,8	27,7 ± 9,3	21,0 ± 7,0
C ₂₀	32,7 ± 17,2	25,0 ± 13,1	13,8	10,6	18,0 ± 8,2	13,8 ± 6,2

(Fortsetzung)	Aeh, ACK	Aeh, Alkyl-C	Ahe, ACK	Ahe, Alkyl-C	Bh, ACK	Bh, Alkyl-C
C ₂₂	175,2 ± 76,3	135,4 ± 59,0	126,1	97,5	134,0 ± 41,1	103,6 ± 31,8
C ₂₄	54,4 ± 27,2	42,4 ± 21,2	45,2	35,2	44,5 ± 13,0	34,7 ± 10,1
gesamt	646,1 ± 315,6	473,3 ± 227,6	466,0	344,8	328,5 ± 125,0	246,7 ± 91,8
<i>α-,ω-Alkandiole</i>						
C ₇	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₈	37,6 ± 21,7	18,5 ± 10,7	37,9	18,7	27,5 ± 8,4	13,6 ± 4,1
C ₉	120,6 ± 73,3	63,3 ± 38,5	133,7	70,2	88,7 ± 17,7	46,6 ± 9,3
C ₁₀	11,0 ± 3,2	6,1 ± 1,8	16,4	9,1	10,2 ± 2,5	5,6 ± 1,4
C ₁₁	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₂	9,1 ± 1,9	5,4 ± 1,1	8,5	5,1	6,1 ± 2,2	3,6 ± 1,3
C ₁₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₄	19,4 ± 1,6	12,2 ± 1,0	17,3	10,9	6,3 ± 3,5	3,9 ± 2,2
C ₁₅	10,0 ± 7,8	6,4 ± 5,0	6,0	3,8	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C _{16:1}	25,4 ± 13,4	14,3 ± 7,5	23,2	13,1	9,9 ± 7,3	5,6 ± 4,1
C ₁₆	155,5 ± 57,6	101,3 ± 37,5	132,0	85,9	105,6 ± 17,3	68,8 ± 11,3
C ₁₈	49,7 ± 21,1	33,3 ± 14,2	45,8	30,7	29,5 ± 9,9	19,8 ± 6,7
C ₂₀	43,9 ± 23,5	30,2 ± 16,2	43,3	29,8	50,6 ± 15,0	34,8 ± 10,3
C ₂₂	74,0 ± 38,5	51,9 ± 27,0	61,8	43,3	78,7 ± 25,3	55,2 ± 17,8
C ₂₄	8,1 ± 8,1	5,8 ± 5,8	5,2	3,7	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
gesamt	564,2 ± 220,8	348,7 ± 134,5	531,3	324,3	413,1 ± 98,1	257,5 ± 61,7
<i>α-,x-Alkandiole</i>						
C _{16(1,9)}	15,8 ± 5,2	10,3 ± 3,4	14,2	9,2	4,0 ± 2,5	2,6 ± 1,6
C _{16(1,10)}	3,2 ± 3,2	2,1 ± 2,1	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C _{16(1,11)}	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C _{18(1,9)}	172,9 ± 82,0	116,1 ± 55,1	114,6	76,9	60,2 ± 30,9	40,4 ± 20,7
C _{18(1,10)}	3,5 ± 3,5	2,3 ± 2,3	48,3	32,4	4,3 ± 4,3	2,9 ± 2,9
gesamt	195,4 ± 82,0	130,8 ± 55,0	177,1	118,6	68,6 ± 31,1	46,0 ± 20,8
<i>Alkantriole</i>						
C _{15(1,7,15 + 1,8,15)}	3,1 ± 3,1	1,7 ± 1,7	8,1	4,5	1,5 ± 1,5	0,8 ± 0,8
C _{16(1,7,16+1,8,16)}	106,1 ± 22,8	60,4 ± 13,0	104,0	59,2	58,2 ± 7,4	33,2 ± 4,2
C _{18(1,9,10)}	423,5 ± 216,0	252,4 ± 128,7	252,5	150,5	162,3 ± 46,2	96,7 ± 27,6
C _{18(1,9,18)}	256,9 ± 132,9	153,1 ± 79,2	297,7	177,5	144,5 ± 14,6	86,1 ± 8,7
gesamt	789,6 ± 355,2	467,7 ± 211,4	662,3	391,6	366,6 ± 59,7	216,9 ± 35,5
<i>Alkantetrole</i>						
C _{18(1,9,10,18)}	325,3 ± 132,6	186,2 ± 75,9	284,9	163,1	303,6 ± 45,0	173,8 ± 25,8
Gesamtkonzentration (µg g⁻¹ C_{org})	2.520,6 ± 902,8	1.606,6 ± 576,5	2.121,5	1.342,4	1.480,3 ± 272,6	940,8 ± 184,5

Tab. A9: Versuchsansatz II: Identifizierte Alkyl-C-Komponenten (ACK) in $\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ in allen Tangelrendzina-Horizonten nach Freisetzung durch ITMS-Spaltung: Strukturen, Konzentrationen und Konzentrationen des entsprechenden Alkyl-C, jeweils Mittelwert mit Standardfehlern. Benennung der Komponenten wie in Tab. 15, Teil B, Abschnitt 4.2.

Horizont	L, ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	L, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Of, ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Of, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Oh, ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Oh, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Ohca, ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Ohca, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)
<i>1-Alkanole</i>								
C ₁₀	3,4 ± 3,4	2,4 ± 2,4	0,0	0,0	7,5 ± 4,9	5,1 ± 3,4	2,5 ± 1,2	1,7 ± 0,9
C ₁₂	123,4 ± 33,0	87,6 ± 23,4	92,5	65,6	28,8 ± 10,9	20,4 ± 7,7	12,5 ± 2,8	8,9 ± 2,0
C ₁₄	91,9 ± 22,4	67,0 ± 16,3	86,7	63,2	34,3 ± 9,1	25,0 ± 6,6	30,4 ± 2,3	22,1 ± 1,7
C ₁₅	7,9 ± 2,8	5,8 ± 2,1	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	3,6 ± 1,8	2,7 ± 1,3
C _{16:1(cis)}	71,6 ± 34,9	46,5 ± 22,7	9,3	6,0	5,0 ± 5,0	3,3 ± 3,3	5,1 ± 2,6	3,3 ± 1,7
C _{16:1(trans)}	52,9 ± 18,7	34,4 ± 12,1	23,6	15,4	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₆	314,8 ± 60,4	234,1 ± 44,9	123,9	92,2	63,6 ± 13,5	47,3 ± 10,0	53,9 ± 13,7	40,1 ± 10,2
C ₁₇	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	3,3 ± 1,7	2,5 ± 1,3
C _{18:1(cis)}	49,9 ± 25,6	33,5 ± 17,2	3,8	2,6	16,0 ± 8,1	10,7 ± 5,4	4,6 ± 2,3	3,1 ± 1,6
C _{18:1(trans)}	221,3 ± 102,8	148,6 ± 69,0	44,7	30,0	50,5 ± 16,7	33,9 ± 11,2	8,4 ± 4,5	5,6 ± 3,0
C ₁₈	270,3 ± 102,8	204,2 ± 77,7	67,3	50,8	55,2 ± 17,7	41,7 ± 13,3	41,8 ± 7,4	31,6 ± 5,6
C ₂₀	34,3 ± 6,1	26,2 ± 4,6	17,9	13,7	22,6 ± 6,3	17,3 ± 4,8	14,1 ± 2,2	10,8 ± 1,7
C ₂₂	35,9 ± 8,3	27,7 ± 6,4	24,2	18,7	35,2 ± 10,0	27,2 ± 7,7	17,6 ± 1,8	13,6 ± 1,4
C ₂₄	11,9 ± 4,2	9,3 ± 3,3	3,7	2,6	4,6 ± 4,6	3,6 ± 3,6	6,1 ± 3,2	4,8 ± 2,5
gesamt	1.289,5 ± 413,6	927,4 ± 294,0	497,2	360,8	323,3 ± 98,9	235,5 ± 71,6	177,4 ± 34,7	131,1 ± 25,1
<i>α-,ω-Alkandiole</i>								
C ₇	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	12,06	5,5	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,9 ± 0,9	0,4 ± 0,4
C ₈	24,0 ± 6,9	11,8 ± 3,4	53,55	26,4	25,5 ± 9,0	12,6 ± 4,5	12,1 ± 0,9	6,0 ± 0,4
C ₉	84,6 ± 26,6	44,4 ± 13,9	193,22	101,4	67,7 ± 26,1	35,5 ± 13,7	41,1 ± 3,2	21,6 ± 1,7
C ₁₀	29,7 ± 6,7	16,4 ± 3,7	66,90	36,9	35,4 ± 21,0	19,5 ± 11,6	18,8 ± 4,7	10,4 ± 2,6
C ₁₁	7,9 ± 7,9	4,5 ± 4,5	0,00	0,0	3,3 ± 3,3	1,9 ± 1,9	3,7 ± 3,7	2,1 ± 2,1
C ₁₂	44,6 ± 13,7	26,5 ± 8,1	47,59	28,3	19,5 ± 8,6	11,6 ± 5,1	5,9 ± 3,0	3,5 ± 1,8
C ₁₃	4,8 ± 4,8	2,9 ± 2,9	17,69	10,8	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₄	50,9 ± 15,5	31,9 ± 9,7	82,55	51,7	19,9 ± 8,5	12,5 ± 5,3	9,5 ± 1,6	6,0 ± 1,0
C ₁₅	32,1 ± 11,7	20,5 ± 7,5	37,58	24,0	12,1 ± 6,5	7,8 ± 4,2	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C _{16:1}	73,4 ± 51,6	41,3 ± 29,0	116,69	65,6	40,9 ± 18,1	23,0 ± 10,2	2,6 ± 2,6	1,5 ± 1,5
C ₁₆	257,1 ± 61,5	167,4 ± 40,0	286,20	186,4	71,5 ± 21,2	46,6 ± 13,8	39,3 ± 3,9	25,6 ± 2,5
C ₁₈	78,3 ± 12,5	52,6 ± 8,4	59,95	40,3	23,1 ± 6,5	15,5 ± 4,4	11,4 ± 2,2	7,7 ± 1,5
C ₂₀	41,8 ± 11,9	28,8 ± 8,2	51,51	35,4	31,6 ± 7,9	21,7 ± 5,4	26,0 ± 5,0	17,9 ± 3,5
C ₂₂	24,5 ± 4,7	17,2 ± 3,3	44,25	31,1	54,5 ± 10,5	38,2 ± 7,4	40,3 ± 6,6	28,3 ± 4,6
C ₂₄	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	7,95	5,7	12,7 ± 4,4	9,1 ± 3,1	10,0 ± 1,5	7,1 ± 1,0
gesamt	753,8 ± 176,9	466,3 ± 107,3	1.077,7	649,4	417,8 ± 132,5	255,5 ± 78,3	192,7 ± 26,5	119,3 ± 16,8

(Fortsetzung)	L, ACK	L, Alkyl-C	Of, ACK	Of, Alkyl-C	Oh, ACK	Oh, Alkyl-C	Ohca, ACK	Ohca, Alkyl-C
<i>α-,x-Alkandiole</i>								
C ₁₆ (1,9)	121,6 ± 32,1	79,2 ± 20,9	87,5	57,0	26,3 ± 10,6	17,1 ± 6,9	3,1 ± 1,7	2,0 ± 1,1
C ₁₆ (1,10)	42,7 ± 13,1	27,8 ± 8,5	52,5	34,2	16,9 ± 6,3	11,0 ± 4,1	2,1 ± 1,1	1,4 ± 0,7
C ₁₆ (1,11)	17,7 ± 9,7	11,5 ± 6,3	10,3	6,7	6,3 ± 3,5	4,1 ± 2,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₈ (1,9)	72,7 ± 72,7	48,8 ± 48,8	0,0	0,0	45,3 ± 18,3	30,4 ± 12,3	6,8 ± 5,9	4,5 ± 4,0
C ₁₈ (1,10)	59,7 ± 31,9	40,1 ± 21,4	69,2	46,5	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,6 ± 2,6	1,7 ± 1,7
gesamt	314,4 ± 95,8	207,4 ± 63,3	219,4	144,8	95,9 ± 37,3	62,7 ± 24,5	12,6 ± 4,4	8,4 ± 2,9
<i>Alkantriöle</i>								
C ₁₅ (1,7,15 + 1,8,15)	14,5 ± 7,6	8,0 ± 4,2	13,4	7,4	13,0 ± 6,8	7,2 ± 3,8	3,6 ± 0,6	2,0 ± 0,3
C ₁₆ (1,7,16 + 1,8,16)	119,7 ± 33,6	68,1 ± 19,1	150,2	85,5	70,3 ± 28,4	40,0 ± 16,2	28,6 ± 1,3	16,3 ± 0,7
C ₁₈ (1,9,10)	149,6 ± 41,2	89,2 ± 24,5	100,7	60,0	78,3 ± 33,3	46,7 ± 19,9	13,7 ± 5,0	8,2 ± 3,0
C ₁₈ (1,9,18)	90,3 ± 27,7	53,8 ± 16,5	68,3	40,7	33,9 ± 12,9	20,2 ± 7,7	26,5 ± 5,0	15,8 ± 3,0
gesamt	374,1 ± 107,6	219,2 ± 63,0	332,6	193,7	195,5 ± 81,3	114,1 ± 47,4	62,9 ± 8,9	36,7 ± 5,2
<i>Alkantetrole</i>								
C ₁₈ (1,9,10,18)	28,8 ± 8,3	16,5 ± 4,8	23,5	13,5	36,0 ± 16,6	20,6 ± 9,5	18,3 ± 4,7	10,5 ± 2,7
Gesamtkonzentration								
($\mu\text{g g}^{-1}$ C_{org})	2.760,6 ± 746,7	1.836,8 ± 496,3	2.150,5	1.361,6	1.067,2 ± 352,6	688,3 ± 222,4	530,7 ± 70,8	351,0 ± 47,9

Tab. A10: Versuchsansatz II: Identifizierte Alkyl-C-Komponenten (ACK) in $\mu\text{g g}^{-1}$ C_{org} in allen Podsol-Horizonten nach Freisetzung durch RuO₄-Oxidation: Strukturen, Konzentrationen und Konzentrationen des entsprechenden Alkyl-C, jeweils Mittelwert mit Standardfehlern. Benennung der Komponenten wie in Tab. 16, Teil B, Abschnitt 4.2.

Horizont	L, ACK ($\mu\text{g g}^{-1}$ C _{org})	L, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1}$ C _{org})	Of, ACK ($\mu\text{g g}^{-1}$ C _{org})	Of, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1}$ C _{org})	Oh, ACK ($\mu\text{g g}^{-1}$ C _{org})	Oh, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1}$ C _{org})
<i>Alkansäuren</i>						
C ₁₀	5,6 ± 0,6	3,5 ± 0,4	7,1 ± 1,0	4,5 ± 0,7	37,7 ± 9,1	23,7 ± 5,7
MeC ₁₀ oder C ₁₁	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,7 ± 0,7	0,5 ± 0,5	6,3 ± 6,3	4,1 ± 4,1
C ₁₂	1,2 ± 1,2	0,8 ± 0,8	5,4 ± 0,7	3,6 ± 0,5	19,0 ± 10,7	12,5 ± 7,1
MeC ₁₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
MeC ₁₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₄	2,3 ± 1,4	1,6 ± 1,0	4,9 ± 0,7	3,4 ± 0,5	16,5 ± 3,3	11,3 ± 2,3
C _{15(i)}	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C _{15(ai)}	16,5 ± 3,3	11,5 ± 2,3	20,7 ± 6,7	14,4 ± 4,6	24,4 ± 5,1	17,0 ± 3,5
C ₁₆	4,1 ± 1,5	2,9 ± 1,1	5,1 ± 0,5	3,6 ± 0,3	14,1 ± 1,6	9,9 ± 1,1
C _{17(ai)}	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,3 ± 2,3	1,6 ± 1,6
C ₁₈	2,0 ± 1,1	1,4 ± 0,8	2,1 ± 1,0	1,5 ± 0,8	6,0 ± 0,4	4,3 ± 0,3
C ₂₁	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	3,5 ± 3,5	2,5 ± 2,5
C ₂₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	7,7 ± 0,2	5,7 ± 0,2
C ₂₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	5,0 ± 2,5	3,7 ± 1,9
C ₂₄	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	7,3 ± 1,2	5,5 ± 0,9
C ₂₅	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,4 ± 0,2	4,8 ± 0,2
C ₂₆	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	21,6 ± 0,6	16,4 ± 0,5
C ₂₇	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	8,5 ± 0,6	6,5 ± 0,4
C ₂₈	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	27,0 ± 1,6	20,6 ± 1,2
C ₂₉	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	17,0 ± 1,1	13,0 ± 0,9
C ₃₀	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	51,1 ± 2,8	39,3 ± 2,1
C ₃₁	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	10,4 ± 0,5	8,0 ± 0,4
C ₃₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	18,0 ± 0,5	14,0 ± 0,4
gesamt	31,6 ± 4,9	21,6 ± 3,4	46,1 ± 8,0	31,3 ± 5,5	309,8 ± 27,6	224,5 ± 18,2
<i>Alkandisäuren</i>						
C ₇	69,7 ± 17,6	26,1 ± 6,6	79,9 ± 7,4	30,0 ± 2,8	175,8 ± 32,1	65,9 ± 12,0
C ₈	248,2 ± 52,7	102,7 ± 21,8	236,3 ± 5,2	97,8 ± 2,2	454,4 ± 90,8	188,0 ± 37,6
C ₉	500,0 ± 83,8	223,4 ± 37,5	472,2 ± 30,3	211,0 ± 13,5	792,6 ± 166,9	354,2 ± 74,6
C ₁₀	128,4 ± 27,9	61,0 ± 13,2	126,3 ± 23,9	60,0 ± 11,4	237,4 ± 74,3	112,8 ± 35,3

(Fortsetzung)	L, ACK	L, Alkyl-C	Of, ACK	Of, Alkyl-C	Oh, ACK	Oh, Alkyl-C
C ₁₁	45,4 ± 14,8	22,7 ± 7,4	48,3 ± 13,0	24,2 ± 6,5	99,9 ± 31,7	49,9 ± 15,8
C ₁₂	25,6 ± 12,0	13,4 ± 6,3	24,3 ± 7,8	12,7 ± 4,1	46,7 ± 14,7	24,4 ± 7,7
C ₁₃	11,8 ± 7,9	6,4 ± 4,3	15,9 ± 6,0	8,6 ± 3,2	28,2 ± 8,9	15,3 ± 4,8
C ₁₄	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	4,4 ± 4,4	2,4 ± 2,4	17,9 ± 9,7	10,0 ± 5,4
C ₁₅	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₆	3,4 ± 3,4	2,0 ± 2,0	2,9 ± 2,9	1,7 ± 1,7	21,0 ± 2,1	12,3 ± 1,2
C ₁₈	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₉	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₀	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	7,6 ± 4,1	4,8 ± 2,6
C ₂₁	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₄	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₅	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	3,2 ± 3,2	2,2 ± 2,2
C ₂₆	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	5,3 ± 5,3	3,6 ± 3,6
C ₂₇	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₈	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
gesamt	1.032,4 ± 217,1	457,7 ± 97,5	1.010,6 ± 59,7	448,4 ± 30,0	1.890,1 ± 413,0	843,4 ± 185,3
<i>ω -Hydroxyalkansäuren</i>						
C ₇	0,8 ± 0,8	0,3 ± 0,3	0,8 ± 0,8	0,3 ± 0,3	4,2 ± 4,2	1,7 ± 1,7
C ₈	12,0 ± 3,1	5,4 ± 1,4	12,7 ± 2,4	5,7 ± 1,1	37,0 ± 3,2	16,6 ± 1,4
C ₉	9,6 ± 2,9	4,7 ± 1,4	11,0 ± 2,2	5,3 ± 1,1	35,9 ± 1,2	17,3 ± 0,6
C ₁₀	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,6 ± 4,4	3,4 ± 2,2
C ₁₁	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,5 ± 1,5	0,8 ± 0,8
C ₁₂	2,4 ± 1,4	1,3 ± 0,8	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	7,3 ± 2,3	4,1 ± 1,3
C ₁₄	3,0 ± 0,9	1,8 ± 0,5	1,2 ± 1,2	0,7 ± 0,7	8,0 ± 1,6	4,7 ± 0,9
C ₁₆	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	5,4 ± 5,4	3,3 ± 3,3
C ₂₀	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,4 ± 1,4	1,6 ± 0,9	11,1 ± 3,2	7,3 ± 2,1
C ₂₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	7,6 ± 4,1	5,1 ± 2,8
gesamt	27,8 ± 7,7	13,5 ± 3,9	28,0 ± 5,7	13,6 ± 3,0	124,7 ± 16,9	64,5 ± 9,7
Gesamtkonzentration (µg g⁻¹ C_{org})	1.091,8 ± 224,7	492,7 ± 101,8	1.084,7 ± 48,5	496,3 ± 23,2	2.324,6 ± 450,5	1.132,4 ± 208,2

(Fortsetzung)	Aeh, ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Aeh, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Ahe, ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Ahe, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Bh, ACK ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)	Bh, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$)
<i>Alkansäuren</i>						
C ₁₀	38,9 ± 1,8	24,4 ± 1,1	27,3 ± 6,4	17,1 ± 4,0	30,7 ± 2,5	19,3 ± 1,6
MeC ₁₀ oder C ₁₁	14,1 ± 1,1	9,1 ± 0,7	6,0 ± 3,7	3,8 ± 2,4	12,5 ± 1,6	8,1 ± 1,0
C ₁₂	46,4 ± 6,9	30,6 ± 4,5	35,9 ± 5,3	23,7 ± 3,5	43,7 ± 8,0	28,8 ± 5,3
MeC ₁₂	6,1 ± 3,6	4,1 ± 2,4	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₃	9,5 ± 4,9	6,4 ± 3,3	6,9 ± 4,8	4,7 ± 3,2	16,6 ± 2,9	11,1 ± 2,0
MeC ₁₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₄	43,1 ± 7,0	29,5 ± 4,8	28,0 ± 5,1	19,2 ± 3,5	37,7 ± 7,6	25,8 ± 5,2
C _{15(i)}	2,5 ± 2,5	1,8 ± 1,8	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	5,7 ± 2,9	3,9 ± 2,0
C _{15(ai)}	40,2 ± 16,9	27,9 ± 11,7	28,1 ± 7,0	19,5 ± 4,8	35,2 ± 7,6	24,4 ± 5,3
C ₁₆	60,5 ± 11,0	42,5 ± 7,7	50,1 ± 10,5	35,2 ± 7,4	54,4 ± 11,9	38,2 ± 8,4
C _{17(ai)}	16,4 ± 9,0	11,7 ± 6,4	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	15,1 ± 0,9	10,7 ± 0,6
C ₁₈	25,8 ± 4,8	18,5 ± 3,5	21,5 ± 3,6	15,4 ± 2,6	22,2 ± 3,6	15,9 ± 2,6
C ₂₁	4,9 ± 4,9	3,6 ± 3,6	49,9 ± 49,9	36,7 ± 36,7	7,8 ± 7,8	5,8 ± 5,8
C ₂₂	32,4 ± 2,1	24,0 ± 1,5	30,1 ± 4,1	22,3 ± 3,0	34,3 ± 6,4	25,4 ± 4,7
C ₂₃	44,0 ± 10,3	32,8 ± 7,7	18,6 ± 4,1	13,8 ± 3,0	38,1 ± 8,4	28,4 ± 6,3
C ₂₄	31,0 ± 1,3	23,2 ± 1,0	27,1 ± 5,6	20,3 ± 4,2	27,3 ± 3,5	20,5 ± 2,6
C ₂₅	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	3,1 ± 3,1	2,3 ± 2,3
C ₂₆	33,8 ± 0,7	25,6 ± 0,5	11,3 ± 7,2	8,5 ± 5,5	17,8 ± 2,1	13,5 ± 1,6
C ₂₇	13,4 ± 2,1	10,2 ± 1,6	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	5,0 ± 2,6	3,8 ± 2,0
C ₂₈	30,0 ± 1,4	23,0 ± 1,0	2,3 ± 2,3	1,7 ± 1,7	14,5 ± 1,2	11,1 ± 0,9
C ₂₉	7,8 ± 4,0	6,0 ± 3,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₃₀	19,3 ± 0,8	14,8 ± 0,6	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₃₁	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₃₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
gesamt	520,3 ± 35,8	369,9 ± 25,0	324,9 ± 13,0	242,1 ± 9,3	421,6 ± 54,7	297,02 ± 38,1
<i>Alkandisäuren</i>						
C ₇	417,9 ± 144,7	156,7 ± 54,3	431,1 ± 99,9	161,6 ± 37,5	447,7 ± 165,3	167,9 ± 62,0
C ₈	1.018,6 ± 316,6	421,5 ± 131,0	1.112,5 ± 194,4	460,3 ± 80,4	1.016,3 ± 330,6	420,5 ± 136,8
C ₉	2.288,9 ± 539,9	1.022,7 ± 241,2	2.580,1 ± 215,7	1.152,8 ± 96,4	2.144,6 ± 434,2	958,2 ± 194,0
C ₁₀	877,6 ± 333,5	417,1 ± 158,5	830,2 ± 160,7	394,5 ± 76,4	472,2 ± 137,6	224,4 ± 65,4
C ₁₁	374,8 ± 142,8	187,4 ± 71,4	322,6 ± 69,5	161,3 ± 34,8	187,4 ± 43,3	93,7 ± 21,7
C ₁₂	165,2 ± 58,7	86,2 ± 30,6	151,5 ± 35,7	79,1 ± 18,6	91,3 ± 14,5	47,7 ± 7,5
C ₁₃	87,7 ± 28,4	47,5 ± 15,4	76,2 ± 16,2	41,2 ± 8,8	55,9 ± 10,0	30,2 ± 5,4

(Fortsetzung)	Aeh, ACK	Aeh, Alkyl-C	Ahe, ACK	Ahe, Alkyl-C	Bh, ACK	Bh, Alkyl-C
C ₁₄	66,1 ± 12,5	36,9 ± 7,0	49,7 ± 14,0	27,8 ± 7,8	47,6 ± 7,7	26,6 ± 4,3
C ₁₅	58,9 ± 13,5	33,8 ± 7,7	36,5 ± 7,4	20,9 ± 4,3	43,0 ± 7,1	24,7 ± 4,1
C ₁₆	87,0 ± 13,8	51,1 ± 8,1	57,6 ± 8,0	33,8 ± 4,7	62,6 ± 16,9	36,8 ± 9,9
C ₁₈	10,2 ± 10,2	6,2 ± 6,2	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	43,8 ± 7,7	26,8 ± 4,7
C ₁₉	5,7 ± 5,7	3,5 ± 3,5	16,6 ± 10,3	10,3 ± 6,4	25,3 ± 1,9	15,7 ± 1,2
C ₂₀	55,2 ± 27,6	34,9 ± 17,5	24,6 ± 24,6	15,5 ± 15,5	63,2 ± 26,2	39,9 ± 16,6
C ₂₁	25,5 ± 15,8	16,4 ± 10,1	3,5 ± 3,5	2,2 ± 2,2	33,8 ± 6,6	21,7 ± 4,2
C ₂₂	88,7 ± 8,4	57,5 ± 5,4	47,9 ± 28,0	31,1 ± 18,1	96,3 ± 37,2	62,4 ± 24,1
C ₂₃	31,6 ± 5,4	20,7 ± 3,6	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	22,9 ± 2,4	15,1 ± 1,6
C ₂₄	52,3 ± 12,4	34,7 ± 8,2	26,9 ± 16,2	17,9 ± 10,8	35,1 ± 8,2	23,3 ± 5,4
C ₂₅	26,7 ± 5,9	17,9 ± 4,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	13,7 ± 6,9	9,2 ± 4,6
C ₂₆	36,2 ± 6,9	24,5 ± 4,6	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	21,2 ± 2,3	14,3 ± 1,6
C ₂₇	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₈	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
gesamt	5.774,9 ± 1.563,1	2.677,2 ± 710,5	5.767,5 ± 817,4	2.610,5 ± 370,4	4.924,1 ± 1.125,9	2.259,1 ± 487,9
<i>ω -Hydroxyalkansäuren</i>						
C ₇	16,3 ± 8,6	6,7 ± 3,5	16,4 ± 9,8	6,7 ± 4,0	14,2 ± 2,0	5,8 ± 0,8
C ₈	69,1 ± 18,1	31,1 ± 8,1	51,4 ± 23,9	23,1 ± 10,8	36,9 ± 9,5	16,6 ± 4,3
C ₉	145,4 ± 17,3	70,2 ± 8,4	124,3 ± 50,5	60,0 ± 24,4	107,7 ± 33,3	52,0 ± 16,1
C ₁₀	35,7 ± 12,9	18,2 ± 6,6	25,7 ± 20,6	13,1 ± 10,5	25,4 ± 5,0	13,0 ± 2,6
C ₁₁	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	3,4 ± 3,4	1,8 ± 1,8	31,2 ± 31,2	16,7 ± 16,7
C ₁₂	2,2 ± 2,2	1,2 ± 1,2	3,2 ± 3,2	1,8 ± 1,8	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₄	7,9 ± 4,3	4,7 ± 2,6	2,4 ± 2,4	1,4 ± 1,4	3,9 ± 1,9	2,3 ± 1,1
C ₁₆	25,7 ± 3,0	15,9 ± 1,8	15,8 ± 5,4	9,8 ± 3,3	20,7 ± 0,8	12,8 ± 0,5
C ₂₀	25,3 ± 3,3	16,7 ± 2,2	13,9 ± 5,1	9,1 ± 3,3	21,9 ± 0,1	14,4 ± 0,0
C ₂₂	52,5 ± 5,5	35,4 ± 3,7	44,7 ± 12,6	30,1 ± 8,5	40,5 ± 1,0	27,3 ± 0,7
gesamt	380,1 ± 49,3	200,1 ± 22,2	301,2 ± 133,1	157,1 ± 67,7	302,3 ± 22,4	160,8 ± 10,1
Gesamtkonzentration (µg g⁻¹ C_{org})	6.675,4 ± 1.557,9	3.247,1 ± 697,1	6.411,7 ± 944,6	3.009,7 ± 437,8	5.648,0 ± 1.098,9	2.717,1 ± 463,4

Tab. A11: Versuchsansatz II: Identifizierte Alkyl-C-Komponenten (ACK) in $\mu\text{g g}^{-1}$ C_{org} in allen Tangelrendzina-Horizonten nach Freisetzung durch RuO₄-Oxidation: Strukturen, Konzentrationen und Konzentrationen des entsprechenden Alkyl-C, jeweils Mittelwert mit Standardfehlern. Benennung der Komponenten wie in Tab. 16, Teil B, Abschnitt 4.2.

Horizont	L, ACK ($\mu\text{g g}^{-1}$ C _{org})	L, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1}$ C _{org})	Of, ACK ($\mu\text{g g}^{-1}$ C _{org})	Of, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1}$ C _{org})	Oh, ACK ($\mu\text{g g}^{-1}$ C _{org})	Oh, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1}$ C _{org})	Ohca, ACK ($\mu\text{g g}^{-1}$ C _{org})	Ohca, Alkyl-C ($\mu\text{g g}^{-1}$ C _{org})
<i>Alkansäuren</i>								
C ₁₀	1,8 ± 1,8	1,1 ± 1,1	3,5 ± 3,5	2,2 ± 2,2	10,1 ± 5,1	6,3 ± 3,2	6,7 ± 3,9	4,2 ± 2,4
MeC ₁₀ oder C ₁₁	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,6 ± 1,6	1,0 ± 1,0	6,7 ± 3,4	4,3 ± 2,2	3,7 ± 2,3	2,4 ± 1,5
C ₁₂	2,4 ± 2,4	1,6 ± 1,6	4,7 ± 4,7	3,1 ± 3,1	14,4 ± 7,2	9,5 ± 4,7	10,1 ± 5,3	6,7 ± 3,5
MeC ₁₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,9 ± 1,9	1,3 ± 1,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,8 ± 1,8	1,2 ± 1,2
C ₁₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,7 ± 2,7	1,8 ± 1,8	5,5 ± 0,4	3,7 ± 0,3
MeC ₁₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,7 ± 0,7	0,5 ± 0,5
C ₁₄	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,5 ± 0,8	4,4 ± 0,5	11,1 ± 1,5	7,6 ± 1,1	12,5 ± 1,3	8,6 ± 0,9
C _{15(i)}	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	3,0 ± 1,5	2,1 ± 1,1	5,0 ± 0,3	3,5 ± 0,2
C _{15(ai)}	9,1 ± 0,5	6,3 ± 0,4	12,4 ± 0,2	8,6 ± 0,2	15,6 ± 1,1	10,8 ± 0,8	11,6 ± 0,4	8,1 ± 0,3
C ₁₆	3,9 ± 2,2	2,7 ± 1,5	8,3 ± 1,0	5,8 ± 0,7	14,8 ± 1,3	10,4 ± 0,9	14,2 ± 0,8	10,0 ± 0,5
C _{17(ai)}	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₈	1,7 ± 1,7	1,2 ± 1,2	2,4 ± 2,4	1,8 ± 1,8	8,5 ± 4,3	6,1 ± 3,1	9,6 ± 2,3	6,9 ± 1,7
C ₂₁	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	5,8 ± 2,9	4,3 ± 2,2	29,0 ± 25,8	21,5 ± 19,1
C ₂₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₄	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,0 ± 1,0	0,8 ± 0,8	9,6 ± 1,0	7,2 ± 0,7	5,8 ± 0,8	4,4 ± 0,6
C ₂₅	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,4 ± 0,9	4,8 ± 0,7	1,2 ± 1,2	0,9 ± 0,
C ₂₆	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	8,8 ± 0,8	6,7 ± 0,6	22,3 ± 0,3	16,9 ± 0,2	5,8 ± 1,6	4,4 ± 1,2
C ₂₇	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,2 ± 1,2	0,9 ± 0,9	5,7 ± 0,4	4,3 ± 0,3	2,6 ± 2,6	1,9 ± 1,9
C ₂₈	1,4 ± 1,4	1,0 ± 1,0	10,8 ± 0,5	8,3 ± 0,4	18,5 ± 1,3	14,2 ± 1,0	4,5 ± 0,9	3,4 ± 0,7
C ₂₉	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,7 ± 1,7	1,3 ± 1,3	6,0 ± 0,4	4,6 ± 0,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₃₀	1,7 ± 1,7	1,3 ± 1,3	12,6 ± 0,3	9,7 ± 0,2	12,2 ± 1,9	9,4 ± 1,4	3,0 ± 0,9	2,3 ± 0,7
C ₃₁	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₃₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,2 ± 1,2	0,9 ± 0,9	0,9 ± 0,9	0,7 ± 0,7	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
gesamt	21,9 ± 11,4	15,3 ± 8,0	78,7 ± 19,9	56,8 ± 13,7	174,2 ± 30,7	125,4 ± 20,8	115,9 ± 31,3	82,1 ± 22,4
<i>Alkandisäuren</i>								
C ₇	36,4 ± 7,8	13,7 ± 2,9	47,7 ± 6,2	17,9 ± 2,3	44,7 ± 2,6	16,8 ± 1,0	23,8 ± 6,4	8,9 ± 2,4
C ₈	128,7 ± 12,0	53,3 ± 5,0	154,9 ± 32,0	64,1 ± 13,2	139,1 ± 19,5	57,6 ± 8,1	69,2 ± 21,9	28,6 ± 9,1
C ₉	388,0 ± 30,6	173,4 ± 13,7	371,5 ± 100,0	166,0 ± 44,7	289,0 ± 56,1	129,1 ± 25,0	145,0 ± 44,4	64,8 ± 19,8
C ₁₀	105,6 ± 10,7	50,2 ± 5,1	105,8 ± 10,6	50,3 ± 5,1	98,5 ± 4,9	46,8 ± 2,3	43,8 ± 6,0	20,8 ± 2,9

(Fortsetzung)	L, ACK	L, Alkyl-C	Of, ACK	Of, Alkyl-C	Oh, ACK	Oh, Alkyl-C	Ohca, ACK	Ohca, Alkyl-C
C ₁₁	42,5 ± 10,2	21,3 ± 5,1	40,5 ± 0,6	20,3 ± 0,3	44,0 ± 5,2	22,0 ± 2,6	21,2 ± 3,4	10,6 ± 1,7
C ₁₂	19,2 ± 12,2	10,0 ± 6,4	25,3 ± 3,5	13,2 ± 1,8	30,6 ± 4,9	15,9 ± 2,6	12,3 ± 1,2	6,4 ± 0,6
C ₁₃	9,3 ± 9,3	5,0 ± 5,0	24,2 ± 2,2	13,1 ± 1,2	29,6 ± 3,8	16,0 ± 2,1	15,4 ± 7,8	8,3 ± 4,2
C ₁₄	4,6 ± 4,6	2,6 ± 2,6	5,1 ± 5,1	2,8 ± 2,8	16,0 ± 8,1	8,9 ± 4,5	13,5 ± 7,1	7,6 ± 4,0
C ₁₅	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₆	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,9 ± 6,9	4,1 ± 4,1	16,1 ± 8,4	9,4 ± 4,9	38,7 ± 29,0	22,0 ± 17,0
C ₁₈	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₉	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₀	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,4 ± 1,8	1,5 ± 1,1
C ₂₁	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,2 ± 3,2	4,0 ± 2,1	6,2 ± 3,1	4,0 ± 2,0
C ₂₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,6 ± 2,6	1,7 ± 1,7	12,6 ± 1,1	8,2 ± 0,7	6,9 ± 3,5	4,5 ± 2,2
C ₂₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	11,9 ± 1,3	7,8 ± 0,9	7,8 ± 3,9	5,1 ± 2,6
C ₂₄	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	24,0 ± 1,5	15,9 ± 1,0	14,0 ± 2,1	9,3 ± 1,4
C ₂₅	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	18,2 ± 2,7	12,2 ± 1,8	10,6 ± 0,7	7,1 ± 0,5
C ₂₆	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	35,0 ± 0,5	23,7 ± 0,4	9,7 ± 1,2	6,6 ± 0,8
C ₂₇	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	16,2 ± 0,6	11,0 ± 0,4	3,7 ± 1,8	2,5 ± 1,3
C ₂₈	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	21,1 ± 1,2	14,5 ± 0,8	3,9 ± 2,0	2,7 ± 1,3
gesamt	734,4 ± 36,5	329,4 ± 18,0	784,5 ± 129,4	353,4 ± 54,2	852,8 ± 50,1	419,9 ± 19,0	391,4 ± 27,7	193,9 ± 5,7
<i>ω</i> -Hydroxyalkan-säuren								
C ₇	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,2 ± 2,2	0,9 ± 0,9	6,1 ± 3,2	2,5 ± 1,3	3,3 ± 1,6	1,3 ± 0,7
C ₈	8,8 ± 1,7	4,0 ± 0,8	10,1 ± 1,1	4,5 ± 0,5	12,5 ± 0,3	5,6 ± 0,1	1,4 ± 1,4	0,6 ± 0,6
C ₉	9,5 ± 3,9	4,6 ± 1,9	7,8 ± 1,9	3,7 ± 0,9	15,7 ± 2,6	7,6 ± 1,3	8,9 ± 2,2	4,3 ± 1,1
C ₁₀	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	5,5 ± 5,5	2,8 ± 2,8
C ₁₁	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₄	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁₆	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₀	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,7 ± 1,7	1,1 ± 1,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₂₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	7,2 ± 0,5	4,9 ± 0,3	10,9 ± 0,7	7,4 ± 0,5	5,3 ± 0,7	3,6 ± 0,5
gesamt	18,3 ± 5,6	8,5 ± 2,7	27,2 ± 3,9	14,0 ± 1,8	46,9 ± 6,8	24,2 ± 3,3	21,2 ± 9,0	11,0 ± 4,4
Gesamtkonzentration (µg g⁻¹ C_{org})	774,5 ± 51,4	353,2 ± 27,8	890,4 ± 105,9	424,2 ± 38,9	1.073,9 ± 37,7	569,4 ± 22,0	607,7 ± 54,0	330,1 ± 32,0

Ein Mensch, der keine Schokolade isst, verpasst das Leben.

(Frederic Morton)

Dank

An dieser Stelle sei vielen Menschen herzlich gedankt, die mich während der Promotionszeit begleitet und unterstützt haben. Der Dank geht vor allem:

- an Prof. Wolfgang Zech, der mich als „Externe“ am Lehrstuhl aufnahm, mir bei der Arbeit die „Forscherfreiheit“ ließ und mit dem stets ein fairer und offener Umgang möglich war;
- an Ludwig Haumaier, ohne dessen gute Ideen und engagiertem Zutun diese Arbeit sonst nicht zustande gekommen wäre;
- an den Lehrstuhl Bodenkunde, d. h. sowohl dem gegenwärtigem als auch dem ehemaligen Personal: Georg Guggenberger, Tanja Gonter, Ilse Thaufelder, Gela Mergner, Gisela Rußner, Karin Jeschke, Andrea Popp, André Wetzel, Klaus Kaiser, Ingo Lobe, Bruno Glaser, Marion Schrumpf, Florian Fritsche und alle, die ich an dieser Stelle vergessen habe;
- an andere Lehrstühle für die Bereitstellung von Gerätschaften und Chemikalien bzw. Messungen: Walter Kremnitz, LS AC I; Jutta Eckert, LS Hydrologie; Werner Kern und Kerstin Hannemann, LS OC I; Heike Knicker, LS Bodenkunde, TU Weihenstephan.
- an Ulli Seizinger und Gerhard Dörfler von der Teilbibliothek NW I;
- an die „Besatzung“ vom Umweltbüro Bayreuth: Rolf Kunzmann, Martin Weicker, Gerald Fürst, Eckhard Sabarth, Peter Ille und Brunhild Komor.
- an sonstige wichtige Leute wie Claudia Reichel, Ute Küper, Franziska Weinzierl, Jens Garleff, Markus Holfelder, Gustav Sauer, Martin Kilo und Hermann Meyer;
- an meine Eltern !

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

Weiterhin bestätige ich, dass ich nicht diese oder eine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden habe.

Bayreuth, den 15.4.2003

(Anja Winkler)