Pflanzliche Farbstoffe in Sedimenten als Schlüssel zur Erkundung der trophischen Seen-Entwicklung

Autor(en): **Züllig, Hans**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Berichte der St. Gallischen Naturwissenschaftlichen Gesellschaft**

Band (Jahr): **83 (1982-1988)**

PDF erstellt am: **28.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-832755

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

PFLANZLICHE FARBSTOFFE IN SEDIMENTEN ALS SCHLÜSSEL ZUR ERKUNDUNG DER TROPHISCHEN SEEN-ENTWICKLUNG

VON

HANS ZÜLLIG

1988

Adresse des Verfassers:

Dr. sc. nat. Hans Züllig, Brendenweg 9, CH-9424 Rheineck

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung ..... 8 – 10
2. Auswirkungen des Bioelementes Phosphor auf die Seeneutrophierung .... 10 – 13
3. Strukturen und Vorkommen von Carotinen und Carotinoiden im Plankton und phototropher Bakterien ..... 14 – 24
4. Analytische Bestimmung der Rohcarotinoide und Einzelcarotinoide ..... 24 – 38
5. Angabe der Analysedaten bei Sedimenten 38
6. Die trophische Entwicklung im Spiegel der Carotinoidstratigraphie, erläutert an einigen Fallbeispielen ..... 39 – 49
7. Die Bedeutung der Pigmente phototropher Bakterien für die Erkundung der Sauerstoffverhältnisse am Seegrunde ..... 49 – 53
8. Pflanzenfarbstoffe als Zeugen der früh- und vorgeschichtlichen trophischen Entwicklung unserer Seen und ihre Reaktionen auf natürliche Umweltveränderungen ..... 53 – 57
9. Einfluß umweltbedingter Faktoren auf die Früheutrophierung der Seen . 58 – 60
10. Die praktische Bedeutung der trophischen Entwicklungsgeschichte für den Gewässerschutz 60
11. Seenrestauration im Spiegel der Sedimente ..... 61 – 64
12. Zusammenfassung 65
13. Literaturverzeichnis ..... 65 – 68

1. Einleitung

Um die Jahrzehntwende 1940/50 warb Otto JAAG, ein Pionier des Schweiz. Gewässerschutzes, für einen neuen Verfassungsartikel und ein Bundesgesetz zum Schutze der Gewässer. Er zeigte die zunehmende „Verderbnis" der Gewässer auf, welche sich z. B. in der Verfärbung der Seen durch Planktonblüten, Sauerstoffschwund in tiefen Wasserschichten, Faulschlammbildung am Gewässergrund und Fischsterben kund tat. JAAG nannte als einen der wichtigsten Gründe die Nährstoffbelastung seit der Jahrhundertwende als Folge künstlicher Düngung durch Einleitung der Abwässer aus Gemeinden und Industrie. Zuvor, so war JAAG überzeugt, verharrten die Gewässer in einem „reinen" und „reinsten" Zustande. Unter rein verstand er arm an Nährstoffen, geringe Planktonentwicklung, hinreichende Sauerstoffverhältnisse bis zum Seegrunde und, dank ausreichender Selbstreinigungskraft, hellgefärbte, faulschlammlose Sedimente.

JAAG stützte sich in seinen Vorstellungen über die frühere Reinheit der Gewässer auf Ergebnisse sporadischer Untersuchungen von Botanikern und Zoologen an Gewässern sowie auf Dokumente aus Fischereikreisen und Geschichtsschreibung vor der Jahrhundertwende. Er suchte aber auch nach Möglichkeiten, diese Fakten durch wissenschaftliche Ergebnisse zu erhärten, denn das Schweizervolk stand damals vor der großen Entscheidung, in der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts 30–50 Milliarden für den Gewässerschutz zu investieren.

Beeindruckt durch unterschiedliches Aussehen kurzer Bohrkerne des Luganersees, die ich noch als Student an der Naturwissenschaftlichen Abteilung (Richtung Chemie-Physik) der ETH zusammen mit O. JAAG am 29. April 1950 erstmals vom Seeboden des Luganersees in Becken verschiedenen Eutrophiegrades gezogen hatte, reifte die Frage, inwiefern Sedimente den Zustand eines Sees auszudrücken vermögen. Bereits 1920 fand NIPKOW im Zürich- und Baldeggersee geschichteten Tiefenschlamm mit regelmäßigen Folgen von schwarz und weiß gefärbten Lagen, während die Basis nahezu unstrukturiert hellgraue Farbe aufwies. NIPKOW interpretierte diese Wechselfolgen als Jahresschichten und als Zeichen der Seeneutrophierung. Die darunter liegenden, hellgefärbten Sedimente waren für ihn Ausdruck der Sedimentbildung unter oligotrophen Verhältnissen während der naturgegebenen nacheiszeitlichen Seen-Entwicklung. NIPKOW legte damit einen Grundstein zur Erkenntnis, daß Seen ihre Geschichte in die Sedimente schreiben.

O. JAAG ermunterte mich, im Rahmen einer Dissertation zu untersuchen, ob und welche chemische Parameter in den Sedimenten den Eutrophierungszustand zu widerspiegeln vermögen, mit dem Ziel, allenfalls an Hand von chemisch-stratigraphischen Untersuchungen an Bohrkernen die Geschichte, speziell der Seeneutrophierung zu rekonstruieren. Im Rahmen dieser Arbeiten (1952–1955) überraschte die Tatsache, daß in über 12 000 Jahren alten Sedimenten, z. B. des Zürichsees, Pflanzenfarbstoffe erhalten geblieben sind, welche mit Azeton/Alkohol extrahiert werden konnten. Es war der einzige Parameter, welcher eindeutig frühere Planktonentfaltungen zu dokumentieren vermochte. Erste Abklärungen ergaben, daß es sich um Carotine und Carotinoide, sowie um Abbauprodukte des Chlorophylls handelte, wobei erstere pho-

tometrisch ermittelt und summarisch als „Xanthophylle", später als sog. Rohcarotinoide bezeichnet worden waren (ZÜLLIG, 1956).

Offen blieb die Frage, **welche** Carotine und Carotinoide erhalten geblieben sind und welche Planktonvergesellschaftung sie allenfalls nachzuweisen gestatten. Glückliche Umstände ermöglichten es mir, nebenberuflich, quasi als Hobby-Arbeit, dieser Frage in den letzten 20 Jahren nachzugehen. Nach langwierigen Vorarbeiten insbesondere methodischer Art, wurden von mir nach 1977 zunächst Bohrkerne aus über 10 Seen, einerseits auf die visuell erkennbare Art der Sedimentbildung erkundet (Abb. 1) und zusätzlich auf ihre Stratigraphie hinsichtlich **Planktonfarbstoffe** (ZÜLLIG, 1982) untersucht. Eine Serie Bohrkerne untiefer Gewässer wurde auch in bezug auf **Pigmente phototropher Bakterien** analysiert (ZÜLLIG, 1985). Die Methodik erprobten wir auch an Bohrkernen, welche Ablagerungen der gesamten nacheiszeitlichen Seenentwicklung umfaßten, um zu erforschen, inwiefern unsere Seen früher „rein" waren (ZÜLLIG, 1988). Im Laufe der späteren Jahre wurden methodische Fragen, dann erste Ergebnisse

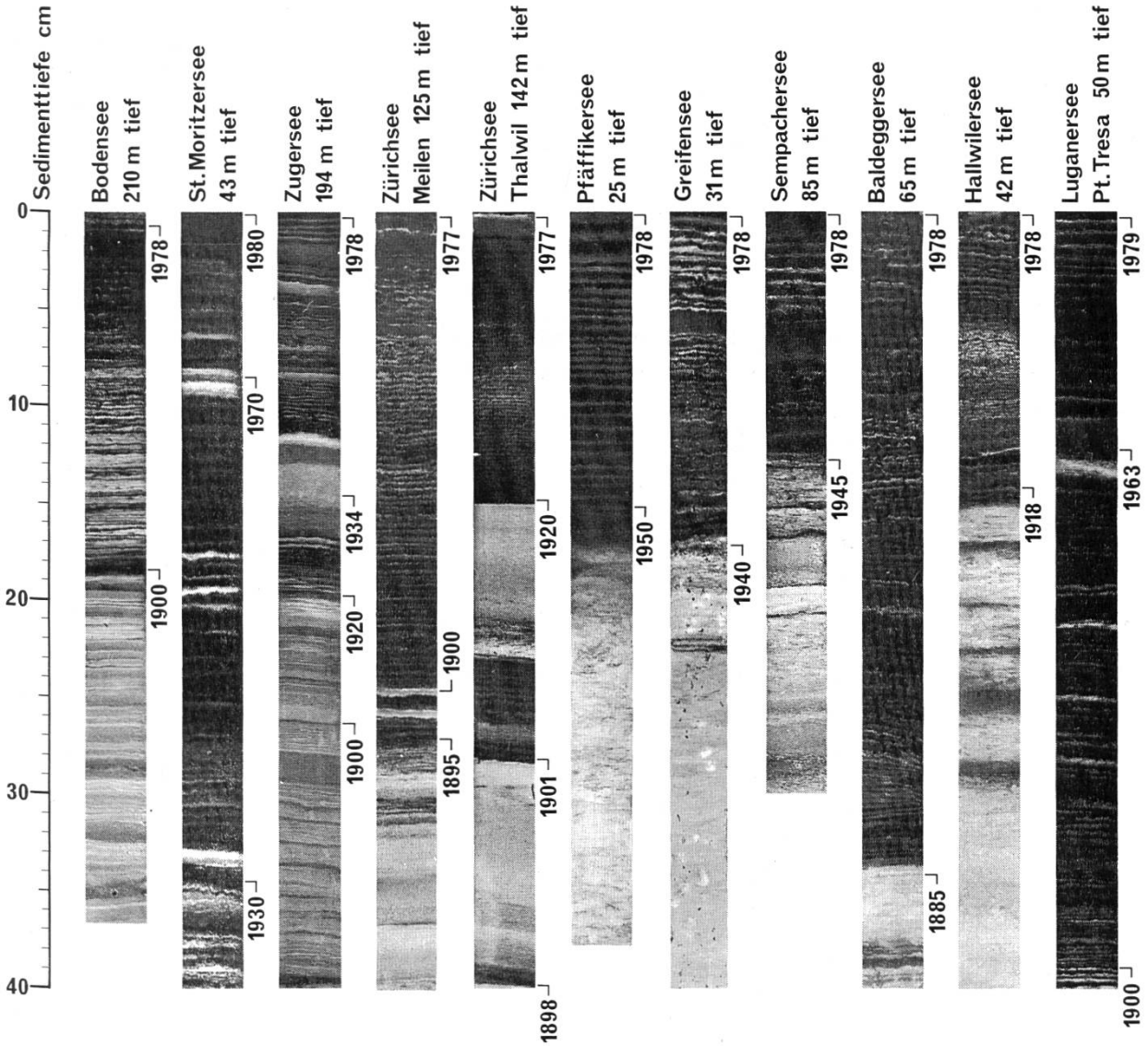


Abb. 1: Die teilweise Entstehung von Jahresschichten und die visuellen Auswirkungen der Eutrophierung auf die Sedimentbildung in Schweizer Seen.

von Pigmentuntersuchungen und schließlich die Fülle der meisten Ergebnisse graphisch dargestellt und in Fachliteratur der Schweiz, aber auch im Ausland publiziert.

Nachdem die neu entwickelten Methoden bereits im Ausland zur Erforschung von Seen dienen, freue ich mich, mit dem vorliegenden Beitrag wesentliche Elemente dieser Arbeit, Methoden und eine Auswahl von Fallbeispielen, darunter auch des Bodensees und Walensees, im Kanton meiner Tätigkeit präsentieren und einem größeren Bekanntenkreis zusammengefaßt zugänglich machen zu können, wofür ich dem Vorstand der St. Gallischen Naturwissenschaftlichen Gesellschaft herzlich danke. Ein besonderer Dank gehört meiner Familie, welche dieser „Freizeitarbeit" viel Verständnis entgegenbrachte. Meinen Mitarbeitern W. Wüger danke ich für die Probenahmen und R. Tobler für die Graphiken.

2. Auswirkungen des Bioelementes Phosphor auf die Seeneutrophierung

Innerhalb der beiden wichtigsten Bioelemente Stickstoff und Phosphor ist letzterer gegenüber dem Stickstoff im Seewasser mengenmäßig in kleinerem Maße vorhanden. Nach heutigen Erkenntnissen kommt deshalb dem Bioelement Phosphor eine dominierende produktionsfördernde Rolle zu, zusammen mit der Morphologie, Hydrologie, der Einstrahlung und dem Klima. Diese Faktoren sind entscheidend für den Zustand eines Sees, wobei der Phosphor als Minimumfaktor (Gesetz des Minimums) in der Regel die Algenproduktion und die Biomasseproduktion gesamthaft in den Gewässern begrenzt. Diese Erkenntnisse bilden auch die Grundlagen für das Verständnis limnologischer Phänomene und letztlich auch für den Inhalt und das Ziel dieser Arbeit.

Das Bioelement Phosphor gelangt aus ungereinigten und gereinigten Abwässern von Siedlungs- und Industriegebieten, aus überdüngten Wiesen, intensiver Tierhaltung und aus landwirtschaftlich genutzten Böden in die Gewässer.

FAHRNI zeigte sehr eindrücklich die Auswirkungen des Phosphors auf die Algenproduktion und den für den Abbau der Biomasse erforderlichen Sauerstoff:

Jährlicher Zufluß 1 Liter pro Sekunde mit 1 mg P

↓

Jährlicher Phosphoreintrag 31,5 kg P

↓

Jährliche Algenmasse 31,5 Tonnen/nass

↓

Jährlicher Sauerstoffbedarf zur Mineralisation 4,4 Tonnen O_2

Wie wirkt sich dieser Phosphor seeintern aus?

Der **oligotrophe See**, welcher der Idealvorstellung von „rein" entspricht, enthält während seiner Winterdurchmischung (sog. Vollzirkulation), bei nahezu gleicher Temperaturverteilung über den ganzen Tiefenbereich < 150 mg C/m^2 Seefläche. Der Sauerstoffgehalt reicht aus, um die jährlich produzierte Biomasse soweit abzubauen, daß der See im Tiefenprofil überall mehr als 4 mg O_2/l, oft meist sogar sättigungsnahe O_2-Verhältnisse, aufweist. Auf den Seeboden gelangt nur wenig abgestorbenes Plankton, das unter Sauerstoffpräsenz nicht in Fäulnis übergeht. Die Ablagerungen sind meist gelb bis ockerfarbig oder durch eingeschwemmtes Tonmaterial sowie wenig ausgefällten Kalk in der Regel hellgrau gefärbt. Sie bilden beispielsweise die Basispartien der eingangs erwähnten anoxischen Jahresschichtenphänomene und enthalten entsprechend des kleinen Anteils an abgestorbenem Planktonmaterial auch nur wenig Pflanzenfarbstoffe, von denen die Carotine und Carotinodie nach bisherigen Erkenntnissen ohne oder mit nur geringen Umwandlungen konserviert bleiben.

Anders beim **eutrophen** See, welcher sich heute in ebenso charakteristischer Weise manifestiert. Die Phosphorwerte betragen während der Wintervollzirkulation in extremen Fallbeispielen bis 0,5 mg P/l. Dies führt zu einer Steigerung des Algenwachstums (Biomasse) mit entsprechend hoher Kohlenstoff-Fixierung, welche sich in saisonal auftretenden Wasserblütenbildung und Verfärbung der Seen manifestiert. Der größere Teil der Biomasse stirbt ab, beginnt sich bereits im lichtdurchfluteten Produktionsbereich zu zersetzen und wird dann weiter beim Absinken bakteriell in die Einzelelemente abgebaut (Mineralisierung). Dabei wird den Wasserschichten bis zum Seegrunde Sauerstoff entzogen, in deren Folge es bis zum völligen Sauerstoffschwund in nicht lichtdurchfluteten Zonen und am Seeboden kommen kann, (Abb. 2).

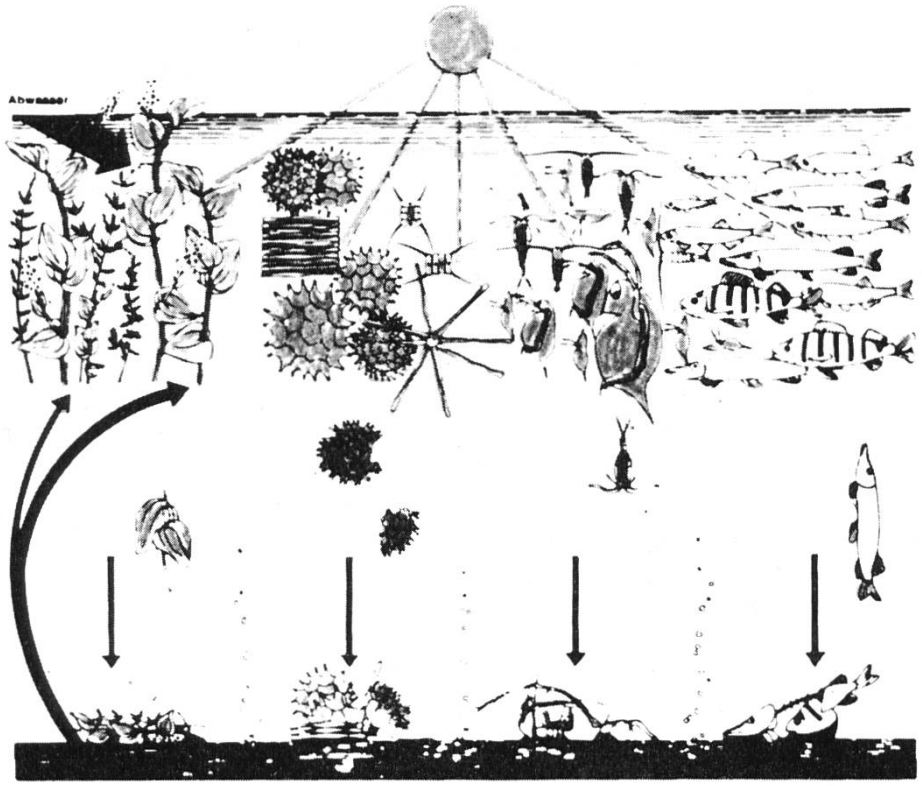


Abb. 2: Planktonentfaltung und Sedimentbildung des eutrophen Sees.

Entsprechend der gesteigerten Menge abgelagerter und teilabgebauter Biomasse erhöhen sich auch die Anteile an Farbstoffen. Kenndaten des eutrophen Sees sind in Abb. 3 dargestellt. Der aerobe Abbau geht beim eutrophen See in einen anaeroben Vorgang („Fäulnis") über, es entstehen reduzierte Abbauprodukte, z. B. Methan, Schwefelwasserstoff. Letzterer verbindet sich mit gelöstem Eisen und bildet schwarzes Schwefeleisen, das sich im Herbst und Winter als schwarzes Sediment am Boden manifestiert. Während der Biomasseproduktion wird durch die Assimilation Kohlensäure entzogen, es kommt dadurch zu einer biogenen, aber auch infolge Erwärmung in den Sommermonaten zu einer thermischen Kalkausfällung, die sich als hellgraue bis gelblichweiße Frühjahrs/Sommerschicht absetzt. Dadurch bildet sich, insgesamt aus je einer hellen und schwarzen Teilschicht, eine Jahresschichtung, wie Jahrringe bei den Bäumen. Mineralisch gefärbte allochthone Beimischungen oder auch tote Biomasse von Schwefelbakterien vermögen die Sedimente oft zusätzlich farblich zu prägen, Tafel 1.

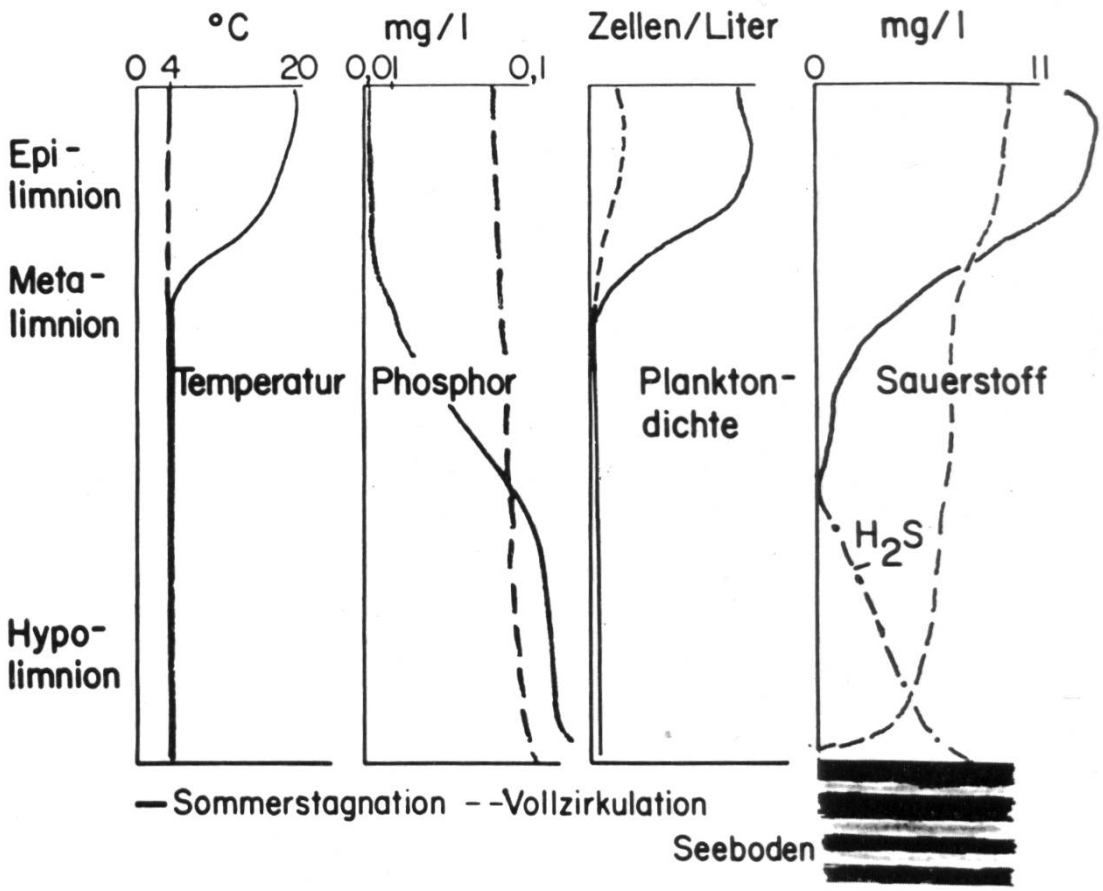


Abb. 3: Kennlinien des eutrophen Sees.

Zwischen den genannten extremen Seezuständen liegt der sog. **mesotrophe** Seentyp.

In der Regel spricht man nur von **einer** nährstoffbedingten Primärproduktion, welche sich im sauerstoffhaltigen, lichtdurchfluteten Bereich des Epilimnions mit Hilfe einer oxygenen Photosynthese abspielt und die Ernährung einer Sekundärproduktion an Zooplankton und Fischen ermöglicht und fördert.

Man übersieht gerne eine **zweite** mögliche Primärproduktion, die sich mittelst einer anoxygenen Photosynthese aufbaut und sich in Anwesenheit von Licht in der Übergangszone von oxischen zu anoxischen Verhältnissen in den tieferen Wasserschichten oder in Bodennähe oder sogar nur an der Sedimentoberfläche vollzieht. Die Biomasse besteht im wesentlichen aus phototrophen Schwefelbakterien, z. B. Chromatiaceae. Letztere nutzen die durch anaerobe Mineralisierung aus abgelagertem Plankton und Bakterienmaterial frei werdenden Nährstoffe, Phosphate, Schwefelwasserstoff, Ammonium etc., um sie in der Redoxübergangszone zu Assimilationszwecken zu verwenden und dabei insbesondere Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel und zu Sulfationen zu oxydieren. Die dabei produzierte bakterielle, betont rotviolett gefärbte Biomasse kann das Wasser in dieser Zone intensiv rot färben und am Seeboden violettrot gefärbte Bakterienplatten bilden (HANSELMANN, 1985; Abb. 18). Solche Situationen finden wir betont in untiefen eutrophierten Seen, wo sog. meromiktische Verhältnisse vorliegen, d. h. wo infolge Mineralisierungsvorgänge die tiefsten Wasserbereiche durch gelöste Salze spezifisch schwerer als die darüber liegende Wassermasse sind und sich zwischen zwei solchen Wasserkörpern eine stabile Lage ausgebildet hat. Die Produktion solcher Bakterienmassen kann dann extreme Formen annehmen und die vom Plankton erzeugten Mengen übertreffen, wenn z. B. aus geologischen Gründen das Wasser stark sulfathaltig ist, beispielsweise durch Erosion von gipshaltigem Dolomit und von Rauwacke wie beim Lago di Cadagno. Dadurch, daß phototrophe Bakterien teils spezifische Carotinoide als Pigmente aufweisen, dient der Nachweis solcher Farbstoffe in den Sedimenten als Hinweis auf die geschilderten Sauerstoffverhältnisse.

Entsprechend der Vielfalt, wie sich ein Trophiegrad („Nährstoffgrad") im chemisch-biologischen Erscheinungsbild eines Sees äußert, gibt es verschiedene Parameter, welche zusammen den **momentanen** Zustand zu erkennen geben (Sauerstoff- und Nährstoffprofile, Produktion an Biomasse etc.). Will man jedoch den Verlauf **über Jahre** eruieren, bietet sich die pigmentstratigraphische Untersuchung von Sedimentkernen, welche Ablagerungen bestimmter Zeitspannen umfassen, als eine attraktive Methode an, die **Geschichte** und den neuesten Verlauf des **Trophiegrades** zu erkunden. Dabei können die Aussagen solcher Ergebnisse bestätigt oder erweitert werden, wenn zugleich die Sedimente auf sog. **Bioindikatoren** hin untersucht werden, insbesondere auf tierische Überreste, z. B. Cocons von sauerstoffabhängigen Tubifiziden, Statoblasten, Chitinteile von Insektenlarven und trophieempfindlicher Cladoceren, Ostracoden, etc. (FREY, 1967). Dadurch sollte es gelingen, nicht nur Jahrzehnte, Jahrhunderte oder gar Jahrtausende zurück die trophische Entwicklung nachzuzeichnen, sondern auch die Erfolge zur Zeit laufender Seesanierungen durch weitergehende Abwasserreinigung und durch seeinterne Maßnahmen, d. h. künstliche Belüftung und Tiefenwasserableitung, zu erkennen, wodurch diese Methode einen besonders wichtigen Stellenwert für den **praktischen Gewässerschutz** erhält.

3. Strukturen und Vorkommen von Carotinen und Carotinoiden im Plankton und phototrophen Bakterien

3.1 Chemische Strukturtypen im Bereiche der Kryptogamen

Im planktischen Organismenbereich sind 3 Gruppen von Farbstoffen vertreten, die sich durch ihre chemische Struktur wesentlich unterscheiden:

a) Die lipoidlöslichen, aus einem Tetrapyrrolring mit zentralem Magnesiumatom und zwei Estergruppen bestehenden, grün bis blaugrün erscheinenden *Chlorophylle*, die in phototrophen Bakterien abgewandelt als Bakteriochlorophylle vorliegen.

b) Die ebenfalls lipoidlöslichen, gelb bis rot gefärbten *Carotine* und *Carotinoide*, die als chemische Grundstruktur eine Polyenkette mit konjugierten Doppelbindungen und oft am Ende eine ringförmige Molekülkette aufweisen, welche Licht absorbieren, je nach Struktur charakteristische Farben erzeugen und praktisch wasserunlöslich sind. Carotinoide der Blaualgen sind mit Zuckermolekülen verestert.

c) Insbesondere Rot- und Blaualgen besitzen im Gesensatz zu b) wasserlösliche Pigmente sog. *Phycobiline*, d. h. Tetrapyrrolverbindungen, die an Proteine gebunden sind und als Phycocyanine bezw. Phycoeryhrine grün, gelb oder rot bzw. blau, grün oder gelb erscheinen.

In der vorliegenden Arbeit wird das Schwergewicht auf die Bestimmung von Carotinen und Carotinoiden gelegt, da sie wasserunlöslich sind und offenbar in Abwesenheit von Sauerstoff, vermutlich vor solchen auch durch Zellmaterial geschützt, und bei Fehlen von Licht insbesondere im chemisch neutralen Sediment, ideale Konservierungsbedingungen finden. Möglicherweise bilden sie zu große Molekülketten, um bakteriell abgebaut zu werden. Nur wenige Carotinoide verhalten sich unter diesen Bedingungen auffallend labil: Fucoxanthin und Peridinin (SWAIN, 1985).

Carotine und Carotinoide sind dank ihres Vorkommens in Kryptogamen weit verbreitet und liegen in diesen in Chromatophoren lokalisiert oder in Zell-Lipoiden kolloid gelöst vor. Die pflanzliche Zelle ist offensichtlich auf biochemischem Wege in der Lage, durch partielle Hydrierung, Einführung von Hydroxy-, Keto-, Epoxy-, Allen- und Azetylengruppen oder durch Abspaltung von Molekülteilen die Grundstruktur, wie sie sich beispielsweise im bekannten β-Carotin manifestiert, auf mannigfache Weise abzuwandeln (Abb. 4, 5, 6). Besonders Kryptogamen liefern eine reichhaltige Palette an Polyenfarbstoffen, um deren Erforschung sich zahlreiche Botaniker und Biochemiker seit der letzten Jahrhundertwende bemühten.

Die heute sehr erfolgreichen Carotin-Forscher LIAAEN-JENSEN und ANDREWS (1972) beschreiben dies zutreffend „Although some carotenoids are specific to higher plants and animals, the majority of naturally occuring carotenoids are encountered in microorganisms, which no doubt have demonstrated the highest ingenunity as to structural modifications of the carotenoid molecule".

Die weitverstreuten Publikationen über Strukturen und Vorkommen wurden von Zeit zu Zeit in eigentlichen Standardwerken überblicksmäßig gefaßt, so z. B. zusammen mit

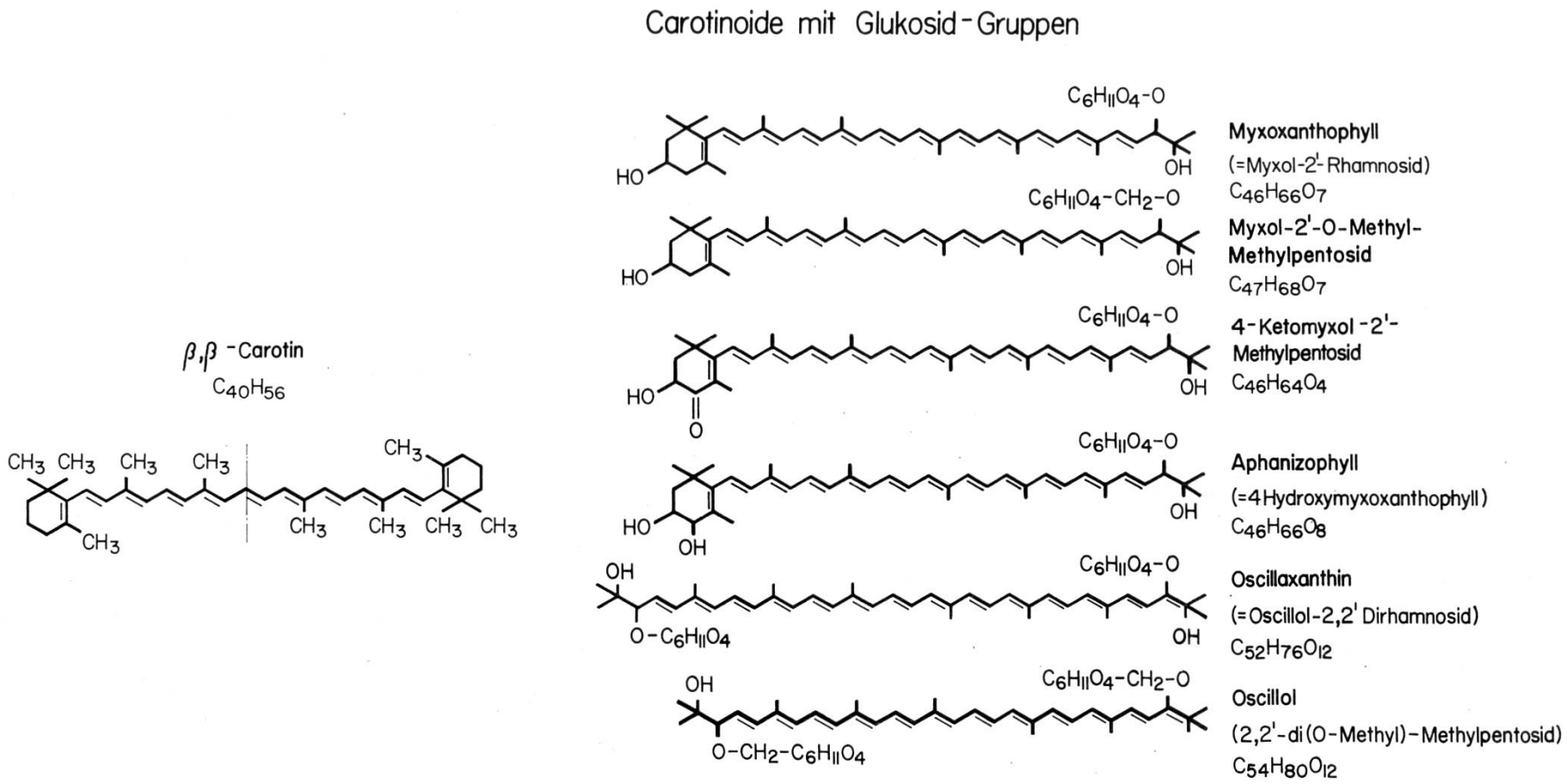
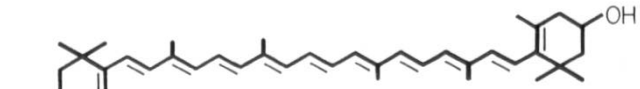
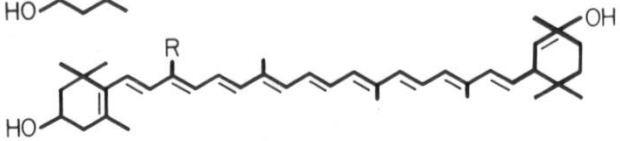


Abb. 4: Chemische Strukturen der wichtigsten Carotinoide in Phytoplanktern.

Carotinoide mit nur Hydroxy - Gruppen



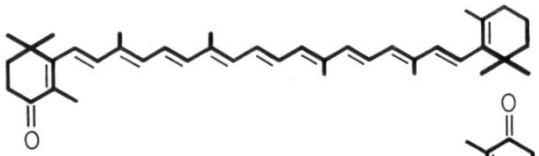
Zeaxanthin
$C_{40}H_{56}O_2$
$R = CH_3$



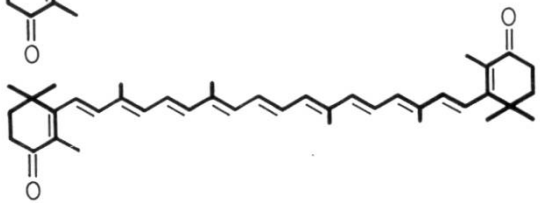
Lutein
$C_{40}H_{56}O_2$
$R = CH_2OH$

Loroxanthin
$C_{40}H_{56}O_3$

Carotinoide mit nur Keto - Gruppen

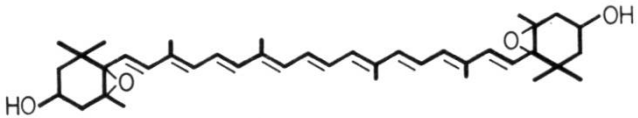


Echinenon
$C_{40}H_{54}O$

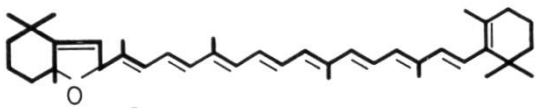


Canthaxanthin
$C_{40}H_{52}O_2$

Carotinoide mit Hydroxy-u. Epoxygruppen

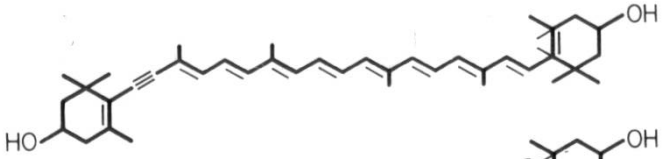


Violaxanthin
$C_{40}H_{56}O_4$

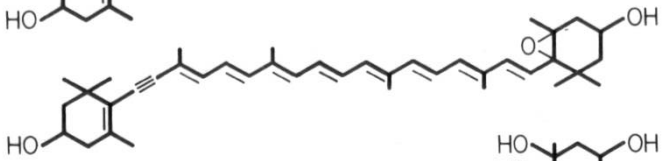


Mutatochrom
$C_{40}H_{56}O$

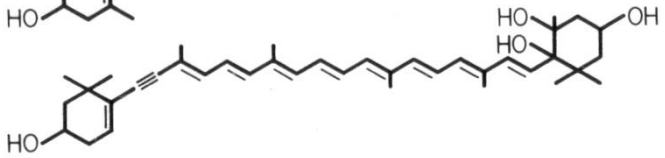
Carotinoide mit Azetylengruppe



Diatoxanthin
$C_{40}H_{54}O_2$

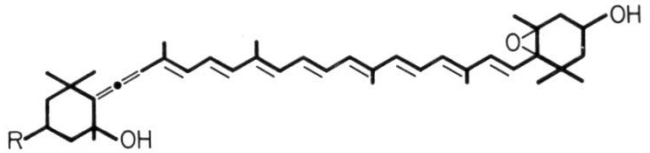


Diadinoxanthin
$C_{40}H_{54}O_3$

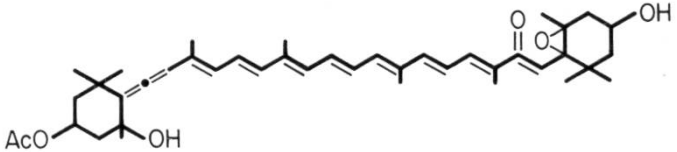


Heteroxanthin
$C_{40}H_{56}O_4$

Carotinoide mit Allen - Gruppe

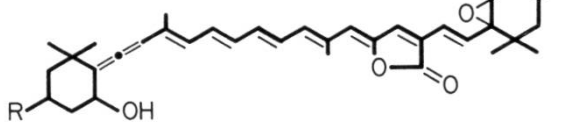


$R = OH$
Neoxanthin
$C_{40}H_{56}O_4$



$R = AcO$
Dinoxanthin
$C_{42}H_{58}O_5$

Fucoxanthin
$C_{42}H_{58}O_6$



$R = AcO$
Peridinin
$C_{39}H_{50}O_7$

$R = OH$
Peridininol
$C_{37}H_{48}O_6$

Abb. 5 : Chemische Strukturen der wichtigsten Carotinoide in Phytoplanktern, Fortsetzung.

einer Fülle eigener Forschungsergebnisse von KARRER und JUCKER (1948), in neuerer Zeit von ISLER (1971) und GOODWIN (1976). Eine große Zahl von Einzelstudien über Pigmente der Dinophyceae und Cyanophyceae, besonders aber auch über solche aus phototrophen Bakterien liegen vor von der „Trondheimer-Schule" (Direktion Prof. Dr. S. Liaaen-Jensen) in ZÜLLIG (1982).

3.2 Verbreitung der Carotine und Carotinoide in den Kryptogamen

3.2.1 Pigmente in Algenmaterial insbesondere des Phytoplanktons

Wenn nachstehend das Vorkommen und die Verteilung von Carotinen und Carotinoiden aufgelistet wird, darf nicht übersehen werden, daß diese Angaben relativiert werden müssen. Gewisse Faktoren vermögen nämlich die Pigmentzusammensetzung in pflanzlichen Organismen zu verändern, z. B.

a) die Bildung von *Sekundärcarotinoiden* bei Mangel an Mineralsalzen, wie Stickstoff, wodurch sich Algenpopulationen verfärben können. SZYGAN (1968) beobachtete unter solchen Bedingungen an Grünalgen die Bildung der eher Blaualgen zugeordneten Pigmente Canthaxanthin und Echinenon.

b) die lichtinduzierten „Xanthophyll" (Carotinoid)-Zyklen (HAGER und STRANSKY, 1970). Infolge Lichtabhängigkeit können die Anteile Violaxanthin, Antheraxanthin und Zeaxanthin sich verschieben, sodaß den Mengen dieser Pigmente in Sedimentproben keine sichere Aussagekraft zukommen kann.

Eigene Untersuchung an Kryptogamenmaterial

Trotz den umfangreichen und grundlegenden Arbeiten vorgenannter Autoren schien es uns angezeigt, die Verbreitung der Carotinoide in verschiedenen weiteren Kryptogamen zu untersuchen, insbesondere in Arten, die am häufigsten teils als wasserblütenbildende Phytoplankter in Schweizer Seen auftreten und deren Carotinoid-Spektren für die Interpretation der vorliegenden Pigmentanalysen aus den Sedimenten als Vergleichsmaterial benötigt wurden.

Im weiteren interessierte es uns auch zu erfahren, ob wir bei einer Zuchtdauer von etwa einem Monat und bei normalen Lichtverhältnissen des Tages- und Nachtrhythmus wesentlich andere Konzentrationen an lichtinduzierten Carotinoiden erhalten als durch Zuchtversuche unter konstanter Lichteinwirkung von z. B. dauernd 2000 Lux wie bei HAGER und STRANSKY (1970).

Dies hatte uns dazu geführt, bereits von anderen Autoren untersuchte Algen und neue, bisher uns fehlende Arten in rein- oder stark angereicherten Kulturen, z. B. „Wasserblüten", auf die wichtigsten Carotinoide hin qualitativ und quantitativ zu untersuchen. Hierfür benutzten wir die weiter hinten beschriebenen chromatographischen Verfahren. Für die Extraktion wurden die Algenkulturen filtriert oder zentrifugiert, die Rückstände in kleinen Kunststoffbehältern unter Stickstoffatmosphäre bei –20 Grad C eingefroren, nach 5–6 Std. wieder aufgetaut und zuerst mit Azeton-Alkohol 1 : 1 unter

N_2 extrahiert, filtriert und mit etwa 96prozentigem Alkohol nachgewaschen. Anschließend erfolgten Einengen und Trocknen im Rotationsverdampfer und Aufnahme in Azeton, anschließend mit rund 10 Tropfen Alkohol. Diese Extrakte wurden auf die Platten im N_2-Strom aufgetragen. Eine vorgängige Verseifung brachte, wie Parallelversuche zeigten, eher Nachteile, d. h. die Bildung von Abbau- oder Umwandlungsprodukten sowie erhebliche Substanzverluste. Bei den Chlorophyta wurden für Vergleichszwecke Platten nach HAGER und MEYER-BERTHENRATH (1967) verwendet; sie brachten jedoch Probleme bei der Abtrennung der polaren Blaualgenpigmente und zersetzten wegen der Alkalinität Fucoxanthin und Peridinin.

Ergebnisse der eigenen Carotinoiduntersuchungen im Vergleich mit anderen Autoren

In Tabelle 1 sind die Farbstoffzusammensetzungen, wie sie von verschiedenen Autoren angegeben werden, zusammen mit den unsrigen dargestellt. Auswirkungen auf die prozentuale Carotinoidzusammensetzung, bedingt durch Xanthophyllzyklen bzw. Bildung von Sekundärcarotinoiden, wie sie von HAGER und STRANSKY (1970) bzw. SZYGAN (1968) beschrieben worden sind, konnten nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Cyanophyta

Die Hauptpigmente sind Carotine, Myxoxanthophyll und Echinenon. Gelegentlich vertreten sind Canthaxanthin, Zeaxanthin und Aphanizophyll, während Oscillaxanthin als Hauptpigment in Oscillatoria rubescens und in Arthrospira – einer bei uns wenig bekannten Blaualge – auftritt. Myxol-2-0-Methyl-Methylpentosid erscheint als dominierendes Carotinoid bei Oscillatoria limosa und bei Coelosphaerium kuetzingianum, während 4-Ketomyxol-2'-Methylpentosid als charakteristisches Begleitpigment in Anabaena-Arten anzutreffen ist. Unsere quantitativen Bestimmungen decken sich im großen ganzen mit denjenigen anderer Autoren.

Chlorophyta

Das Pigmentmuster ist im Gegensatz zu anderen Kryptogamenstämmen nahezu einheitlich, aber auch charakteristisch für höhere grüne Pflanzen. Hauptpigmente sind Carotine, Lutein, Violaxanthin und Neoxanthin. In kleinen Mengen sind oft Zeaxanthin und Loroxanthin, seltener Antheraxanthin, vereinzelt Canthaxanthin und Echinenon bestimmbar. Daneben werden auch Lutein-Epoxyd sowie ein furanoides Umwandlungsprodukt des Violaxanthins, Mutatoxanthin, nachgewiesen. Wir erhielten im allgemeinen weniger Zeaxanthin und Violaxanthin als HAGER und STRANSKY (1970). Antheraxanthin konnten wir quantitativ nicht erfassen. Dafür lagen die von uns bestimmten Werte an Lutein meist höher.

Cryptophyta

Als Hauptpigment wurde Alloxanthin, in kleineren Mengen Diadinoxanthin, Diatoxanthin, Crocoxanthin und Carotine bestimmt. Die Cryptophyta sind betont als Nannoplankter, wie z. B. Cryptomonas ovata, vorhanden. Wir fanden bei diesem Phytoplankter sehr ähnliche quantitative Carotinoidanteile wie HAGER und STRANSKY (1970).

Chrysophyta

Das Hauptpigment der beiden zugehörigen Algenklassen, der Bacillariophyceae und Chrysophyceae, ist Fucoxanthin. Als Nebenpigmente treten wiederum Diadinoxanthin und Diatoxanthin, in kleinen Anteilen auch Neoxanthin und Carotine auf.

Pyrrophyta

Hauptpigmente der im Süßwasser vertretenen Dinophycease sind Perdinin und Diadinoxanthin. In kleineren Anteilen sind Dinoxanthin und Carotine vorhanden.

Euglenaphyta

Hauptpigment ist Diadinoxanthin.

Tab. 1:
Planktische Kryptogamen und ihre wesentlichsten Carotinoidanteile.
Autorenlegende/Authors: HLS: Hertzberg, Liaaen-Jensen, Siegelmann [53], HS: Hager, Stransky [46, 48], RQP: Rabzurn, Quackenbush, Porter [96], JSLH: Johansen, Svec, Liaaen-Jensen, Haxo [65], Z: Züllig.

1. Cyanophyta	β, β-Carotin	Mutatochrom	Zeaxanthin	Cryptoxanthin	Isozeaxanthin	Echinenon	Canthaxanthin	Myxoxanthophyll	Myxol-2'-O-Methyl-Methylpentosid	4-Keto-Myxol-2'-Methylpentosid	Aphanizophyll	Oscillaxanthin	Oscillol-2,2'-di (O-Methyl)-Methylpentosid	Autor
Oscillatoria rubescens	29		8	4		19		30				10		HLS
O. rub. Reinkultur	27		15			14		32				12		Z
O. rub. Anreicherungskult.	21		10			12		30				27		Z
Oscillatoria limosa	17		22	1		23	7		27		2		9	HLS
Oscillatoria tenuis	65					17	5	12			2			HLS
Aphanizomenon flos-aquae	32	2				14	38	13			1			HLS
	33					32	9	26						Z
Anabaena flos-aquae	63					13	12	4		8				HLS
	44					20	8	22		2		3		Z
Anabaena planctonica	27					26	13	27	2	5				Z
Microcystis aeruginosa	38		11	1	2	27	4	31			2	1		HLS
	20		25		7	19	2	26			0-1	0-2		Z
Merismopedia punctata	44		14	1	3	16	3	19						HLS
Coelosphaerium Kuetzingianum	35		18			18	2	4	22				2	Z

Tab. 1: Fortsetzung

2. Chlorophyta	Carotine α, β	Lutein	Zeaxanthin	Violaxanthin	Antheraxanthin	Loroxanthin	Neoxanthin	Canthaxanthin	Echinenon	AUTOR
Euchlorophyceae										
Chlamydomonas	20,1	42,0	0,0	16,3	0,0	8,5	13,2	0,0	0,0	Z
Haematococcus pluvialis	17,7	45,0	4,5	9,5	4,9	0,0	9,5	0,0	0,0	HS
Chlorogonium elongatum	24,4	49,2	5,5	10,3	2,5	0,0	8,1	0,0	0,0	HS
Volvox aureus	14,4	74,2	0,0	3,7	0,0	0,0	7,6	0,0	0,0	Z
Eudorina elegans	20,4	50,9		15,6	5,8	0,0	8,3	0,0	0,0	Z
Pandorina morum	17,7	65,1		2,0	4,5	0,0	10,7	0,0	0,0	Z
Pediastrum boryahum	16,9	48,8	5,9	7,0	6,4	0,9	14,1	0,0	0,0	HS
Chlorella fusca	18,4	54,3	~0,8	5,9	0,0	10,3	9,2	0,0	0,0	Z
Chlorella vulgaris	8,5	54,4	37,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	HS
Phacotus lenticularis	15,5	67,7	0,0	~2	4,7	0,0	10,1	0,0	0,0	Z
Botryococcus Braunii	~23	~70	1	1	0,0	4	1	0,0	0,0	Z
Docystis lacustris	13,1	54,5	2,0	19,9	0,0	0,0	10,7	0,0	0,0	Z
Scenedesmus obliquus	22,3	45,8	9,8	8,9	1,6	0,9	10,7	0,0	0,0	HS
Ankistrodesmus spec.	20,8	30,0	11,1	8,8	1,9	19,8	8,8	0,8	0,0	HS
Hydrodictyon spec.	20,8	51,6	3,3	7,5	0,6	4,7	11,5	0,0	0,0	HS
Coccomyxa spec.	15,3	50,4	3,6	10,5	1,8	0,0	18,4	0,0	0,0	HS
Cladophora glomerata	5,0	42,3	3,5	13,8	0	10,9	24,5	0,0	0,0	Z
Oedogonium cardiacum	24,9	39,2	4,6	10,2	1,6	7,1	11,7	0,7	0,0	HS
Conjugatophyceae										
Zygnema circumcarinatum	18,0	38,8	9,0	15,2	6,6	0,0	12,4	0,0	0,0	HS
Spirogyra spec.	10,2	50,7	0,0	31,0	0,0	0,0	8,1	0,0	0,0	Z
Closterium acerosum	19,1	36,8	1,5	15,7	0,0	12,9	14,0	0,0	0,0	Z
Micrasterias americana	19,9	48,0	2,0	11,4	0,0	7,1	11,4	0,0	0,0	Z
Cosmarium botrytis	9,4	47,6	0,0	10,5	0,0	13,9	18,6	0,0	0,0	Z
Staurastrum orbiculare	14,3	58,3	0,0	6,6	0,0	7,7	13,1	0,0	0,0	Z

Dieser generelle Überblick zeigt zunächst, daß Carotine in allen und gewisse Carotinoide in Phytoplanktern mehrerer Algenstämme vertreten sind. Einzelne, wenn auch wenige Pigmente stellen aber charakteristische Vertreter von Algenstämmen, Klassen oder Familien, in Einzelfällen mengenmäßig hervorstechend sogar von Arten dar.

Auch unter Berücksichtigung solcher Phänomene ergeben sich etwa folgende Leitpigmente zur Charakterisierung von Phytoplanktern, die gewissen Algenstämmen, Algenfamilien oder Arten angehören (Tabelle 2).

Tab. 2:
Algenstämme und Algenklassen und ihre charakteristischen Carotinoide.

Cyanophyta	Myxoxanthophyll, Echinenon, Canthaxanthin
Im besonderen:	
Oscillatoria rubescens	Oscillaxanthin
Oscillatoria limosa	Myxol-2'-O-Methyl-Methylpentosid
Coelosphaerum kuetzingianum	Myxol-2'-O-Methyl-Methylpentosid
Anabaena flos-aquae	4-Ketomyxol-2'-Methylpentosid
Anabaena planctonica	4-Ketomyxol-2'-Methylpentosid
Chlorophyta	Lutein, Violaxanthin, oft Loroxanthin und Antheraxanthin
Cryptophyta	Alloxanthin
Chrysophyta	Fucoxanthin
Pyrrophyta	Peridinin
Euglenaphyta	Diadinoxanthin (vorwiegend, aber nicht charakteristisch)

3.2.2 Pigmente phototropher Bakterien

PFENNIG und TRÜPER (1977) haben aufgrund neuer taxonomischer Kriterien eine Klassifikation vorgenommen und alle phototrophen Bakterien unter der Ordnung Rhodospirillales zusammengefaßt sowie in die Untergruppen Rhodospirillineae (Purpurbakterien) und Chlorobiineae (grüne Bakterien) aufgeteilt. Diese beiden Gruppen sind nach Pigmenten und internen Strukturen photosynthetischer Vorgänge weiter gegliedert (Tabelle 3). Phototrophe Bakterien enthalten neben Carotinoiden die Bakteriochlorophylle a, b, c, d oder e.

Innerhalb der großen Unterordnung Rhodospirillineae unterscheiden die Autoren zwischen den Chromatiaceae, d. h. den in ihre Zellen Schwefel einlagernden Bakterien (Schwefelpurpurbakterien), und den Rhodospirillaceae, welche solchen nicht enthalten. Mit der Bestimmung von Plankton-Carotinoiden in Seesedimenten wurde angestrebt, Einblicke in die Zusammensetzung und den Wechsel innerhalb der Planktongemeinschaften nehmen zu können. Ähnliche Absichten ergeben sich auch bezüglich der Pigmente phototropher Bakterien. Die Vielfalt der Bakteriencarotinoide verleitet zur Suche nach Leitpigmenten als taxonomisches Mittel bezw. zur Erkundung von Mikroorganismen als Indikatoren für bestimmte, im Sediment oder bodennahen Wasserschichten sich vollziehende physiologische Vorgänge.

Die Resultate ausgedehnter taxonomischer Untersuchungen einerseits und die unterschiedliche mengenmäßige Bildung von Pigmenten unter verschiedenen Kultivierungsbedingungen andererseits lassen erkennen, daß im Sediment gefundene Carotinoide von phototrophen Bakterien nur Hinweise auf ihre Herkunft aus Purpurbakterien auf Stufe Familie zu geben vermögen. In einzelnen Fällen ist eine Eingrenzung nur in Gruppen von Arten möglich.

SCHMIDT, PFENNIG und LIAAEN-JENSEN (1965) gliederten hingegen eine Vielzahl dieser Organismen nach ihrem Carotinoidspektrum (= Carotinoidmuster) und biochemischem Verhalten in sogenannte **Serien**.

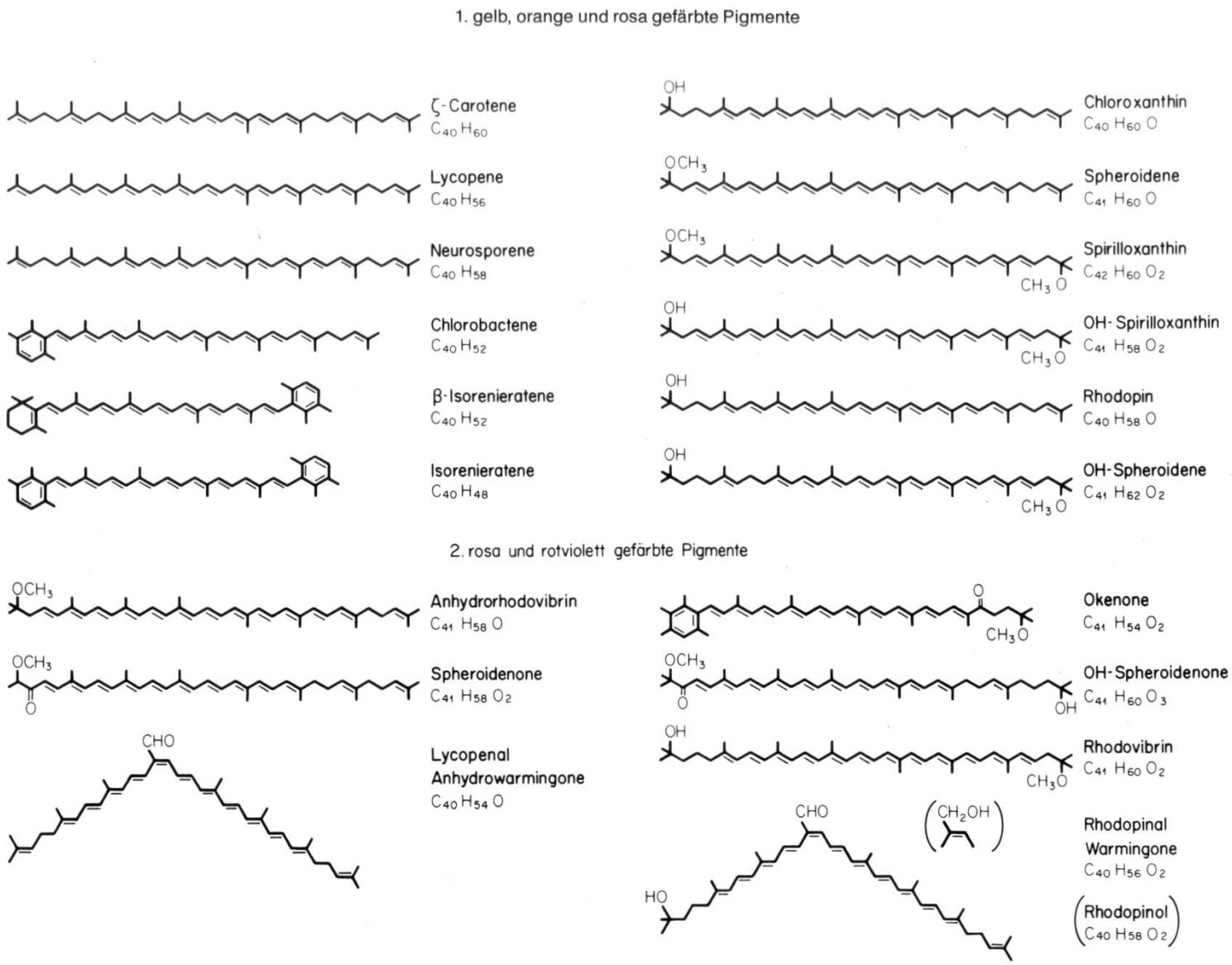


Abb. 6: Chemische Strukturen der wichtigsten Carotinoide in phototrophen Bakterien.

Tab. 3: Taxonomie phototropher Bakterien.

Ordnung	**Rhodospirillales** (Klassifikation Pfennig und Trüper) (Phototrophe Bakterien)			
Subordnung	Rhodospirillineae (Purpurbakterien)		Chlorobiineae (grüne Bakterien)	
Familien	Rhodospirillaceae (Athiorhodaceae)	Chromatiaceae (Thiorhodaceae)	Chlorobiaceae	Chloroflexaceae
Typus	Rhodospirillum Rhodopseudomonas Rhodomicrobium Rhodocyclus	Thiospirillum Chromatium Thiocystis Thiosarcina Thiocapsa Lamprocystis Thiodictyon Thiopedia Amoebobacter (=Rhodothece)	Chlorobium Prosthecochloris Pelodictyon Clathrochloris Ancalochloris Chlorochromatium Pelochromatium Chloroplana Cylindrogloea	Chloroflexus Chloronema Oscillochloris
Physiologie	$H_2S \rightarrow SO_4''$ oder $H_2S \rightarrow S^o$	$H_2S \rightarrow S'' \rightarrow SO_4''$	$H_2S, S^o \rightarrow SO_4''$	$H_2S \rightarrow S^o$
Bevorzugte spektrale Durchlässigkeiten	800–1100 nm	800–900 nm	720–770 nm	

Tab. 4: Carotinoidgruppen von phototrophen grünen und purpurnen Bakterien nach Pfennig [34].

Gruppe	Seriebezeichnung	Hauptcartinoid	Repräsentierte Spezies
1	Normale Spirilloxanthin-Serie	Lycopen, Rhodopin, Spirilloxanthin Auch: Dihydroderivate von Neurosporin und Lycopin Auch: Tetrahydrospirilloxanthin	*Rhodospirillum rubrum, Chromatium vinosum Rhodospseudomonas viridis* *Thiocapsa pfennigii*
2	Rhodopinal-Ast der Spirilloxanthin-Serie	Lycopenal, Rhodopinal	*Lamprocystis, Thiodictyon, Rhodospirillum tenue*
3	Alternative Spirilloxanthin-Serie	Hydroxyneurosporin, Spheroidin, Spheroidinon	*Rhodopseudomonas sphaeroides, Rp. capsulata, Rp. gelatinosa Chromatium*
4	Okenon-Serie und R.g.-keto-Carotinoid	Okenon Diketo-tetrahydrosprilloxanthin	*okenii, Ch. Weissei, Thiopedia Rhodopseudomonas globiformis*
5	Isorenieratin-Serie	β-Carotin, Isorenieratin	*Chlorobium phaeobacteroides* (Phaeobium-Typen)
		γ-Carotin, Chlorobactin	*Chlorobium limicola*
		β-Carotin und γ-Carotin, γ-Carotinglucosid	*Chloroflexus aurantiacus*

In Tabelle 4 wird eine von PFENNIG (1978) vorgenommene Gliederung nach Gruppen, Serien, hauptsächlichsten Carotinoiden und repräsentativen Spezies wiedergegeben.

4. Analytische Bestimmung der Rohcarotinoide und Einzelcarotinoide

Wegleitend für die Wahl analytischer Methoden war die Zielsetzung, für limnologische Routinearbeiten Analysentechniken auszuarbeiten, welche sich betont für Serienbestimmungen eignen und mit einfachen apparativen Einrichtungen, notfalls auch in Feldlabors, ausgeführt werden können.

4.1 Die photometrische Bestimmung der Rohcarotinoide

Erneut wurde der von mir bereits im Rahmen der Dissertation (ZÜLLIG, 1956) aufgegriffene Wunsch weiterverfolgt, bei Sedimentpartien, gegebenenfalls bereits im Felde, durch eine summarische Bestimmung den Gehalt an Carotinen und Carotinoiden zu erfassen, um zu erfahren, ob es sich bei den Ablagerungen um Material aus intensiv biologischer Tätigkeit eines Gewässers handelt und um längs einer vom Bohrkern erfaßten Zeitspanne die Erzeugung der Biomasse annähernd quantitativ oder wenigstens tendenzmäßig verfolgen zu können.

Auf Grund des spektralen Verhaltens von Einzelcarotinoiden, Phytoplanktern und Sedimentextrakten wurde von ZÜLLIG (1981, 1982) nachstehende Berechnungsformel (1) publiziert, für welche die Absorptionswerte eines Sedimentextraktes bei 450 nm (Carotine + Carotinoide) und 665 nm (Chlorophylle und Abbauprodukte) ermittelt werden mußten.

$$\text{Rohcarotinoide mg} = \frac{(E_{450} - 0{,}8\,E_{665}) \cdot 10 \cdot V_{ml}}{\overline{E}^{1\%}_{1\,cm}} \qquad (1)$$

Darin bedeutet $E^{1\%}_{1\,cm} = 2250$ ein mittlerer spezifischer Extinktionskoeffizient für einen Sedimentextrakt mit gemittelten Anteilen an Einzelcarotinoiden, Vml das Volumen des Extraktes.

Beim Einbezug von Sedimenten mit Pigmentanteilen phototropher Bakterien ließ sich diese Formel nicht anwenden, da die Bakteriochlorophylle nicht das gleiche spektrale Verhalten wie die Planktonchlorophylle aufweisen. Außerdem wurde neu angestrebt, durch leichtes Ansäuern der Extrakte sämtliche Chlorophylle, einschließlich Bakteriochlorophylle quantitativ in ihre entsprechenden Phaeophytine überzuführen.

Dadurch ergaben sich Absorptionskurven wie sie in Abb. 7 dargestellt sind. Daraus geht hervor, daß die Phaeophytine der Chlorophylle und Bakteriochlorophylle der angesäuerten Extrakte bei 600 nm mit x + y näherungsweise gleich stark auch bei 450 nm absorbieren. Entsprechend ergab sich folgende neue Berechnungsformel (2):

$$\text{Rohcarotinoide mg} = \frac{(E_{450} - E_{600}) \cdot 10 \cdot V_{ml}}{\overline{E}^{1\%}_{1\,cm}} \qquad (2)$$

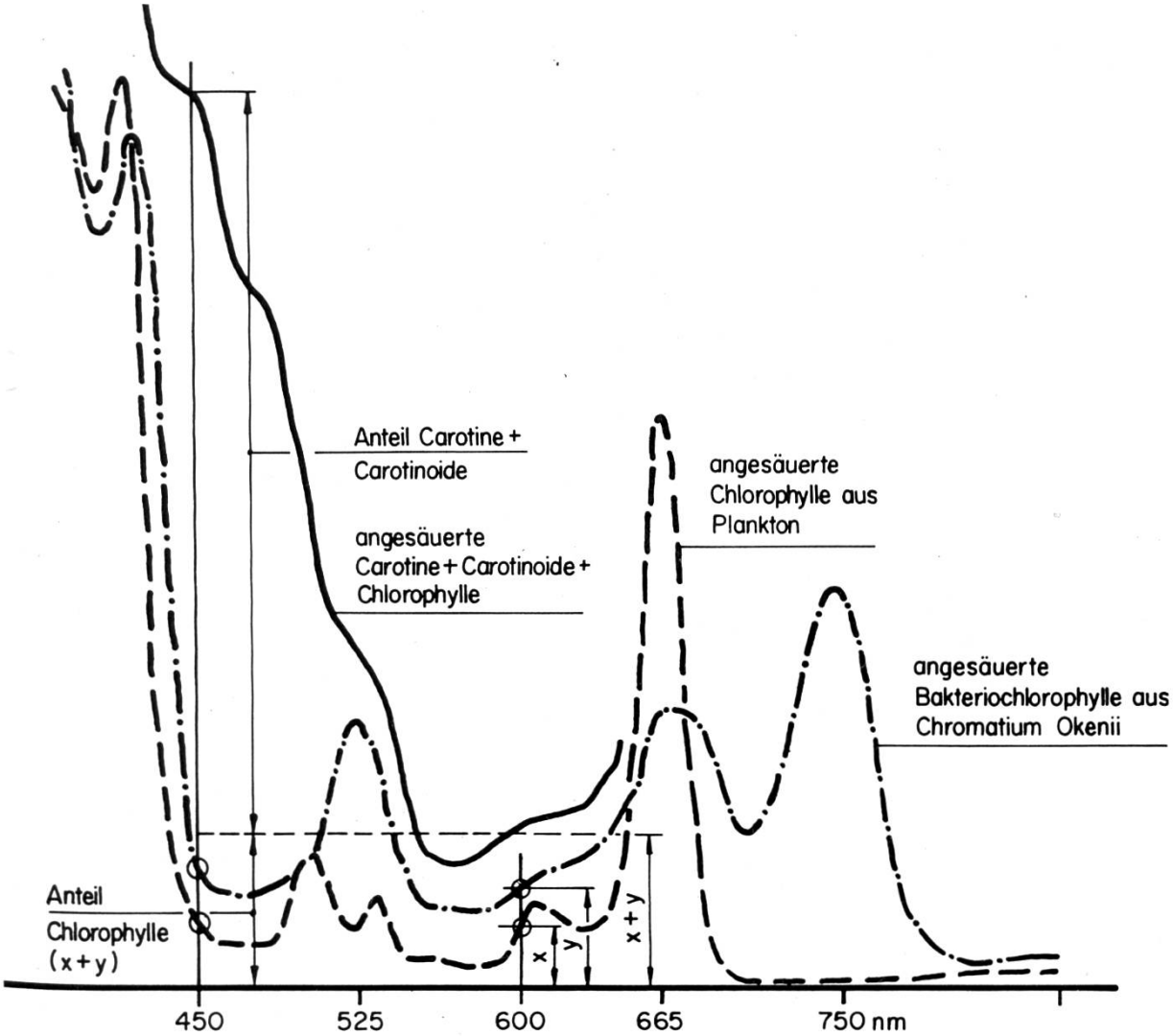


Abb. 7: Vergleich der Absorptionskurven von Chlorophylle und Bakteriochlorophylle enthaltender, angesäuerter Azeton-Alkohol-Extrakte (1:1) mit solchen, die zusätzlich Carotine und Carotinoide enthalten.

Vergleiche mit der früheren Methode der Rohcarotinoidberechnung ergeben, abhängig vom Chlorophyllanteil, erstaunlicherweise nur Erhöhungen von 5–10%.

4.2 Die praktische Bestimmung der Rohcarotinoide

Die nach der Probenahme in Reagenzgläser eingefüllten nassen Sedimentproben werden zur Extraktion der Farbstoffe je mit etwa 10 ml Extraktionsgemisch Azeton/Aethanol 1 : 1 versetzt, mit Stickstoff überschichtet, verschlossen, während 5–6 h bei rund 30 Grad C in der Dunkelheit stehengelassen und dazwischen mit einem Glasstab aufgewirbelt. Hierauf erfolgt eine Filtration am Vakuum durch Papierfilter, Durchmesser 40 mm.

Bei Proben mit hohem Tongehalt und relativ kleinen Farbstoffanteilen werden mehrere Gramm Naßmaterial in 100 ml fassende Bechergläser gegeben, mittels Extraktionsmittel versetzt, mit Stickstoff überschichtet, sodann dicht mit Kunststoffolie verschlossen und auf einem Magnetrührwerk bei 30 Grad C und mittlerer Geschwindigkeit gerührt, wodurch sich die Farbstoffe erstaunlich gut aus dem Sedimentmaterial lösen. Nun läßt man das Sediment im Becherglas absetzen, filtriert den überstehenden, nur noch leicht getrübten Extrakt wie oben durch ein Papierfilter, versetzt den Bodensatz nochmals mit dem etwa dreifachen Volumen an Extraktionsmittel, läßt nochmals kurz rühren und trennt den Extrakt durch Zentrifugieren vom Sedimentmaterial ab. Die Extrakte werden vereinigt, die Bodensätze in den Zentrifugengläsern getrocknet und als Trockensubstanz gewogen.

Vom totalen ermittelten Extraktionsvolumen (= V_{ml}) werden 3–4 ml für die Absorptionsmessung abgezweigt, mit einem Tropfen 10prozentiger Salzsäure angesäuert und die Absorptionen nach etwa 30 Sek. bei 450 und 600 nm im Photometer bestimmt.

Die Berechnung der Rohcarotinoidmege erfolgt nach Formel (2).
Die angesäuerte Teilprobe wird verworfen und bei der Berechnung der Einzelcarotinoide das reduzierte Extraktvolumen entsprechend berücksichtigt.

4.3 Die Bestimmung der Einzelcarotinoide mittels Dünnschichtchromatographie

4.3.1 Vorbereitung der Proben

Die „klassischen" Methoden zur Isolierung von Carotinen und Carotinoiden schreiben „Verseifung" der Farbstoff-Extrakte mit methanolischer Kali- oder Natronlauge vor, um Bindungen an Wachse, Eiweiße, Zucker etc. aufzuspalten. Je nach Problemstellung werden die Polyene anschließend in epi- und hypophasische Farbstoffe geschieden und chromatographisch, meist anschließend in Absorptionssäulen aufgetrennt. Dieses Vorgehen ist besonders für serienmäßige Bestimmungen aufwendig, bringt Substanzverlust mit sich und wandelt alkalilabile Carotinoide in Abbauprodukte um. Aus verschiedenen Vorversuchen (ZÜLLIG, 1982), wurde ersichtlich, daß im Gegensatz zu Verhältnissen bei frischen Algentestkulturen, die Carotinoide im Sedimentmaterial nicht verseift werden müssen, weil die Chromophoren möglicherweise bereits bakteriell frei gesetzt worden sind.

4.3.2 Gründe zur Wahl der dünnschichtchromatographischen Trenntechnik

4.3.2.1 Methodische Abklärungen

Für die Erforschung und analytische Bestimmung der Carotine und Carotinoide dienen seit Jahrzehnten chromatographische Methoden, von denen die Säulenchromatographie nach TSWETT als die „klassische" gelten darf. Sie findet in der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie eine moderne Modifikation und wurde beispielsweise von HAGER (1978) für die quantitative Ermittlung von Carotinoiden aus Blättern, von WATTS, MAXWELL und KJOSEN (1975) auch zur Isolierung einer kleinen Zahl von

Carotinoiden aus Sedimentextrakten angewendet. Bei diesem Verfahren besteht nur eine minimale Berührung der Carotinoide mit Luftsauerstoff, indessen schien uns diese Methode zu wenig transparent, um die reichhaltigen Paletten an Carotinoiden, mit teils sehr kleinen Farbstoffanteilen, in **Serienbestimmungen** quantitativ untersuchen zu können. Außerdem erfordert dieses Verfahren die Investition kostspieliger apparativer Einrichtungen, was unserer Zielsetzung widersprach.

Zur serienmäßigen Bestimmung der Carotinoide in pflanzlichem Material und in den Sedimenten wählten wir das System der Dünnschicht-Absorptions-Chromatographie (DC), zumal uns bekannt war, daß sie, in geeigneter Form angewendet, sehr hohe Trennleistungen und den Nachweis kleinster Farbstoffmengen ermöglicht.

4.3.2.2 Wahl der DC-Platten

Aufgrund von Evaluationsversuchen mit verschiedenen Sorbentien wählten wir handelsübliche DC-Fertigplatten, deren Glasträger einseitig mit Kieselgel 60 (60 = Porendurchmesser 60Å) 0,25 mm dick beschichtet sind und als Bindemittel etwa 13% $CaSO_4$ enthalten. Eine 10prozentige wäßrige Suspension des Sorbens weist pH 7 auf und ist daher theoretisch indifferent gegenüber säure- und alkaliempfindlichen Carotinoiden, eine wesentliche Voraussetzung zur Trennung der Carotinoide.

Merck-Bezeichnung: Kieselgel 60, Art. Nr. 5721, Platten 20 x 20 cm.

Als Variante können obengenannte Platten mit einer zusätzlichen, einseitigen rund 25 mm breiten sogenannten Konzentrierungszone verwendet werden. Diese enthält ein synthetisches, poröses Siliziumdioxyd mittleren Porenvolumens mit extrem hoher Porenweite. Die als Flecken oder breite Bande in der Konzentrierungszone aufgetragenen Extrakte durchwandern mit dem für die Auftrennung gewählten Entwickler zunächst die poröse Konzentrierungszone, werden an der Grenzlinie zur aktiven Kieselgelschicht „gebremst" und zu schmalen Startlinien konzentriert. Diese Platten gestatten ein weniger sorgfältiges Auftragen der Extrakte.

Merck-Bezeichnung: Kieselgel 60, mit Konzentrierungszone Art. 11 798,
Platten 20 x 20 cm.

Versuche mit Hochleistungsdünnschichtplatten HPDC Camag ergaben keine Verbesserung der Trenneffekte.

4.3.2.3 Wahl des Entwicklers für Planktoncarotinoide

Für die vorliegende Arbeit war es erforderlich, notfalls über 15 Carotinoide aufzutrennen, die teils sehr unterschiedliches polares Verhalten zeigten, sich im Extremfalle von Zeaxanthin/Lutein jedoch nur durch ihre Stereoisomerie unterschieden. In der Folge wurden verschiedenste, in der Literatur empfohlene Entwicklergemische erprobt, deren Komponenten aus Petrol, Petroläther, Siedegrenzenbenzin, Hexan, Azeton, Methanol und Isopropanol bestanden. Damit man bei Serienbestimmungen auf einer Platte mehrere zu untersuchende Extrakte auftragen kann, kam nur ein eindimensionales Verfahren in Frage. Bei keinem der vielen untersuchten Entwicklergemische gelang es in einem einzigen Entwicklungsgang, sämtliche Carotinoide hinreichend aufzutren-

nen, hingegen zeigte die neue Idee einer schrittweisen Entwicklung mit verschiedenen Gemischen, unter jeweiliger Zwischentrocknung im Stickstoffstrom, neue Trennmöglichkeiten auf.

Insbesondere gelang uns bei einem 4-Schritt-Verfahren gleichzeitig die Abtrennung des Peridinins von Fucoxanthin, die Abgrenzung der Stereoisomere Lutein gegen Zeaxanthin und die genügende Auftrennung der polaren Blaualgenfarbstoffe im untersten Bereiche des Chromatogramms. So wurde auch das Wegrücken des extrem polaren Oscillaxanthins vom Start ermöglicht, wodurch dieses von unliebsamen, am Start verbleibenden Begleitstoffen, „Schmutz", befreit und gereinigt wird.

Dieses 4-Schritt-Verfahren eignet sich nur für die Auftrennung der Planktoncarotinoide.

Nachstehende Entwicklergemische erwiesen sich für die einzelnen Entwicklungsschritte, zur Auftrennung der **Algen**pigmente als optimal.

Schritt	*Hexan*	*Azeton*	*Propanol-2*	*Aethanol*	*Entwicklungshöhe cm (Lösungsmittelfront ab Startlinie)*
	Volumenteile				
1	80	20	5	–	16
2	80	20	5	–	16
3	70	40	15	–	6 – 7
4	–	70	–	40	2

Die Auftrennung der Carotinoide **phototropher** Bakterien ist in einem 2-Schritt-Verfahren im **gleichen** Entwickler möglich.

Entwickler:	„Fluka" Siedegrenzenbezin (Kp 110 – 150 Grad) 3*	Azeton
Volumenteile	80	20

Dieses Gemisch hinterläßt die polaren und mittelpolaren Algenpigmente, insbesondere auch die Chlorophylle und Bakteriochlorophylle sowie ihre Phaeophytine am Start oder im untersten Drittel des Chromatogramms, wodurch Platz frei bleibt für die sich in diesem Entwickler mehrheitlich mittel- und unpolar verhaltenden Bakterienpigmente.

* Fluka-Chemie AG, CH 9470 Buchs

4.4 Praktische Durchführung der quantitativen, dünnschichtchromatographischen Bestimmung der Einzelcarotinoide

Vor dem Auftragen des Extraktes muß dieser wasserfrei gemacht werden. Hierfür wird nach dem Abzweigen der Teilprobe für die Rohcarotinoidbestimmung das restliche Extraktvolumen am Rotationsverdampfer bei 25–30 Grad C am Vakuum zur Trockene eingeengt und die Rückstände im Kölbchen mit 1–1,5 ml Extrationsmittel (Azeton/Aethanol 1 : 1) herausgelöst.

Anschließend werden die Extrakte (0,25–0,3 ml) auf eine DC-Platte, bei vermuteter Anwesenheit von Bakterienpigmenten in untiefen Gewässern, auf eine zweite DC-Platte je als 2,5–3 cm lange Startlinien 2–2,5 cm über dem unteren Plattenrand, bei DC-Platten mit Konzentrierungszone ca. 0,5 cm unter der Zonentrennlinie mit Liniergerät oder von Hand mittels einer Mikrodosierspritze 4–5 Startlinien aufgetragen und vor der Entwicklung nochmals einige Sekunden im Stickstoffstrom nachgetrocknet. Nicht sofort zum Einsatz gelangende Platten werden mit Glasplatten gegen Sauerstoff abgedeckt. Bereits etwa eine Stunde zuvor wird ein mit Glasplatte dicht schließender Entwicklertank (Innenmaße ca. 20 x 21,5 x 6 cm) zur besseren Kammersättigung an den breiteren, sich gegenüberliegenden Innenwänden mit Fließpapier, an den Wänden anliegend, bis ungefähr 2 cm unter den oberen Tankrand ausgekleidet. Hierauf läßt man den Trog etwa 2 Minuten mit Stickstoff durchströmen, gibt 100 ml Entwicklergemisch zu und neigt den Trog so, daß die Fließblätter völlig mit Entwickler getränkt werden. Auf diese Weise werden sämtliche Tanks für die Entwicklungsschritte vorbereitet. Die mit Startlinie versehene Platte wird mit Schichtseite 4 cm vom Fließblatt entfernt in den Tank des Gemisches für Schritt 1 gestellt, entwickeln gelassen und bei Erreichen der Entwicklungshöhe herausgenommen, im Stickstoffstrom getrocknet und für den weiteren Schritt entweder nochmals in den gleichen Tank oder einen weiteren hineingestellt.

Zur sicheren Abgrenzung von Lutein gegen Zeaxanthin + Diadinoxanthin einerseits und gegen Astaxanthin andererseits, ferner zur Ermittlung der Lagen von Echinenon, Canthaxanthin, Myxol-2'-O-Methyl-Methylpentosid und Alloxanthin welche auch eine allfällige Korrektur der übrigen rf-Werte ermöglichen, empfehlen wir, bei Seriebestimmungen von Planktonpigmenten je einen Extrakt von grünen Blättern, einen solchen einer Kultur von Coelosphaerium kuetzingianum und schliesslich von Cryptomonas ovata als Standardvergleiche mitentwickeln zu lassen. Dabei zieht man diese Extrakte ca. zur Hälfte in einen doppelt aufgetragenen Sedimentextrakt und beobachtet, wo die Farb-Linien der Vergleichsstandards in das Doppel eines Sedimentextraktes hineinwandert. Die Reihenfolge und **Richtwerte** für die rf-Werte sowie die spezifische Extinktionskoeffizienten für **Algenpigmente** sind aus Tafel 2 bzw. Tabelle 5 zu entnehmen.

Die Reihenfolge und rf-Werte für **Bakterienpigmente** sind aus Tafel 3, 4 und Tab. 6 ersichtlich, bzw. berechenbar.

Für die quantitative Bestimmung der Einzelcarotine und Carotine werden die gefärbten Zonen bei gedämpftem Licht rasch herausgeschabt und die noch nicht entfernten Farbstoffe mit der Glasplatte abgedeckt. Das herausgeschabte Material läßt man in Röhrchen mit 3–4 ml Aethanol = V_{ml} fallen, um die Farbstoffe herauszulösen, befreit das Eluat durch Zentrifugieren oder Mikrofiltrieren von den Schwebestoffen, mißt die Extinktion E_{xnm} in 1 cm Schicht und berechnet die Menge des Carotinoid X nach Formel (3).

$$\text{Carotinoid X}_{mg} = \frac{E_{xnm} \cdot 10 \cdot V_{ml}}{\overline{E}^{1\%}_{1cm}} \qquad (3)$$

Tab. 5:
rf-Richtwerte, Hauptabsorptionsmaxima und spezifische Extinktionskoeffizienten.

Carotinoid	rf-Richtwerte	max. nm in Äthanol	$E^{1\%}_{1\,cm}$ [1])
Carotine	0,86–0,89	453	2600
Echinenon	0,71–0,74	461	2158
Canthaxanthin	0,64–0,65	474	2200
Rhodoxanthin	0,48–0,50	496	2400
Astaxanthin	0,39–0,41	478	
Lutein	0,37–0,39	445	2550
Zeaxanthin + Diadinoxanthin	0,33–0,37	450	2540
Alloxanthin	0,30–0,32	450	2500[2])
Diatoxanthin?	0,27–0,29		
Fucoxanthin	0,24–0,26	449	2100
Violaxanthin	0,23	443	2550
Peridinin	0,21–0,22	470	1350
Neoxanthin	0,18–0,20	439	2243
Myxol-2'-O-Methyl-Methylpentosid	0,15–0,17	472	2200
Fucoabbau 2			
4-Ketomyxol-2'-Methylpentosid	0,12–0,14	470	2200
Fucoabbau 2 (Abbau 1 nur Spur)	0,10–0,11	453	1600
Myxoxanthophyll 2	0,075–0,09	478	2160
Myxoxanthophyll 1 oder Aphanizophyll	0,06–0,07	478	2160
Oscillaxanthin	0,03–0,06	495	1450

zusammengestellt Züllig (1982)

Carotinoide	Farbe	Absorptionsmaxima und E-Werte Petroläther				$E^{1\%}_{1\,cm}$	Azeton				$E^{1\%}_{1\,cm}$	Literatur
Chlorobactin	Gelb		434	*460*	491	3000						[26]
Chloroxanthin (= OH Neurosporin)	Gelb		414	*439*	469	2700						[38]
Isorenieratin	Gelb		425	*452*	480	2600						[26]
β-Isorenieratin Typ Neo A–C	Gelb						(332)	425	448	472		[26]
β-Isorenieratin trans	Orange		425	452	480			430	453	480		
Lycopin	Orangegelb	(345), (363)	445	*472*	504	3400	(364)	447	473	504		[41]
Lycopenal (= Anhydrowarmingone)	Violettrot	(360)		*496*		2500						[41]
Lycopenol	Orange		445	*471*	503	3000						[41]
Neurosporen	Gelb		414	*439*	469	2700		418	440	470		[30] [41]
Okenon	Rotviolett	(375)	460	*484*	516	2320		460	*487*	518	2320	[27] [30] [41]
Rhodopin	Orangegelb	(345), (363)	445	*472*	504	3000	(364)	447	473	504		[30] [41]
Rhodopinal (= Warmingone)	Violettrot	(360)		*496*		2500						[41]
Rhodopinol (= Warmingol)	Orangegelb	(345), (363)	445	*471*	503	3000	(364)	447	473	504		[41]
Rhodovibrin	Rosa	(345), (375)	454	*483*	517	2700	(362, 376)	456	485	516		[30] [41]
Anhydro-Rhodovibrin	Rosa	(354), (375)	454	*483*	517	2700	(362, 376)	456	485	516		[30] [41]
Spheroidin	Gelb		429	*455*	487	2500*		432	456	486		[25] [30]
OH-Spheroidin	Gelb		429	*455*	487	2500*		432	456	486		[30]
Spheroidenon	Rosa		460	*483*	515	2500*	(360)		482			[24] [30]
OH-Spheroidenon	Rosa		460	*483*	515	2500*	(360), (376)		482			[30]
Spirilloxanthin (= Rhodoviolascin)												
(= Rhodoviolascin) cis	Rosa	(365), (365)	465	*493*	527	2400	(372), (388)	468	495	516		[30] [41]
(= Rhodoviolascin) trans	Rot											
OH-Spirilloxanthin	Rosa	(365), (385)	465	*493*	527	2400	(372), (388)	468	495	516		[30]
3,4,3′,4′-Tetrahydro-Spirilloxanthin	Rosa	trans		*471*		2900		447	*473*	503	2930	[1]
		neo A					(360)	440				
		neo B					(344), (360)		466	496		
2,2′-Diketospirilloxanthin (P518)	Rosa		488	518	555							[23]

* Approximativer Wert.

Tab. 6: rf-Richtwerte, Absorptionsmaxima und spezifische Extinktionskoeffizienten.

4.5 Identifizierung der Einzelcarotinoide

Die Identifizierung der Carotinoide gehörte zu den aufwendigsten und schwierigsten Problemen der vorliegenden Arbeit, da sie bedeutende organisch-analytische Erfahrung und gute Kenntnisse der Interpretation von spektralem Verhalten erfordert.

Für die Bearbeitung der hier gesteckten Ziele wurde nur die sichere Ermittlung von etwa 15 Carotinoiden notwendig, welche sich durch die kombinierte Anwendung verschiedener Bestimmungsmethoden weitgehend sicher identifizieren ließen. Es wurden folgende Methoden einzeln oder kombiniert angewendet:

1. Verwendung von reinen Testfarbstoffen, z. B. Peridinin, Fucoxanthin, Rhodoxanthin, Astaxanthin, und Erstellen von sog. Co-Chromatogrammen.
2. Vergleich mit Chromatogrammen von Extrakten aus Kryptogamen-Reinkulturen oder von höheren Pflanzen mit bekannten Hauptpigmenten.
3. Aufnahme von Spektrogrammen im sichtbaren Bereich, Bestimmung von Hauptmaxima der Carotinoide in verschiedenen Lösungsmitteln.
4. Ausführung von Farbreaktionen und chemischer Behandlung, z. B. Verseifung und Azetylierung.

Es wurden keine Massenspektrogramme aufgenommen.

Nicht mit Sicherheit identifiziert wurden Mono- und Diepoxyde sowie ihre furanoiden Formen, ferner Oscillol und Aphanizophyll. Wegen der leicht schwankenden rf-Werte empfehlen wir bei jeder Analysenserie oder sogar auf jeder Platte gleichzeitig mit mehreren Sedimentextrakten ein bis zwei Algentestextrakte für Vergleichszwecke mitentwickeln zu lassen, siehe 4.4.

Bei der Entwicklung mit Hexan/Aceton/Isopropanol-Gemischen erscheint ein oranges Band über Okenon. Es kann verunreinigt sein mit Spirilloxanthin und Lycopenal sowie mit einem zur Zeit noch nicht identifizierten Carotinoid, evtl. Keto-Spirilloxanthin.
Den Nachweis, ob Lycopenal vorliegt, liefert die Entwicklung mit Hexan/Azeton 80 : 20, bei welcher sich Lycopenal als purpurfarbenes Band zwischen Okenon und Echinenon absetzt. Echinenon kann auch bei dieser Entwicklung durch Spirilloxanthin verunreinigt sein.

Verwendet man bei der Entwicklung mit Set B für die ersten zwei Entwicklungsschritte nur Hexan/Azeton 80 : 20 (kein Isopropanol), so setzt sich das Lycopenal ebenfalls knapp unter Echinenon ab. Dem weitverbreiteten, im Sediment in der Regel jedoch nur spurenweise vorkommenden Spirilloxanthin haben wir in dieser Arbeit keine besondere Bedeutung geschenkt, da es keine Aussagekraft besitzt. Es ist empfehlenswert, gegebenenfalls das Echinenon spektrophotometrisch auf die Richtigkeit zu prüfen.
In der Praxis wird man sich meistens auf die quantitative Bestimmung der wichtigsten Carotinoide beschränken und die Anwesenheit weiterer Pigmente nur qualitativ beurteilen.

4.6 Die Entnahme von Bohrkernen und Bohrkernproben, Bestimmung des Trockengewichtsfaktors, Angabe der Analysedaten

4.6.1 Entnahme der Bohrkerne, Präparation

Die Entnahme von Bohrkernen bis zu 1 m Länge erfolgte in erster Linie mit dem **Gravitationslot nach** ZÜLLIG (1953) (Abb. 8). In einem eisernen Kopf mit Fühlergestänge und Ventil ist eine zweiteilige, gegenseitig durch Flanschen verbundene Plexiglasröhre von 34 mm lichter Weite eingespannt. Das untere Rohrstück enthält einen genau eingepaßten und gegenüber dem Rohr innen und außen nicht vorstehenden Deckel, welcher rund herum mit einem wasserfesten Klebband abgedichtet ist. Das Rohr selbst ist unten langgezogen angeschrägt. Es ist mit der Flanschausführung leicht zu handhaben, insbesondere läßt sich das auf der Schlammsäule befindliche Wasser leicht entfernen.

Der meist an der tiefsten Stelle eines Sees gezogene Bohrkern mußte vor der Probenahme jeweils gegen das Zerfließen der obersten Sedimentpartien, durch Einführen eines Kolbens, geschützt werden.

Zunächst wird das Wasser über der Sedimentoberfläche abgesogen und hernach ein Kunststoffzylinder, der vorne einen schwammähnlichen Kunststoffzapfen trägt, und das Rohr abzudichten vermag, eingeführt (Abb. 9). Die Führungsstange des Kolbens enthält einen beweglichen Gummi- oder Korkstopfen. Sie wird im Moment, wo der Kolben die Sedimentoberfläche berührt, im Bereiche des Rohrflansches durch den Stopfen festgeklemmt. Hierauf legt man das Rohr waagrecht in eine Halterung, löst das dichtende Band rund um den Deckel ab, hebt diesen weg und setzt einen zweiten Deckel als Hilfsdeckel, der an den vier Ecken je ein Füßchen enthält, auf und schiebt eine 0,5 mm dicke Plexiglasplatte durch den beidseits zwischen aufgeschnittenen Rohrmantel und Hilfsdeckel sich ergebenden Schlitz durch, hebt den Hilfsdeckel ab und wischt das Sedimentmaterial über der Plexiglasplatte weg, wodurch eine Schichtung sehr schön zu Tage tritt.

Angeregt durch die Entwicklung des frei fallenden **Kolbenbohrers** durch KULLENBERG (1947), bei welchem beim Ankommen des Gerätes unmittelbar über der Sedimentoberfläche ein Gewicht von mehreren Hundert Kilogramm eine Bohrröhre über einen auf der Sedimentoberfläche ruhenden und von der Bohrinsel oder vom Schiff aus gehaltenen Kolben in Sekundenschnelle bis auf 10 m tief in den Seeboden stößt, entwickelte ZÜLLIG (1969) das sog. **Rammkolbenlot**, bei welchem anstelle des statischen Gewichts mit einem solchen von nur wenigen Kilogramm von der Seeoberfläche her mit dem Tragseil gerammt wird. Das Gerät kann dadurch von einem „Waidling" oder Motorboot aus bedient werden, und es lassen sich ungestörte Bohrkerne von einigen Metern Länge ohne eigentliche Plattform-Einrichtungen gewinnen. Die Funktionsweise geht aus Abb. 10, die Geräteausführung selbst aus Abb. 11 hervor. Die Kerne lassen sich wiederum mittelst eines Kolbens ausstoßen.

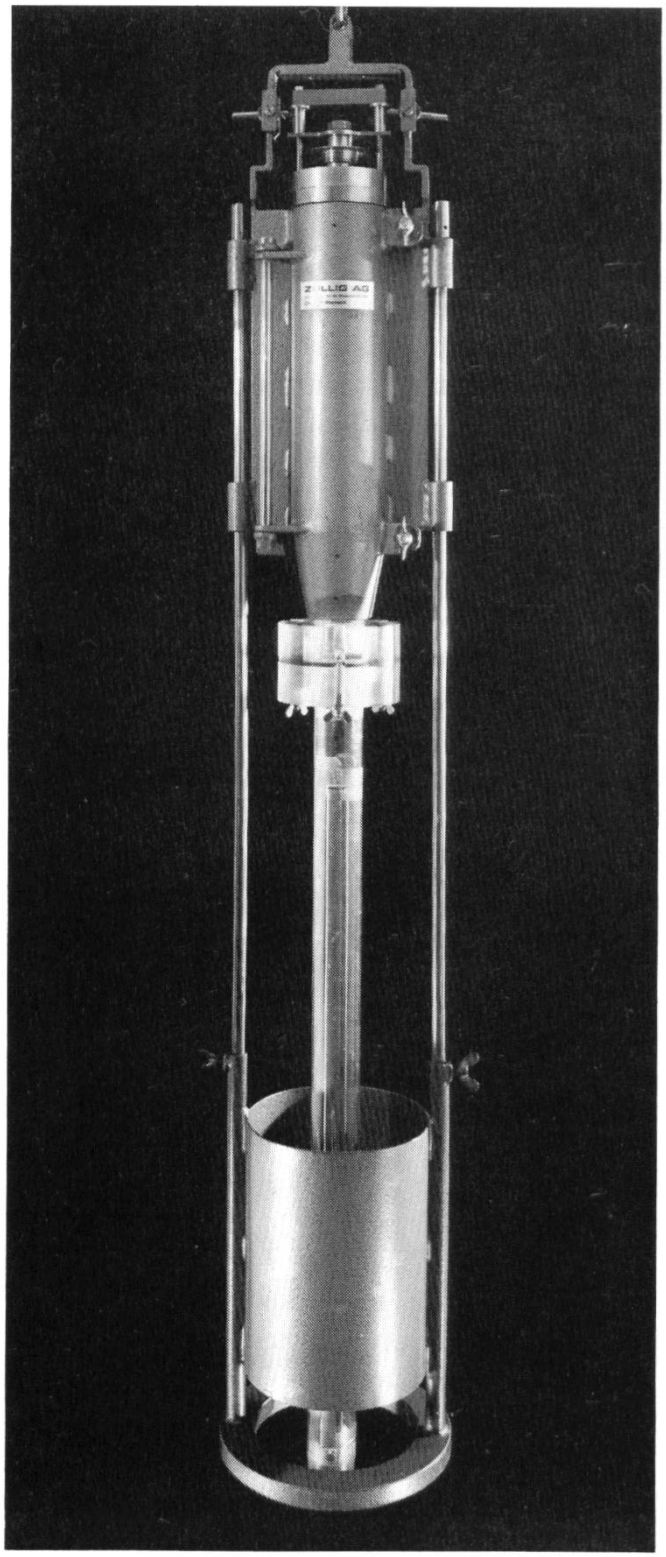


Abb. 8: Gravitationslot, System Züllig

4.6.2 Entnahme der Einzelproben am Sedimentkern

Für die Entnahme der Bohrkernproben werden die Plexiglasplatte sorgfältig zurückgeschoben und die einzelnen zu beprobenden Schichten durch segmentförmige Glasplättchen gegeneinander abgegrenzt. Dadurch gelingt es, einzelne Jahresablagerungen einigermaßen sauber zu erfassen; die genaue Abgrenzung ist insbesondere dann

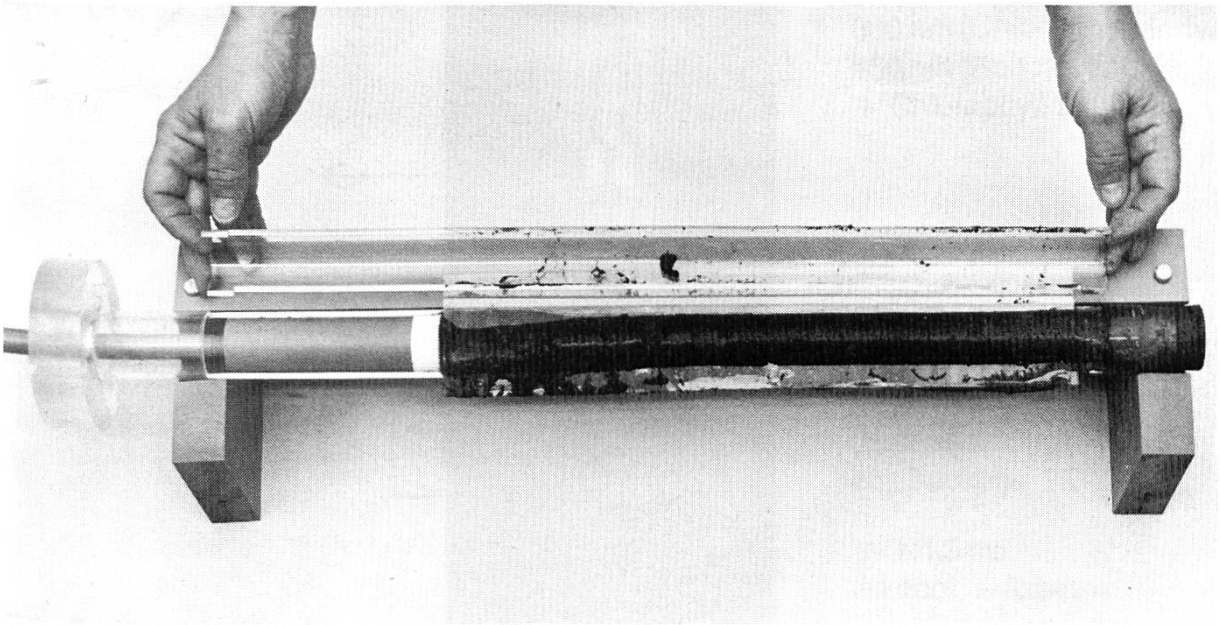


Abb. 9: Bearbeitete Plexiglasröhre mit eingeführtem Abdichtungskolben, Hilfsdeckel und Plexiglasplatte für das Aufschneiden des Bohrkerns.

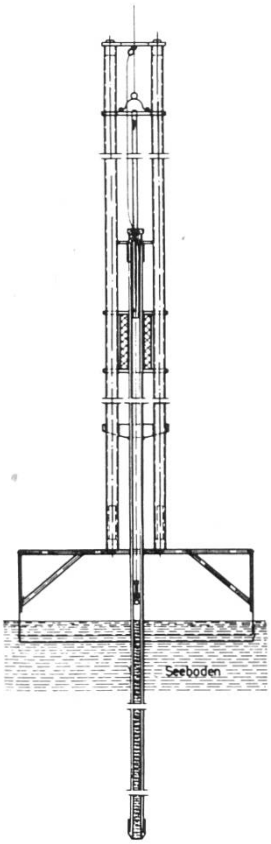


Abb. 10: Schematische Darstellung des Rammkolbenlotes. Die Bohrröhre mittelst eines Rammgewichtes in den Seeboden getrieben. Zur Verhinderung eines Zusammenstauchens des Sedimentkernes wird ein im Bohrrohr über der Sedimentoberfläche ruhender Kolben von einem Tastgestänge in fester Position gehalten.

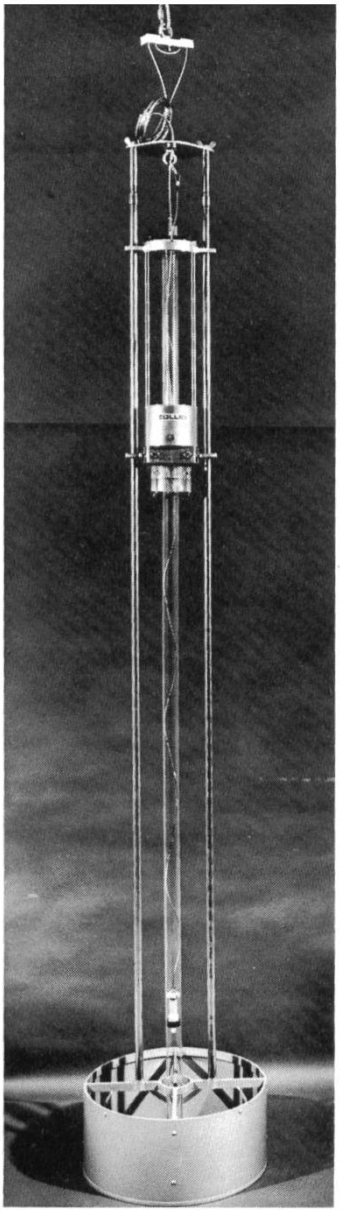


Abb. 11:

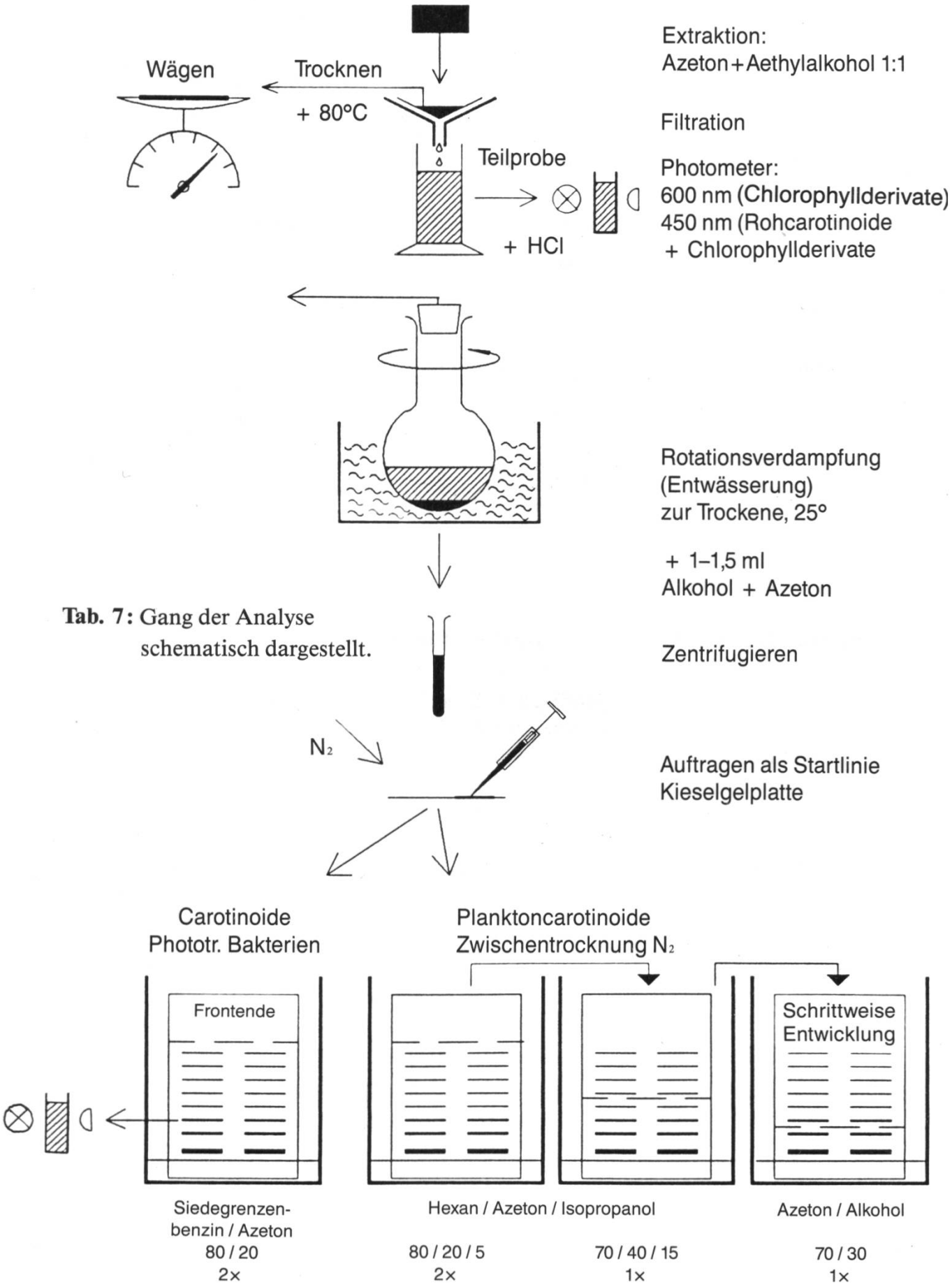
notwendig, wenn sich z. B. früher in einem See schlagartig die planktische Besiedlung ändert.

4.6.3 Bestimmung des Wassergehaltes, bzw. des Trockengewichtsfaktors

Für die Berechnung der Jahressedimentraten ist es erforderlich, nicht nur die Trokkensubstanz, sondern auch den Wassergehalt zu ermitteln. Die mit einem Spatel zwischen den Begrenzungsplättchen herausgenommenen Proben von 0,5 bis 2 g Naßmaterial werden direkt in ein etwa 20 ml fassendes Reagenzglas übertragen, das Naßgewicht ermittelt und mit Extraktionsmittel versehen. Nach der Extraktion erfolgt eine Filtration, Trocknung des Rückstandes bei 80 Grad C und Ermittlung des Trokkengewichtes. Der Wassergehalt bzw. der Trockengewichtsfaktor wird aus den beiden Nettoeinwaagen berechnet.

Die Trocknungstemperatur 80 Grad C wurde gewählt, weil Tonmineralien bereits oberhalb dieser Temperatur Konstitutionswasser zu verlieren beginnen.

In Tabelle 7 ist der Analysegang schematisch zusammengefaßt.



Tab. 7: Gang der Analyse schematisch dargestellt.

zu Tab. 7

Ergebnis	Information	Interpretation
Anteil Chlorophylle (Phaeophytine) Roh-Carotinoide	Verhältnis: $\frac{\text{Chlorophylle}}{\text{Rohcarotinoide}}$	Anteil allochthone Biomasse
Menge Rohcarotinoide	Gesamtmenge Biomasse Sediment (Teilmenge Gesamtproduktion)	Beurteilung Trophiegrad
Einzelcarotinoide	Zusammensetzung Plankton-vergesellschaftung	Eutrophierungs-indikatoren
	Anwesenheit phototropher Bakterien	oxisch oder anoxische Situation im Tiefenwasser / Seeboden

5. Angabe der Analysendaten bei Sedimenten

Die übliche Angabe der Analysendaten z. B. in Prozent der Trockensubstanz kann, wenn es sich spezifisch um die Beurteilung der Entwicklung eines Gewässers handelt, zu einem falschen Bild führen, wenn die jährlichen Ablagerungshöhen und der Anteil an allochthonem Material schwanken. Wegen der Verdünnung der autochthonen Jahresablagerungen z. B. durch Ton und andere Beimischungen empfehlen wir, primär die spezifische jährliche Sedimentmenge und daraus die jährlichen Raten an einzelnen Carotinoiden gemäß nachstehender Formel zu berechnen. Voraussetzung ist die Kenntnis der jährlichen Ablagerungshöhen, die beispielsweise bei der Bildung gut sichtbarer Jahresschichten herausgemessen oder mittels radiometrischer Altersbestimmungen ermittelt werden können, z. B. DOMINIK, MANGINI und MÜLLER (1981). Es ist sinnvoll, Mittelwerte über mehrere Jahre zu berechnen.

Spezifische jährliche Sedimentmenge (SpJSM):

$$\text{SpJSM} = h_{cm} \times 1\ \text{cm}^2 \times \text{Tf} \times s \times 1000\ \text{mg}. \quad (4)$$

Spezifische jährliche Carotinoidrate für Carotinoide X (SpJCR):

$$\text{SpJCR} = \frac{\%\ \text{Carotinoid X} \times \text{SpJSM} \times \text{mg}}{100} \quad (5)$$

h_{cm} = Höhe der Jahresablagerung
Tf = Trockengewichtsfaktor
s = spezifisches Gewicht (konventionell 2,8 gewählt)

6. Die trophische Entwicklung im Spiegel der Carotinoidstratigraphie erläutert an einigen Fallbeispielen

An einigen ausgewählten Seen soll aufgezeigt werden, wie auf Grund startigraphischer Untersuchungen über den Gehalt an Roh- und Einzelcarotinoiden die trophische Entwicklung rekonstruiert und an Hand des Vorkommens von Pigmenten phototropher Bakterien Aussagen über die Entwicklung der Sauerstoffverhältnisse in tieferen Wasserschichten gemacht werden können.

6.1 Walensee

Am Beispiel des 145 m tiefen Walensees soll zunächst das Bild der Carotinoide gezeigt werden, wie es sich in einem See unter **oligotrophen** Verhältnissen ergibt. Die trophische Entwicklung wurde seit 1967 durch das Amt für Gewässerschutz des Kt. St. Gallen gemeinsam mit der EAWAG, Abt. Hydrobiologie/Limnologie untersucht, AMBÜHL und FLORIN (1978) und ab 1974 durch dichte Analysenserien der Wasserversorgung der Stadt Zürich verfolgt, ZIMMERMANN (1984).

Durch regelmäßige und vollständige Wasserzirkulation begünstigt und von relativ wenig Abwasser belastet, entwickelte sich der ursprünglich rein oligotrophe See nie über den mesotrophen Zustand hinaus. Das Wachstum der Algen blieb – von wenigen Ausnahmen abgesehen – vom Nährstoffangebot her begrenzt (BÜRGI et al., 1988). Die genannten Untersuchungen ergaben folgende, in den EAWAG-Berichten 1988 Nr. 24 (Autor H. R. BÜRGI) veröffentlichte Darstellung über den Gehalt an P und produzierter Biomasse seit 1968 (Abb. 12).

In Abb. 13 ist links ein aufgeschnittener Bohrkern, entnommen aus 140 m Tiefe, Seemitte, Höhe Unterterzen, dargestellt, daneben sind die Ergebnisse der Carotinoidanalysen dargestellt. Das kurze Bohrprofil zeigt eine betont mineralische Schichtung, die in natura rötlich und blaugrün erscheint und damit die Einschwemmung feinsten tonigen Materials aus Verrucanoformationen dokumentiert. In diesen mineralisch geprägten, allochthonen Sedimenten eingestreut sind sehr dünne Schwefeleisenschichten, die keine regelmäßige Folgen erkennen lassen und nicht unbedingt mit der Produktion von Biomasse in Zusammenhang stehen müssen.

Die Ergebnisse der Bohrkernanalyse in bezug auf Carotinoide sind neben dem Kern als Rechtecke dargestellt. Die Höhe der Balken kennzeichnet die aus dem Kern entnommenen Probenbereiche.

Es ist anzunehmen, daß die jährlichen Sedimentraten nicht einheitlich sind, sodaß der Bohrkern, im Gegensatz zur ausgeprägten Jahresschichtung z. B. im Zürichsee, nicht datiert werden kann.

Aus dem Verlauf der Rohcarotinoid-Kurve (Abb. 13, „crude carotenoids") ist aber ein gleiches tendenzielles Verhalten wie bei den Phosphor- und Biomassewerte (Abb. 12) feststellbar, also ein Ansteigen der Pigmentgehalte aus oligotrophen zu offenbar mesotrophen Verhältnissen und eine Rückbildung zur Oligotrohpie in den letzten Jahren.

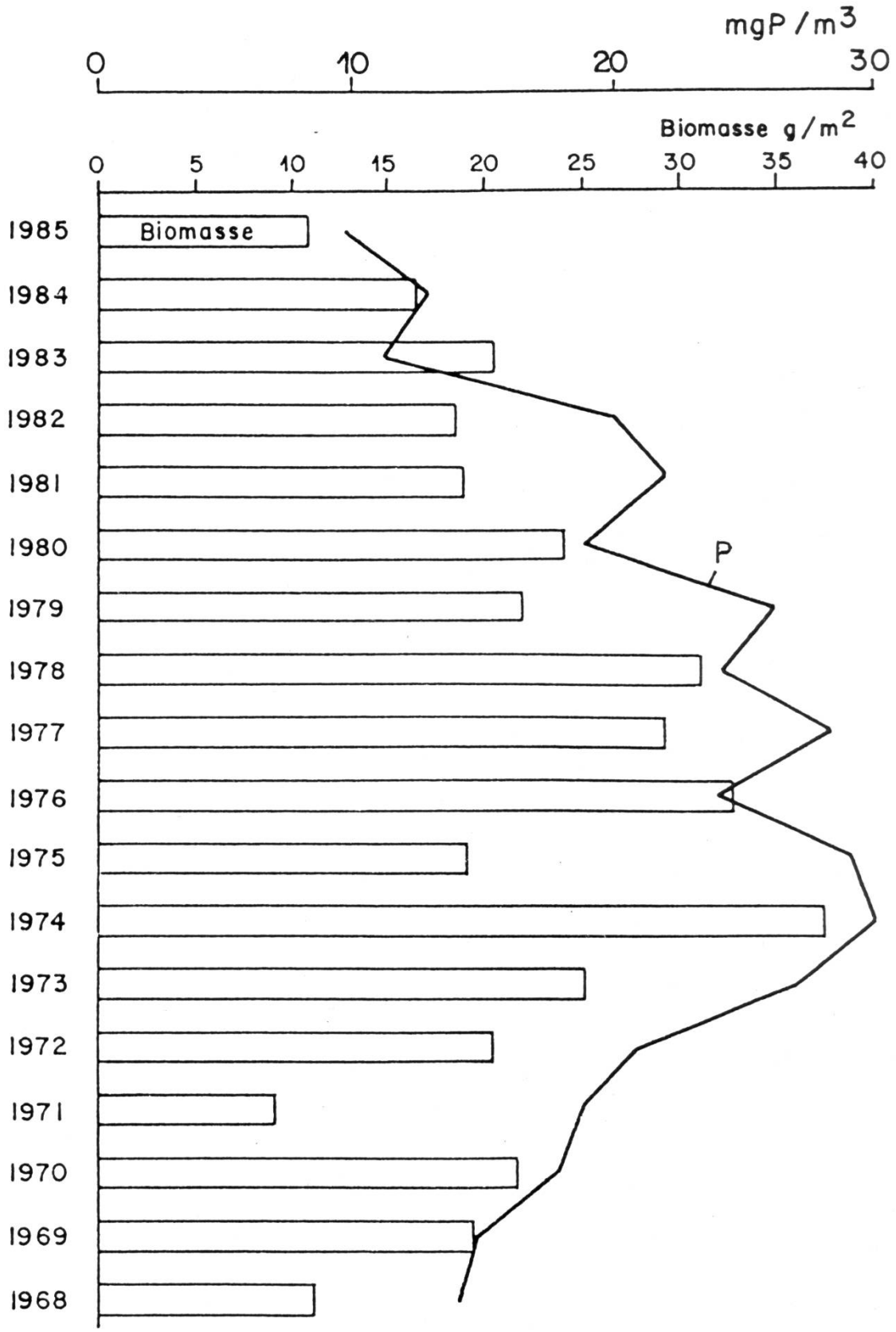


Abb. 12: **Walensee:** Entwicklung der Biomasse-Jahresmittel und des Phosphorgehaltes während der Winterzirkulation 1968-1985, nach Bürgi, Ambühl, Bührer und Szabó (Mitteilungen der EAWAG 24/1988).

Das Plankton wird im wesentlichen und übereinstimmend mit den mikroskopischen Planktonanalysen von Chrysophyceen, betont Kieselalgen (Fucoxanthin), Cryptophyceen, sog. „Goldalgen“ (Alloxanthin) und Chlorophyceen, Grünlagen (Lutein) bestimmt. Die Herkunft des Astaxanthins ist noch unklar, es wird im tierischen Plankton (Crustaceen) wie auch in pflanzlichen Einzellern gefunden (z. B. roter Schnee). Charakteristische Blaualgenfarbstoffe wie Myxoxanthophylle oder gar Oscillaxanthin fehlen. Blaualgen erscheinen auch nicht in der mikroskopischen Planktonanalyse. Die in ihr festgestellte Dinophyceae Ceratium hirundinella ist in der Carotinoidanalyse als Peridinin zwar zu erkennen, wurde aber nicht quantitativ erfaßt (Angabe durch Striche, „Trace“). Die maximalen Rohcarotinoidwerte mit ca. 7–10 · 10^{-3} % liegen weit unter denjenigen eutropher Gewässer (> 30 · 10^{-3} %).

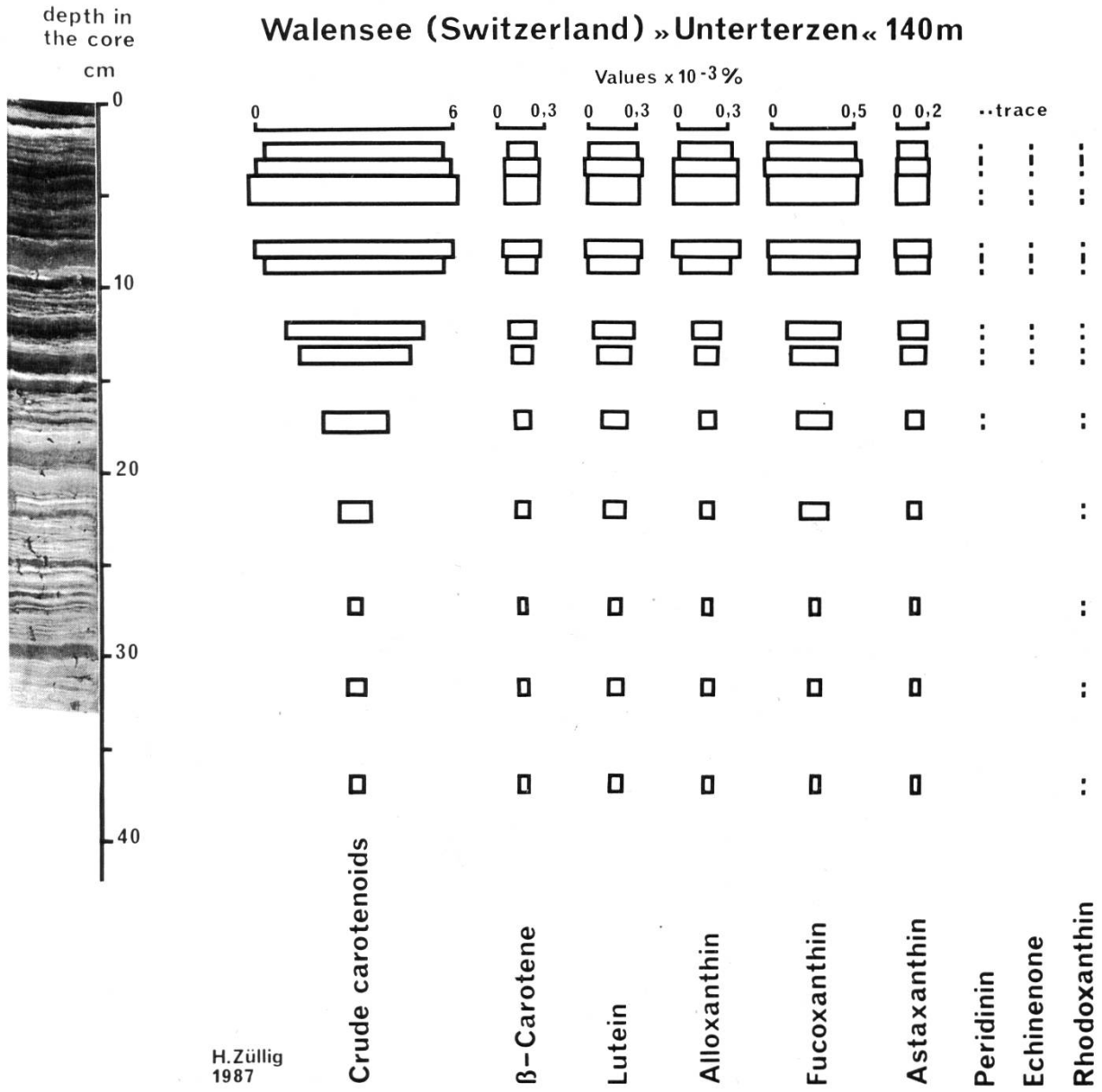


Abb.13: Kurzer Bohrkern aus dem Walensee, 140 m tief entnommen. Der oligotrophe See weist im Sediment nur geringe Mengen an Rohcarotinoiden auf. Sie widerspiegeln die Planktonproduktion gesamthaft, während die Werte an einzelnen Carotinoiden die Entfaltung einzelner Planktonarten zu erkennen geben.

6.2 Bodensee – Obersee

Aus dem maximal 252 m tiefen Bodensee wurde ein Kern an der Meßstelle „Arbon" (Linie Frasnacht-Hafen Langenargen, 210 m tief, etwa Seemitte, rund 7 km beidseitig vom Ufer entfernt), entnommen.

Vergleichsweise wurden auch Kerne an der tiefsten Stelle aus 250–252 m Tiefe auf der Linie Uttwil-Fischbach entnommen, die sich im äußeren Bild nur unwesentlich von Bohrkernen der Meßstelle „Arbon" unterschieden, jedoch eine unterschiedliche Ablagerungshöhe über der Zeitmarke von 1900 enthielten, nämlich ein sehr dichtes Band von violettgrauem Ton, einem Zeugen der Umlegung des Rheins.

1954 wurden Bohrkerne aus dem Bodensee in bezug auf Korngrößenzusammensetzung und Chemismus von ZÜLLIG (1956) untersucht und dabei erstmals der Beginn einer Jahresschichtung festgestellt. Inzwischen haben insbesondere Prof. Dr. G. MÜLLER, Heidelberg, und Dr. G. WAGNER, Langenargen, in grundlegenden Arbeiten die Sedimente des Bodensees untersucht und kartiert. Die Ergebnisse sind im Bericht 9 der Internationalen Gewässerschutzkommission für den Bodensee (1971) zusammengefaßt worden. Die von uns untersuchten Bohrkerne fallen nach MÜLLER (1978) in den Sedimenttypenbereich IV und V und sind als Tonsilt und Siltton, z. T. sandig, zu bezeichnen.

Ein Vergleich der stratigraphischen Pigmentuntersuchungen mit der Entwicklung der Eutrophierung ist beim Bodensee erleichtert dank jahrzehntealten Studien der am Bodensee limnologisch tätigen Forschungsanstalten und ferner durch Ergebnisse systematischer Kontrolluntersuchungen im Rahmen der Tätigkeit der Internationalen Gewässerschutzkommission für den Bodensee durch die Anliegerstaaten. Der 1. Bericht von 1963 der Internationalen Gewässerschutzkommission für den Bodensee glaubt aufgrund von Ergebnissen ältester wissenschaftlicher Arbeiten über den Bodensee feststellen zu können, daß der See noch in den dreißiger Jahren ein gesundes, oligotrophes Gewässer war und daß bis zum Jahre 1960 eine Steigerung der Primärproduktion auf mindestens das 20fache erfolgte. Hauptbestandteil des Phytoplanktons waren Diatomeen. Die Zunahme der Produktion kam auch in der Verfärbung des Pelagials durch Wasserblüten von Blau- und Grünalgen zum Ausdruck, die Steigerung der Primärproduktion bzw. die verstärkte C-Assimilation führte häufiger zu Sauerstoffübersättigungen in der trophogenen (lichtdurchfluteten) Schicht und zu einem zunehmenden Sauerstoffsättigungsdefizit in der Sprungschicht und in der Tiefe. Durch die P-Anreicherung stellte sich der See Anfang der sechziger Jahre biologisch in den eutrophen Zustand um. Die seit 1961 systematisch durchgeführte Ermittlung der pflanzlichen Biomasse ergab gemäß Bericht Nr. 16 der obgenannten Kommission (1975) eine Verdoppelung der Phytoplanktonproduktion bis 1974. Gegenüber früher haben Flagellaten, Grünalgen und Blaualgen einen großen Anteil an der pflanzlichen Biomasse erlangt. Die Sauerstoffverhältnisse entwickelten sich in der Tiefe wechselhaft, gefährliche Minimalmengen von weniger als 3 mg/l traten nach 1970 ein. Aus den Jahresberichten über den limnologischen Zustand des Bodensees Nr. 1–4 (1974 bis März 1978) geht hervor, daß sich die Eutrophierung noch bis ins Jahr 1975 steigerte, während sich in den Jahren 1976 und 1977 Anzeichen einer Stagnation einstellten. Die Phosphorwerte pendelten um einen Mittelwert, ein Anstieg war nicht mehr feststellbar.

Auch die Sauerstoffverhältnisse in den tiefsten Wasserschichten besserten sich 1977 gegenüber denjenigen seit etwa 1970. Die Zunahme des Phosphors, gemessen zu Zeiten der Vollzirkulation, erfolgte nach ZAHNER (1980) sprunghaft. Sprünge wurden in ausgesprochenen Trockenjahren beobachtet, im Gegensatz zu Naßjahren. Insofern sind auch klimatische Faktoren bei der Planktonproduktion zu berücksichtigen!

Wie spiegelt sich nun dieser, durch konventionelle Methoden ermittelte Verlauf der Eutrophierung, im See auch in den Ergebnissen der stratigraphischen Pigmentanalysen?

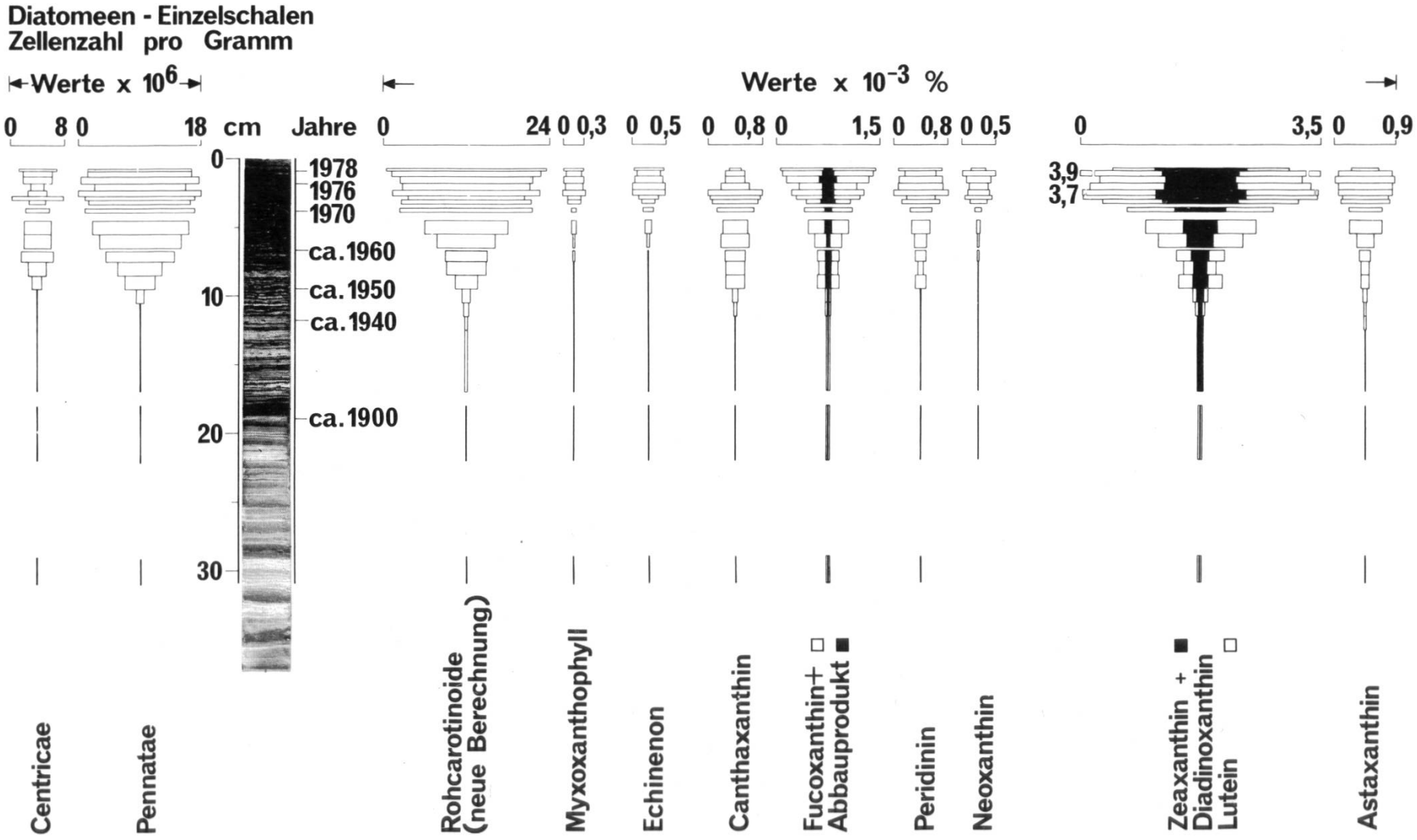
Die Ergebnisse der Pigmentuntersuchungen von der Meßstelle „Arbon" sind in Abb. 14 dargestellt. Sie enthält die Meßwerte in Prozent der Trockensubstanz. Gleichzeitig wurden auch die Auszählung der Kieselalgenschalen, bezogen pro Gramm Trockensubstanz, eingetragen.

Eine mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Jahresschichtung ist seit etwa 1945 erkennbar. Sie diente uns zur Berechnung jährlicher Sedimentraten einzelner Carotinoide, wodurch die Ergebnisse erst richtig vergleichbar werden. Diese rechnerisch ermittelten Werte sind in Abb. 15 graphisch dargestellt und dienen in erster Linie der nachstehenden Diskussion. In der rein oligotrophen Phase liegen bis Ende der dreißiger Jahre die Jahresraten an Rohcarotinoiden um oder unter $0{,}1 \cdot 10^{-2}$mg/cm^2 Jahr, vor der Jahrhundertwende sogar eine Zehnerpotenz tiefer. Die Werte an individuell bestimmbaren und uns bekannten Carotinoiden liegen an der Nachweisgrenze. Auch Kieselalgen sind im Sediment nur in geringster Zahl auffindbar.

Der erste Schritt in Richtung Eutrophierung während der Zeitspanne 1940–1960 ließ die Jahresraten der Rohcarotinoide Profil „Arbon" auf $1{,}3 \cdot 10^{-2}$mg/cm^2 Jahr, d. h. auf das etwa 15fache ansteigen, ähnlich der beobachteten Steigerung der Planktonproduktion. Ab 1940 treten im Sediment zunächst vermehrt Centricae, wenige Jahre später rund 5mal mehr Pennatae auf. Parallel dazu rücken die diatomeenspezifischen Carotinoide Fucoxanthin + Abbauprodukte sowie Diadinoxanthin (chromatographisch im „Zeaxanthin-Bereich" gelegen) in einen gut quantitativ erfaßbaren Meßbereich, gefolgt von Lutein bei beiden Meßstellen, welches auf erste Grünalgen-„Blüten" schließen läßt. Blaualgenfarbstoffe wie Echinenon, Myxoxanthophyll und Myxole sind nach wie vor nur spurenweise vorhanden, etwas deutlicher Peridinin, das für Peridineen charakteristische Carotinoid. Von den Farbstoffen her schienen die Diatomeen einen großen Anteil des Planktons zu beherrschen.

Nach 1960 trat, entsprechend den Planktonanalysen und der Steigerung des Phosphorgehaltes um das 7–8fache auch aus dem Sediment ersichtlich, offensichtlich ein weiterer Eutrophierungsschub ein, der sich bis etwa 1975 fortsetzte. Die Rohcarotinoide nehmen im Profil „Arbon" um das etwa 2,5–3fache zu. Die wesentlichste Steigerung erfolgte nach 1970. Es ist die Phase, in der sämtliche Einzelcarotinoide sehr gut quantitativ erfaßt werden können und die ein reich entfaltetes gemischtes Plankton an Diatomeen, Blau- und Grünalgen sowie an Peridineen vermuten lassen. Es fehlt jedoch Oscillaxanthin, ein für Oscillatoria rubescens typisches Carotinoid. Diese Blaualge fehlt auch im Plankton. Hingegen wurde Astaxanthin, ein auch für gewisse Crustaceen charakteristisches Carotinoid, im Profil mitbestimmt. Sowohl die Raten an Rohcarotinoiden wie auch diejenigen an Einzelcarotinoiden erfahren ab 1976/77 eine Stagnation,

Abb.14: Bodensee, «Arbon-Langenargen». Bohrkern aus 210 m Tiefe, Seemitte, 6. Juli 1979 Carotinoide in Prozent des Trockengewichtes.



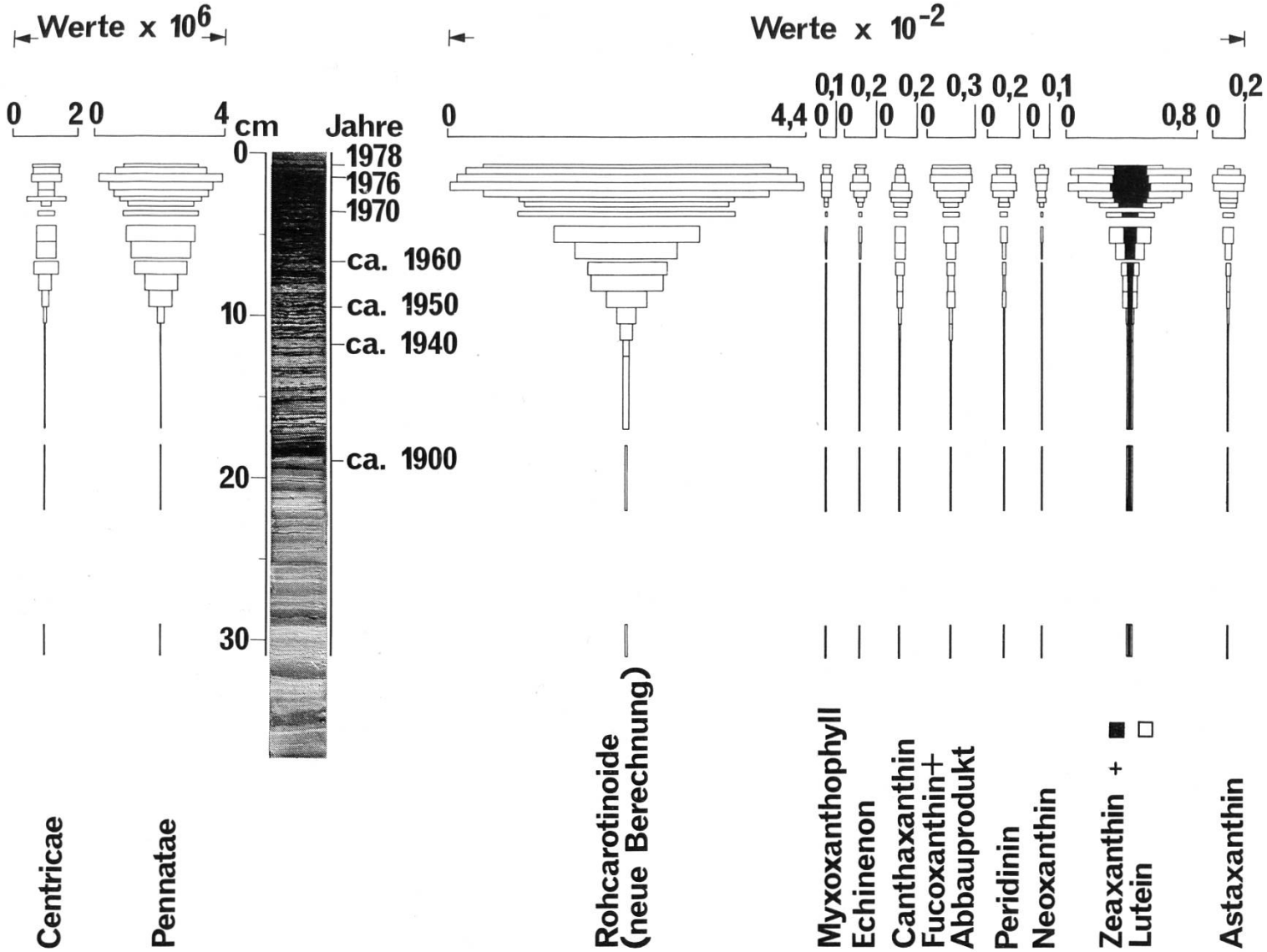


Abb.15: Bodensee, «Arbon-Langenargen». Bohrkern aus 210 m Tiefe, Seemitte, 6. Juli 1979. Jährliche Sedimentraten der Carotinoide im mg/cm² Jahr.

welche, wie wir erst heute wissen, zugleich ein Wendepunkt in der zunehmenden Biomasseproduktion und Eutrophierung darstellten. Seither befindet sich der Bodensee in einer Re-Oligotrophierungsphase.

Ein Vergleich der Schilderung der trophischen Entwicklung, wie sie sich aus konventionellen limnologischen Untersuchungen ergab, mit den Ergebnissen stratigraphischer Pigmentanalysen läßt sehr schöne Parallelen erkennen, was insofern erstaunt, als zu erwarten ist, daß die Sedimentation von Farbstoffen nicht nur durch Plankton, sondern auch durch adsorptive Bindung an anorganische Schwebestoffe erfolgen kann, ein Phänomen, das besonders im Bodensee durch die Zufuhr allochthonen anorganischen Materials ausgeprägt erwartet werden könnte. Abschließend kann darauf hingewiesen werden, daß die Sedimente des Bodensees mit pH-Werten von durchwegs 7,2–7 und Redoxpotentialen von –150 mV bis –290 mV, selbst in schwefeleisenarmen Sedimenten der oligotrophen Phase, ein ideales Konservierungsmittel für luft-, säure- und laugenempfindliche Carotinoide darstellen.

6.3 Zürichsee – Obersee

Vom Zürichsee, mit einer maximalen Tiefe von 143 m, wurde auf der Linie Hafen Meilen-Hafen Horgen/Käpfnach, Seemitte, in 125 m Tiefe, nachstehend als Probestelle „Meilen" bezeichnet, ein Kern entnommen. Die stratigraphische Untersuchung eines solchen aus dem Zürichsee schien aus folgenden Überlegungen besonders reizvoll:

Die Besiedlung des Ufer- und Einzugsgebietes rund um den Zürichsee wurde seit Beginn dieses Jahrhunderts zusehends dichter. Die häuslichen und industriellen Abwässer hatten eine Eutrophierung des Zürichsees zur Folge, deren erste Anzeichen sich 1896 in der Massenentwicklung von Tabellaria fenestrata und in einer erstmaligen Wasserblüte von Oscillatoria rubescens im Jahre 1897 kundtaten. Sie führten zu einer auffälligen Verfärbung des einst blauen bis smaragdgrünen Wassers (JAAG, 1949). Den Wandel von Oligotrophie zu Eutrophie erkannte, wie erwähnt, NIPKOW (1920) auch anhand einer Jahresschichtung, deren Beginn er bis ins Jahr 1896 zurückverfolgen konnte und die nach unseren Untersuchungen bis heute anhält. Die seit der Jahrhundertwende besonders ausgeprägte Jahresschichtung ermöglicht die sichere Berechnung der Jahresraten an einzelnen Parametern. Wie ebenfalls einleitend erwähnt, konnten 1952 aus dem Zürichsee erstmals an einem 8,3 m langen Bohrkern, der ins Spätglazial, d. h. mehr als 12 000 Jahre zurückreichte, im Alleröd (11 000 Jahre vor heute), viel ausgeprägter noch in der postglazialen Wärmephase des Boreals, ca. 7500 vor heute, Carotine und Carotinoide quantitativ erfaßt werden (damals Xanthophylle genannt) (Abb. 16). Die Farbstoffwerte liegen aber seit der letzten Jahrhundertwende um ein Vielfaches höher und enthalten in der Schicht von 1896 einen dominierenden Anteil an Fucoxanthin, Zeuge der aus Planktonfängen jenes Jahres bekannten Kieselalgenentwicklung. In den Ablagerungen von 1897/98 dominiert Oscillaxanthin, Leitpigment von Oscillatoria rubescens. Die Eutrophierung des Zürichsees im 20. Jahrhundert ist denn auch gekennzeichnet durch die massenhafte Entfaltung des Burgunderblutes Oscillatoria rubescens und die Sedimente bilden deshalb in diesem Zeitabschnitt ein geradezu prädestiniertes Versuchsmaterial, um die Entfaltung dieser sich rotbraun präsentierenden Blaualge innerhalb der letzten 80 Jahre zu studieren.

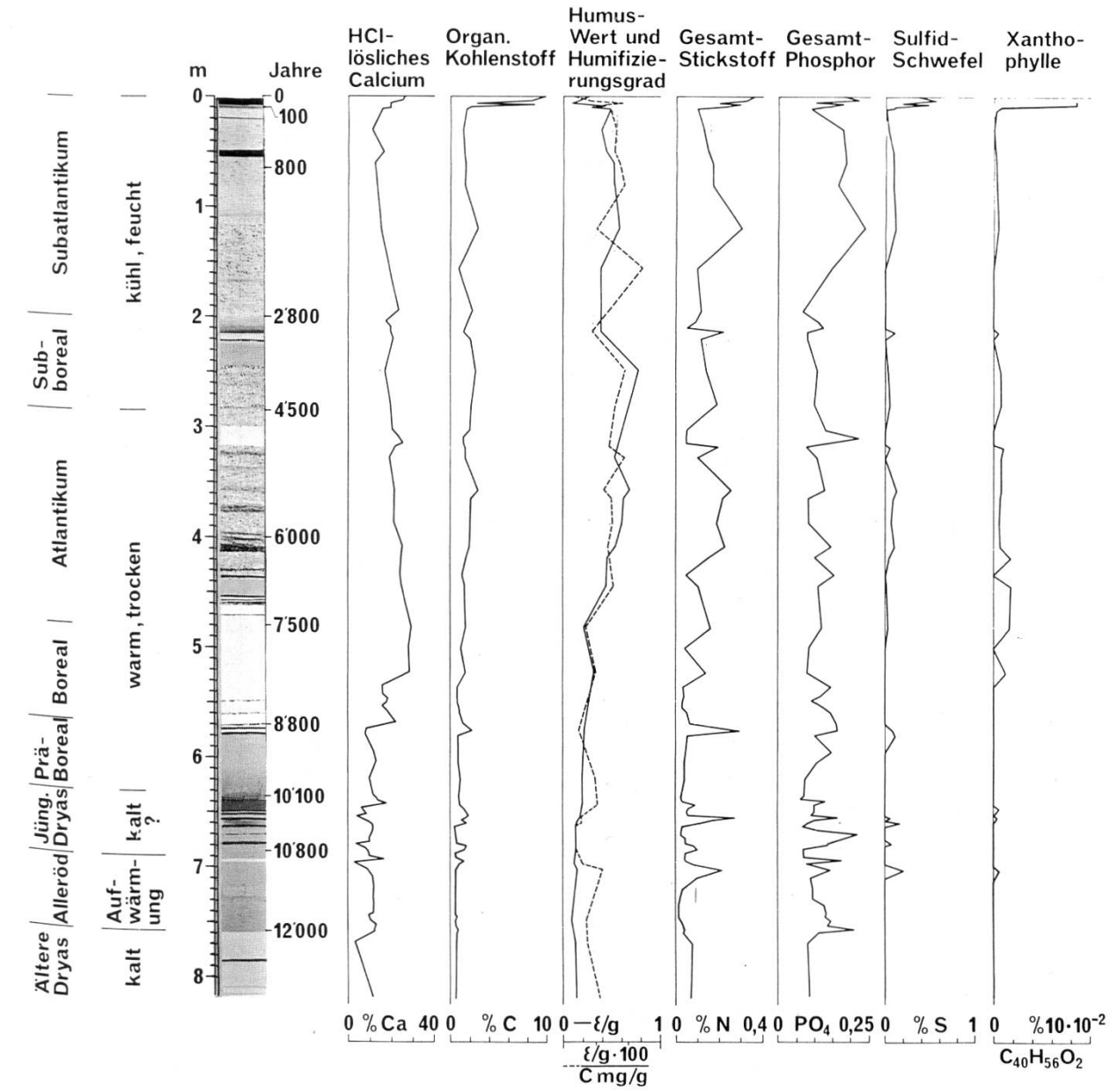


Abb.16: Ergebnisse einer chemischen Untersuchung an einem 1952 aus dem Zürichsee aus 140 m Tiefe entnommenen Bohrkern. Erstmalige Bestimmung von Pflanzen (Plankton)-Farbstoffen und Angabe als «Xanthophylle», später als Rohcarotinoide bezeichnet. Ältestes Vorkommen dieser Farbstoffe zirka 11 000 Jahre vor heute (Alleröd).

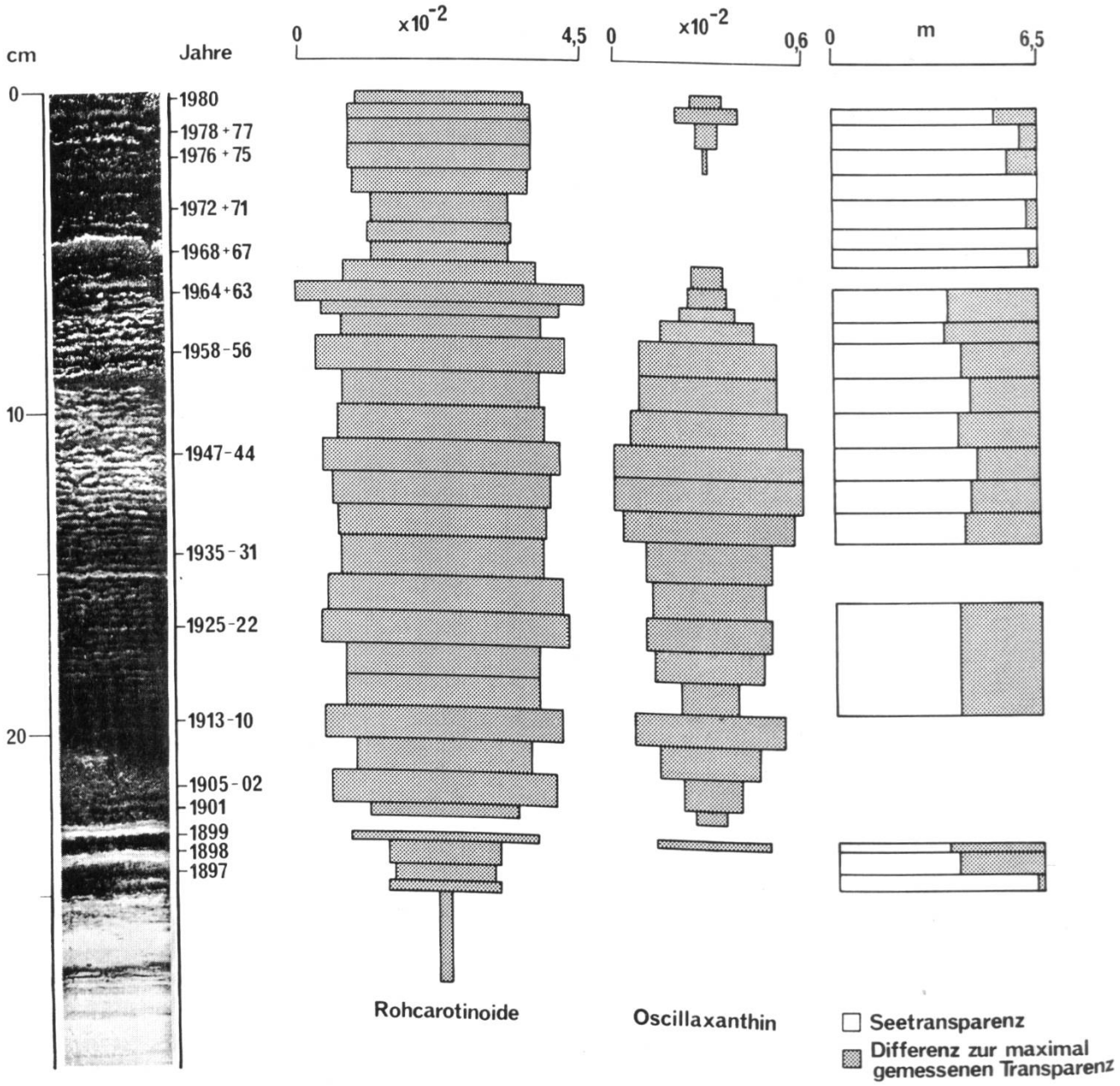


Abb.17: Kurzer Bohrkern aus dem Zürichsee, 1980 in 125 m Tiefe, Höhe Meilen entnommen. Seit 1897 jahreszeitlich geschichtetes Sediment, daneben erkennbar die Planktonentwicklung, dargestellt am Gehalt der Rohcarotinoide sowie des «Burgunderblutes» (Oscillatoria rubescens), erkennbar an den Werten von Oscillaxanthin. Ganz rechts Darstellung der Seetransparenz nach Angaben von F. Schanz. Die Sichttiefe wird wesentlich durch die Entfaltung des «Burgunderblutes» bestimmt.

Resultate der Gesamtanalyse sind im Detail bereits publiziert (ZÜLLIG, 1982). In Abb. 17 sind neben dem geschichteten Bohrkern die Rohcarotinoide als Ausdruck der gesamten erzeugten Planktonmasse, daneben das Oscillaxanthin und im Vergleich dazu die Seetransparenz, nach „historischen" Angaben von SCHANZ und THOMAS (1980) dargestellt.

Auffallend hoch war die Transparenz 1897 von 6,3 m, welche 1896 durch eine Massenentfaltung von Tabellaria fenestrata auf 3,8 m und 1899 durch eine solche von Oscillatoria rubescens auf 3,5 m reduziert wurde. Ab 1920 traten im Plankton nebst Oscillatoria rubescens zeitweise zusätzliche Massenentfaltungen von Grün- und Kieselalgen auf, die mittlere Transparenz zwischen 1914 und 1928 betrug 3,9 m, die Rohcarotinoide weisen im entsprechenden Sedimentabschnitt Spitzenwerte auf. Die Transparenzwerte bewegten sich weiter bis 1964 zwischen 3,9 und 4,3 m, die Rohcarotinoide ergeben Werte von 3,2 bis 4,5 $\cdot$ 10^{-2}mg/cm^2 Jahr mit einem Spitzenwert von 4,7 in den Jahren 1963/64. Der einsetzende Oligotrophierungsprozeß ließ ab 1968–1974 die Transparenz auf Werte von 6,1 bis 6,5 m ansteigen, die Rohcarotinoide sinken in der gleichen Zeit auf durchschnittlich 2,2 $\cdot$ 10^{-2}mg/cm^2 Jahr ab. Seit 1965 ist auch kein Oscillaxanthin mehr im Sediment nachweisbar; THOMAS (1971) erwähnte das Verschwinden von Oscillatoria rubescens bereits ab 1964. Mit der Wiederkehr dieser Blaualge 1976 – im Sediment der Probe 1975/76 ist auch wieder Oscillaxanthin nachweisbar – verminderte sich die Transparenz auf durchschnittlich 5,5 m, die Werte der Rohcarotinoide betrugen zwischen 1975–1980 durchschnittlich etwa 2,5 $\cdot$ 10^{-2}mg/cm^2 Jahr.

Aus dem neugewonnenen Sedimentmaterial wurde auch ein Übersichtschromatogramm hergestellt, aus welchem die „Carotinoid-Muster" der Sedimente aus den einzelnen Zeitabschnitten ohne und mit Oscillatoria-Vorkommen hervorgehen, (Tafel 5). Die einzelnen Chromatogramme haben nur qualitative Aussagekraft. Zu beachten ist insbesondere die unterschiedliche Anwesenheit der Blaualgenpigmente Oscillaxanthin und Myxoxanthophyll. Auffallend (Abb. 17) ist die Stagnation der Menge an Rohcarotinoiden, aber ebenso auch die Zunahme an Oscillaxanthin in den allerjüngsten Ablagerungen. Aufgrund dieser Erscheinung ist man geneigt anzunehmen, daß ein Stillstand in der Oligotrophierung eingetreten ist, daß aber der See im Spiegel der Sedimente noch keineswegs den Zustand vor der Jahrhundertwende erreicht hat. Eine weitere Reduktion der Nährstoffe wird notwendig sein.

7. Die Bedeutung der Pigmente phototropher Bakterien für die Erkundung der Sauerstoffverhältnisse am Seegrunde

Bereits in Abschnitt 3.2.2 wurde das Vorkommen von Pigmenten in phototrophen Bakterien eingehend erläutert. Weit verbreitet ist Okenon aus *Chromatium Okenii* und verwandter Spezies, sowie von *Thiopedia*; sodann Isorenieratin, welches charakteristisch für die *Chlorobiinae* ist und besonders in *Phaeobium*, einer braunen Varietät dieser grünen Schwefelbakterien, auftritt. Ihre Bedeutung liegt darin, daß das Vorkommen der genannten Pigmente in Sedimentlagen auf dauerndes oder vorübergehendes Fehlen von Sauerstoff zur Zeit der Sedimentbildung hinweist.

Den Hauptpigmenten Spheroidenon und Spheroiden von *Rhodopseudomonas sphaeroides* kommt in der Limnologie besondere Bedeutung zu, (Tafel 3). Unter streng anoxischen Bedingungen bildet *Rh. pseudomonas* nur gelbes Spheroiden, bei zeitweisem Sauerstoffzutritt wird hingegen auch rotes Spheroidenon produziert. Wenn nur gelbes Spheroiden und kein rotes Spheroidenon gefunden wird, liegen in einem See dauernd sauerstofflose, d. h. meromiktische Verhältnisse vor. Solche Situationen konnten bei Seen bis mindestens 30 m Tiefe beobachtet werden. Die Schlüsselrolle dieser Bakterienpigmente geht sehr eindrucksvoll am Beispiel des Lago di Cadagno hervor (ZÜLLIG, 1985 a).

7.1 Beispiel Lago di Cadagno

Dieser 21 m tiefe Bergsee, oberhalb des Ritomsees, auf 1923 m Höhe ü. M. gelegen und eine Oberfläche von 0,27 km^2 aufweisend, ist in Dolomit und gipshaltiges Gestein eingebettet und erhält teils schwach mineralisiertes Oberflächenwasser aus kristallinem Gestein, teils stark mineralisiertes Wasser durch unterirdische Quellen.
Aus geologischen Gründen liegt daher über einer stark mineralisierten, sauerstofflosen und schwefelwasserstoffreichen Schicht eine schwach mineralisierte, sauerstoffreiche Wassermasse. Beide Wasserkörper mischen sich wegen ihrer mineralisch bedingten unterschiedlichen Wasserdichte nicht. Es herrschen sog. meromiktische Verhältnisse und es besteht nach HANSELMANN (1985) ein Kreislaufsystem wie in Abschnitt 3 beschrieben und in Abb. 18 dargestellt. Im Rahmen der anoxygen und photosynthetisch verlaufenden 2. Primärproduktion steht im Vordergrund ein Schwefelkreislauf aus sulfatreduzierenden Bakterien, in welchem Chromatium Okenii Hauptbestandteil der erzeugten Biomasse ist DÜGGELI (1924), ZÜLLIG (1985a), DEL DON C. et al. (1985), DEL DON C. (1986). In diesen Kreislauf eingeschaltet oder im Bodensediment lebend ist auch Rhodopseudomonas sphaeroides oder eine verwandte Spezies, welche Spheroidenon und Spheroiden erzeugen kann.

In einem über 4 m langen Bohrkern, der vom Geologischen Institut der ETH gewonnen wurde und von A. LOSHER bearbeitet wurde, finden wir über 4 Jahrtausende, (Datierung an Wurzelstück durch Prof. WÖLFLI, ETH Zürich), neben Okenon und Spheroiden kein Spheroidenon, d. h. daß in der unterliegenden Wassermasse infolge dauernden Sauerstoffmangels nur Spheroiden gebildet wird und dieser Zustand seit mindestens 4000 Jahren, vermutlich aus naturgegebenen, geologischen Gründen besteht (Abb. 19). Zwischen Sandlagen sind sogenannte biologische Schichten, d. h. sehr dünne Platten von Bakterienmaterial, quasi fossilisierte Schwefelbakterien als Bakterienplatten und als natürlich erzeugte Biomasse eingelagert, welche den Hauptanteil der Bakterienpigmente liefern, (Tafel 1).

Das Vorkommen der genannten Pigmente in den einzelnen Kernabschnitten geht aus dem Übersichtschromatogramm, Tafel 6, sehr deutlich hervor. Nun fällt aber in Abb. 19 auf, daß sowohl die Werte an Rohcarotinoiden wie auch an Pigmenten phototropher Bakterien in Schichten älter als etwa 800 Jahren, abgeschätzt aus der Datierung WÖLFLI, wesentlich kleiner sind als in jüngeren Ablagerungen. Es stellt sich daher die Frage, ob sich die Bewirtschaftung der Alpen im Pioragebiet, welche mindestens seit 1000 Jahren erfolgt, in einem gewissen Maße auf die „naturgegebene" zweite anaerobe Primärproduktion, also auf die Entfaltung der Biomasse ausgewirkt hat. Eine Beantwortung ist allerdings kaum möglich.

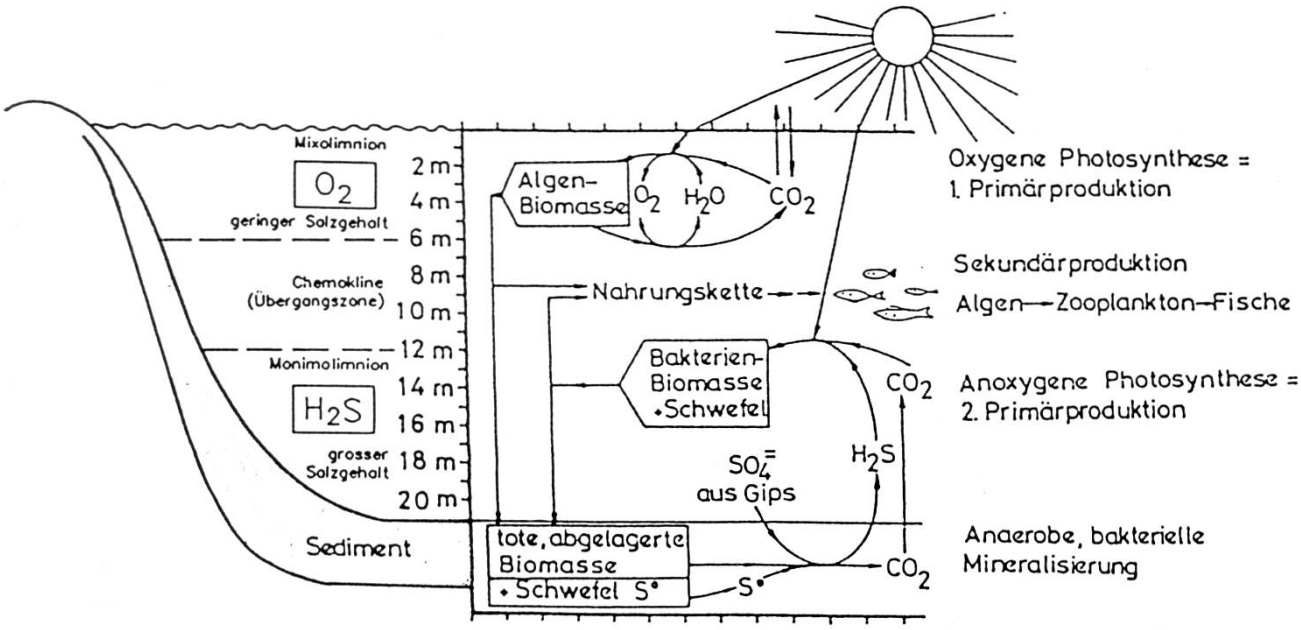


Abb. 18: **Lago di Cadagno:** Schematische Darstellung der Wasserschichtung sowie der oxygenen und anoxygenen, photosynthetischen Produktion von Plankton bzw. bakterieller Biomasse, nach K. Hanselmann (1985).

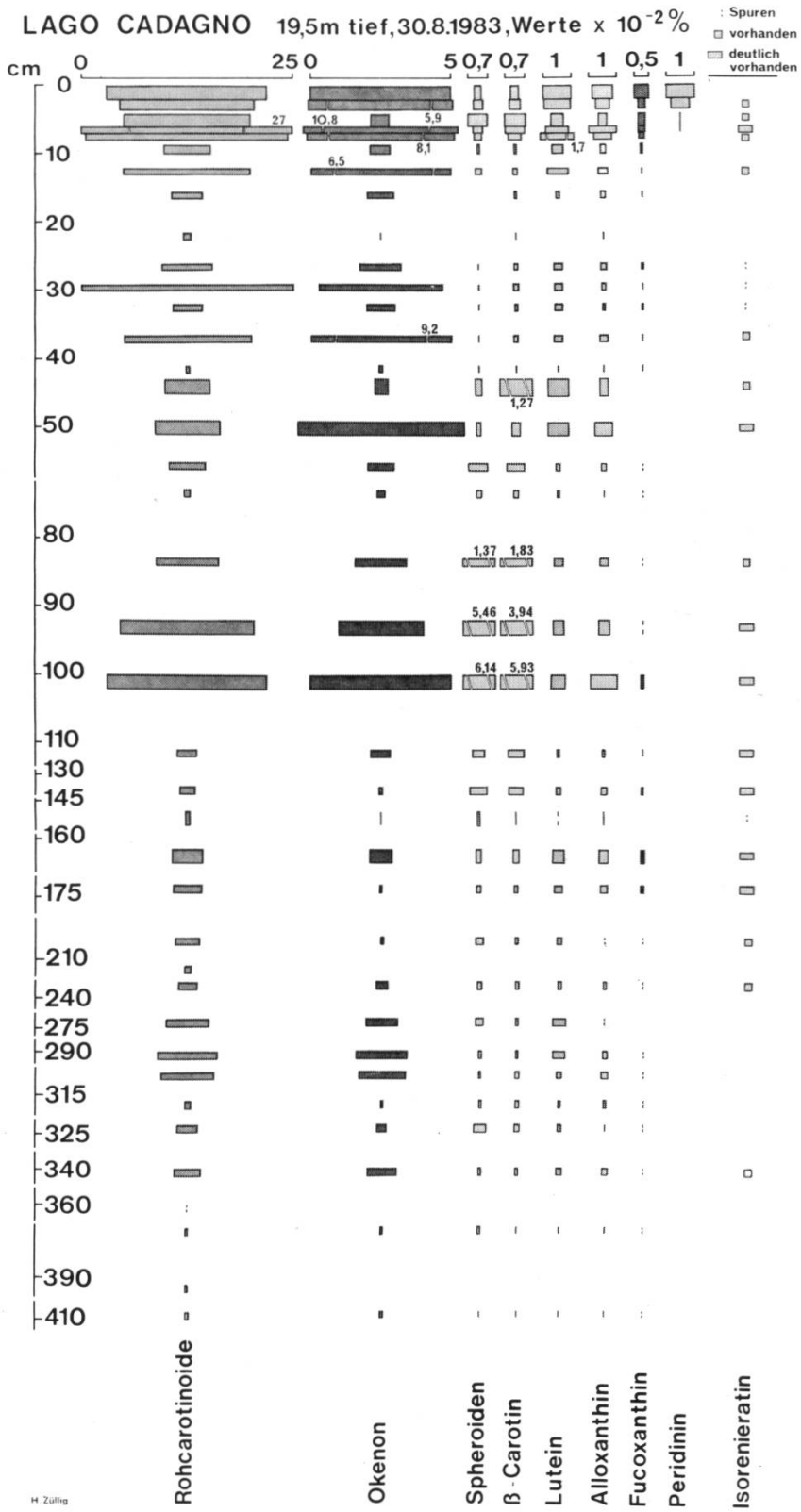


Abb. 19: Vorkommen der Plankton- und Bakterienpigmente in einem 4 m langen Bohrkern des Lago Cadagno. Die untere Wassermasse ist aus geologischen Gründen stark mineralisiert und enthält einen hohen Gehalt an Schwefelwasserstoff, welcher durch das Purpurbakterium Chromatium Okenii zu Schwefel und Sulfat oxidiert wird.
Das Fehlen von Spheroidenon bei gleichzeitiger Anwesenheit von Spheroiden selbst in 4 m Sedimenttiefe zeigt, dass in der Tiefe seit 4 Tausend Jahren aus natürlichen Gegebenheiten Sauerstoff fehlt.

7.2 Beispiel Rotsee

Die Bedeutung der Pigmente phototropher Bakterien läßt sich auch am heute 15,5 m tiefen Rotsee/LU erläutern.
Mit Hilfe des Okenons des Schwefelbakteriums Chromatium Okenii sowie Thiopedia und einer pollenanalytischen Datierung durch A. LOTTER gelang es z. B. im Rotsee, den man in früheren Jahrhunderten als ein fischreiches Gewässer beschrieb, das aber nach unseren Untersuchungen (ZÜLLIG, 1985a) innerhalb der letzten 2000 Jahre bereits mesotrophe Verhältnisse aufwies, das Vorhandensein und Emporsteigen der sauerstofflosen Tiefenwasserzone nachzuweisen. Aufgrund von Untersuchungen an Bohrkernen aus verschiedenen Seetiefen zeigte es sich, daß bereits zwischen dem Jahr Null bis zirka ins Jahr 800 am Seeboden eine 1,5 m mächtige, sauerstofflose Zone bestand. Die Grenze wanderte in der Folge nach oben und lag noch vor dem Jahr 1000 in 10 m, gegen Ende des 19. Jahrhunderts in 8 m, 1920 in 5 m Tiefe und stabilisierte sich seither unterhalb der 3 m Wasserzone.

8. Pflanzenfarbstoffe als Zeugen der früh- und vorgeschichtlichen trophischen Entwicklung unserer Seen und ihre Reaktionen auf natürliche Umweltveränderungen

Der erfolgreiche Einsatz carotinoidstratigraphischer Methoden zur Erkundung der neueren trophischen Entwicklung unserer Seen bewog uns, diese Analysentechnik auch an langen, mehrere Jahrtausende umfassenden Sedimentkernen anzuwenden, um dadurch Kenntnisse zu erhalten über das seeinterne Leben frühester Zeitabschnitte nacheiszeitlicher Seenentwicklung, wie sie sich unter natürlichen Gegebenheiten vollzog.

Diesbezügliche Studien konnten an nachstehenden Beispielen durchgeführt werden.

8.1 Beispiel Soppensee

Unter der Leitung von Dr. M. STURM (EAWAG) wurden Bohrkerne aus dem heute noch 27 m tiefen, auf 596 m. ü. M. gelegenen und 0,24 km^2 aufweisenden Soppensee gezogen. Der von uns untersuchte Bohrkern enthielt als seltenes Phänomen eine anoxische Warvenbildung über Tausende von Jahren. Der See erhält Wasser und verliert solches durch diffuse Quellen, d. h. der See konnte sich ohne wesentliche äußere hydrologische Beeinflussung durch allochthone Sedimentbildung, quasi unter Naturgegebenheiten, entwickeln. In Abb. 20 ist links der Zeitmaßstab dargestellt. Das Profil wurde pollenanalytisch von A. LOTTER (1987) datiert und ist in dieser Abbildung noch provisorisch.

Daneben sind die Rohcarotinoide dargestellt, welche ein Maß für die erzeugte Biomasse bilden, rechts davon sind die Mengen an Einzelcarotinoiden aufgetragen. Bereits während des ältesten Dryas, der kältesten Klimaphase, wurden im See kleine Planktonmengen erzeugt, Spuren von Lutein und Fucoxanthin sind vorhanden, Alloxanthin,

das Hauptpigment der Cryptophyta „Goldalgen", dominiert. Farbstoffe von Blaualgen fehlen. Okenon und das rote Spheroidenon überraschen, weil sie bereits die Präsenz phototropher Bakterien und vorübergehende anoxische Verhältnisse zumindest am Seeboden erkennen lassen.

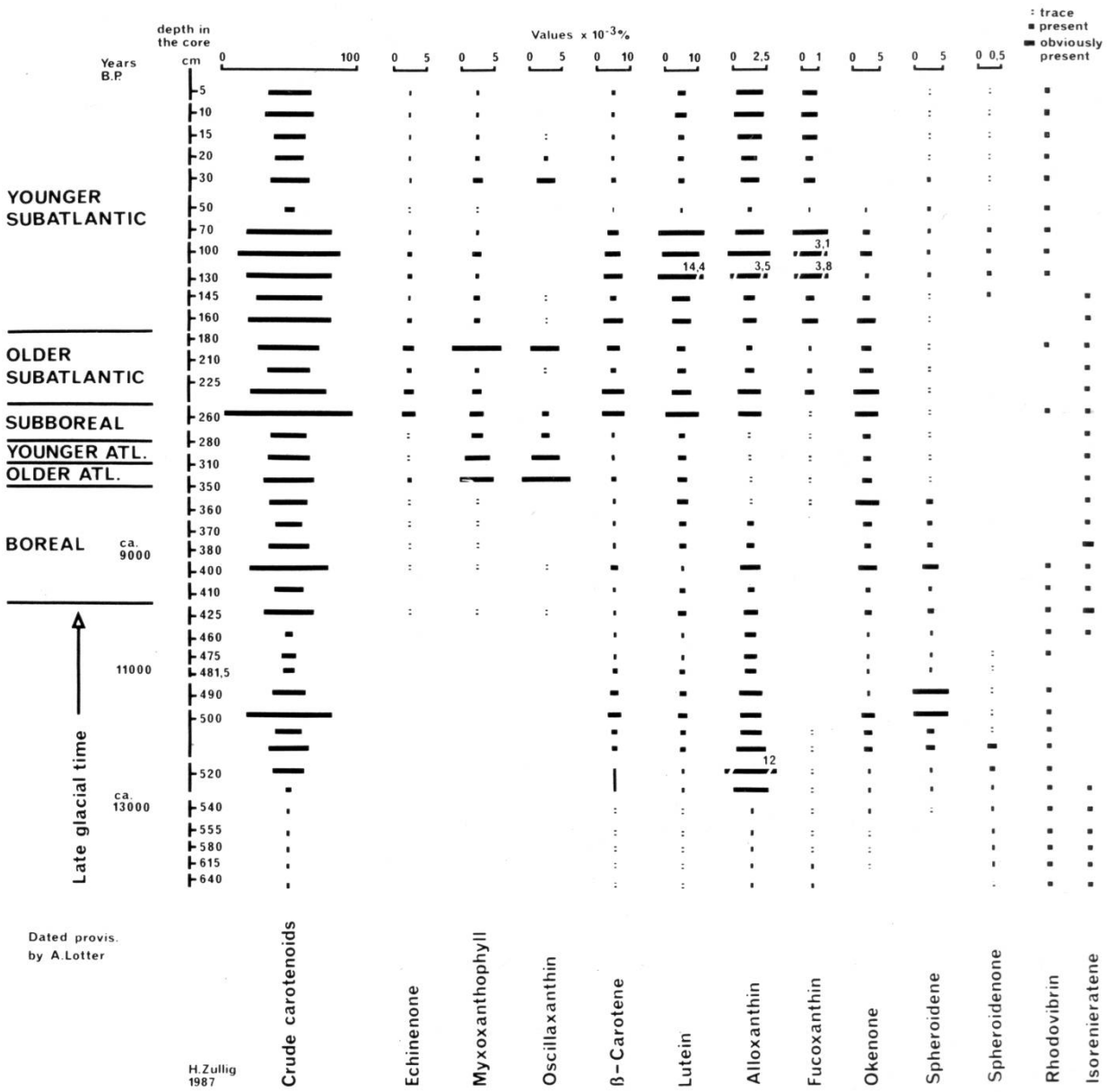


Abb. 20: Soppensee / LU, 27 m tief: Entwicklung des Planktons und der Purpurbakterien aufgrund des Pigmentvorkommens in den Sedimenten innerhalb mehr als 13 000 Jahren unter natürlichen Verhältnissen.

Mit Beginn der Erwärmung erscheint das gelbe Spheroiden, nimmt zu, während das rote Spheroidenon am Ende des Spätglazials veschwindet. Dies zeigt einen totalen Sauerstoffschwund am Seegrunde schon im Präboreal an. In dieser Periode, einer langzeitigen Erwärmung zu Beginn des Holozäns, zeigten sich erstmals Blaualgen, u. a. tritt Oscillaxanthin auf, das nach dem heutigen Wissensstand nur ein Hauptpigment des „Burgunderblutes" Oscillatoria rubescens ist. Die Grünalgen, charakterisiert durch Lutein, nahmen am Ende des Subboreals überhand, waren dominierend in der Mitte des Jüngeren Subatlantik und wurden im kühleren Subboreal von anderen Planktern verdrängt. Im älteren Subatlantikum trat Oscillatoria rubescens nochmals deutlich in Erscheinung, während die Grünalgen im jüngsten Zeitabschnitt zu einer Massenentfaltung ausholten. Welches ist möglicherweise die Ursache dieser plötzlichen Massenentfaltung der Chlorophyta? Kurz zuvor beobachten wir im Sediment Spheroidenon, d. h. daß aus irgendwelchen Gründen Sauerstoff wieder an den Seegrund vordringen konnte. Durch solche Zirkulationen kamen Nährstoffe vom Seegrund zur Wasseroberfläche und lieferten ein Nährstoffangebot, von dem die Grünalgen zuerst Gebrauch machten, gefolgt von Kieselalgen und Cryptophyta. Diese Entwicklung dürfte zugleich in das Sekundäre Klimaoptimum fallen.

Dann erfolgte eine Rückbildung der gesamten Plantonproduktion, welche der Kleinen Eiszeit zugeordnet werden dürfte. Eine Datierung der jüngsten Schichten wird derzeit noch vorgenommen.

Das Vorkommen der genannten Pigmente im Spätglazial und Holozän ist am Beispiel des Lobsigensees (ZÜLLIG, 1985 b, 1986), erstmals studiert worden (Tafel 7).

Absorptionsspektren z. B. von Spheroiden aus tonigem Sedimentmaterial des Spätglazials sowie von Myxoxanthophyll und Oscillaxanthin aus ca. 1500 Jahre alten Kalksedimenten ergaben sehr gute Übereinstimmung im Bereiche der Absorptionsmaxima entsprechender Carotinoide aus frisch extrahierten Kulturen. Dies bestätigt die ausgezeichnete Konservierung zumindest gewisser Carotinoide in Sedimenten über Tausende von Jahren.

8.2 Beispiel Pfäffikersee

Im Gegensatz zum Soppensee muß die Geschichte dieses Sees durch zahlreiche Ereignisse im Einzugsgebiet, besonders durch frühgeschichtliche Siedlertätigkeit, geprägt worden sein.

Die Seegröße hat sich im Verlaufe der nacheiszeitlichen Entwicklung stark verkleinert, auch soll der Abfluß verlegt worden sein. Der See ist heute umsäumt von landwirtschaftlich genutztem Gebiet und einem geschützten, natürlichen Ufersaum.

Der 2,5 m lange Bohrkern (Abb. 21) enthält im Bereiche der obersten 20 cm eine jährliche Repetitionsfolge von schwarzem Schwefeleisen und hellen Schichten. Es ist ein Zeitabschnitt jüngster zivilisatorischer Expansion.

Darunter folgen zirka 50 cm eher hellgefärbte Sedimente mit wenig Schwefeleiseneinlagerungen. Weiter nach unten sind die Schichten deutlich gekennzeichnet von intensiv schwarzen Bänderungen und schwarz/hell wechselnden Sedimentlagen, unterbro-

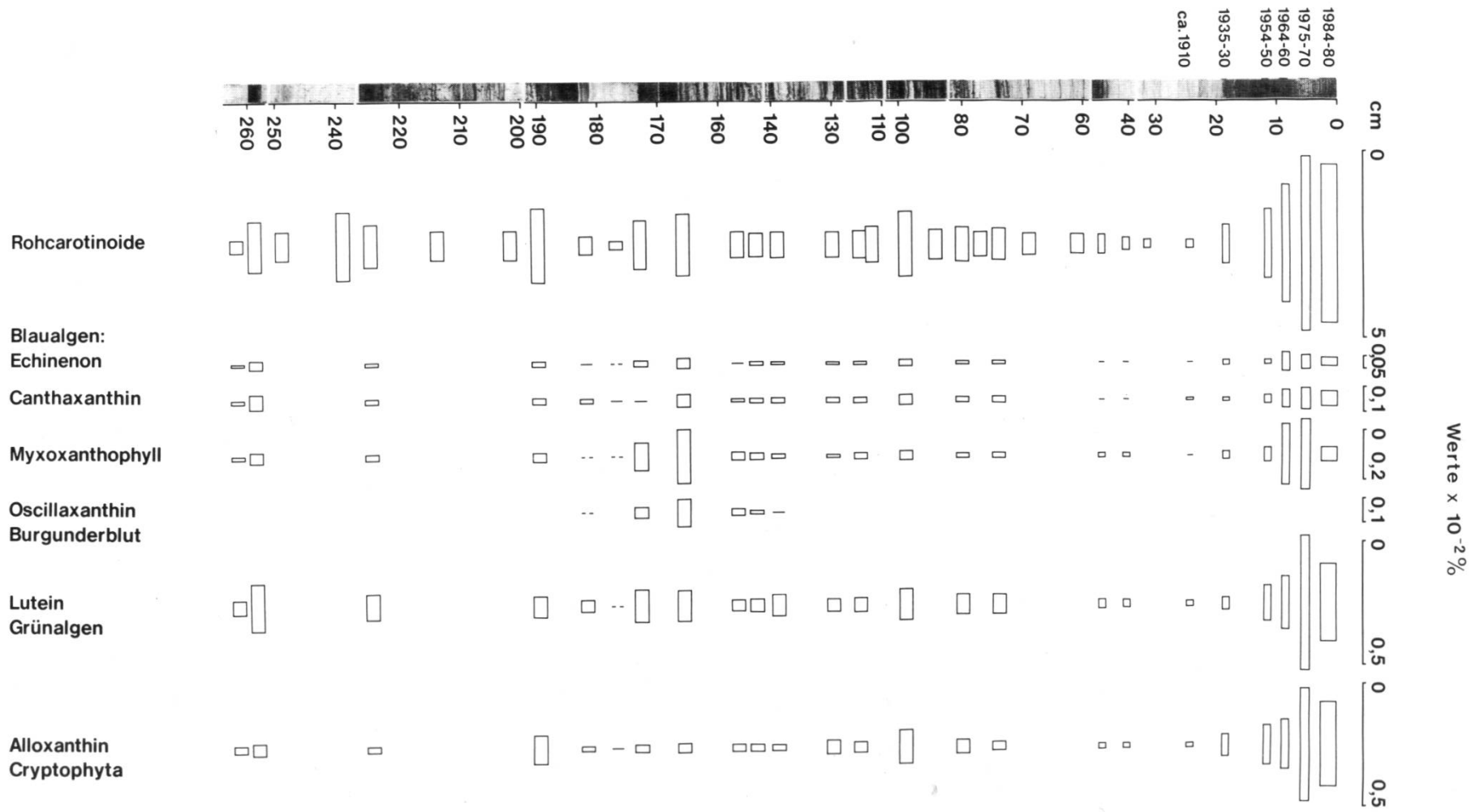


Abb. 21: Pfäffikersee, 35 m tief: Rohcarotinoide und Einzelcarotinoide lassen die Frühe-utrophierung durch die Jahrhunderte hindurch erkennen. Es treten periodisch eutrophe Verhältnisse ein (breite Balken bei den Rohcarotinoiden), von welchen sich der See selbst zu erholen vermag. Besonders überrascht eine frühe, einmalige Entwicklungphase des Burgunderblutes. (Probenahme 30. Oktober 1984).

chen durch massive Partien allochthoner Depots (Rutschungen, Einschwemmungen) mit klar nach oben abnehmenden Korngrößen (Tafel 8).

Nun vermögen diese schwarzen Schichten nur Vermutungen über frühere Ereignisse im See zu wecken, indessen gibt die Carotinoidstratigraphie, Abb. 21, konkrete Auskünfte über die Gründe dieses Sedimentbildes.

Neben dem mehrfach unterbrochenen Bohrkern sind die Meßwerte für Rohcarotoinoide und Einzelcarotinoide dargestellt.

Welche Erkenntnisse treten offenkundig zutage?

Abgeleitet aus dem Gehalt an Roh- und Einzelcarotinoiden erkennen wir, daß der See

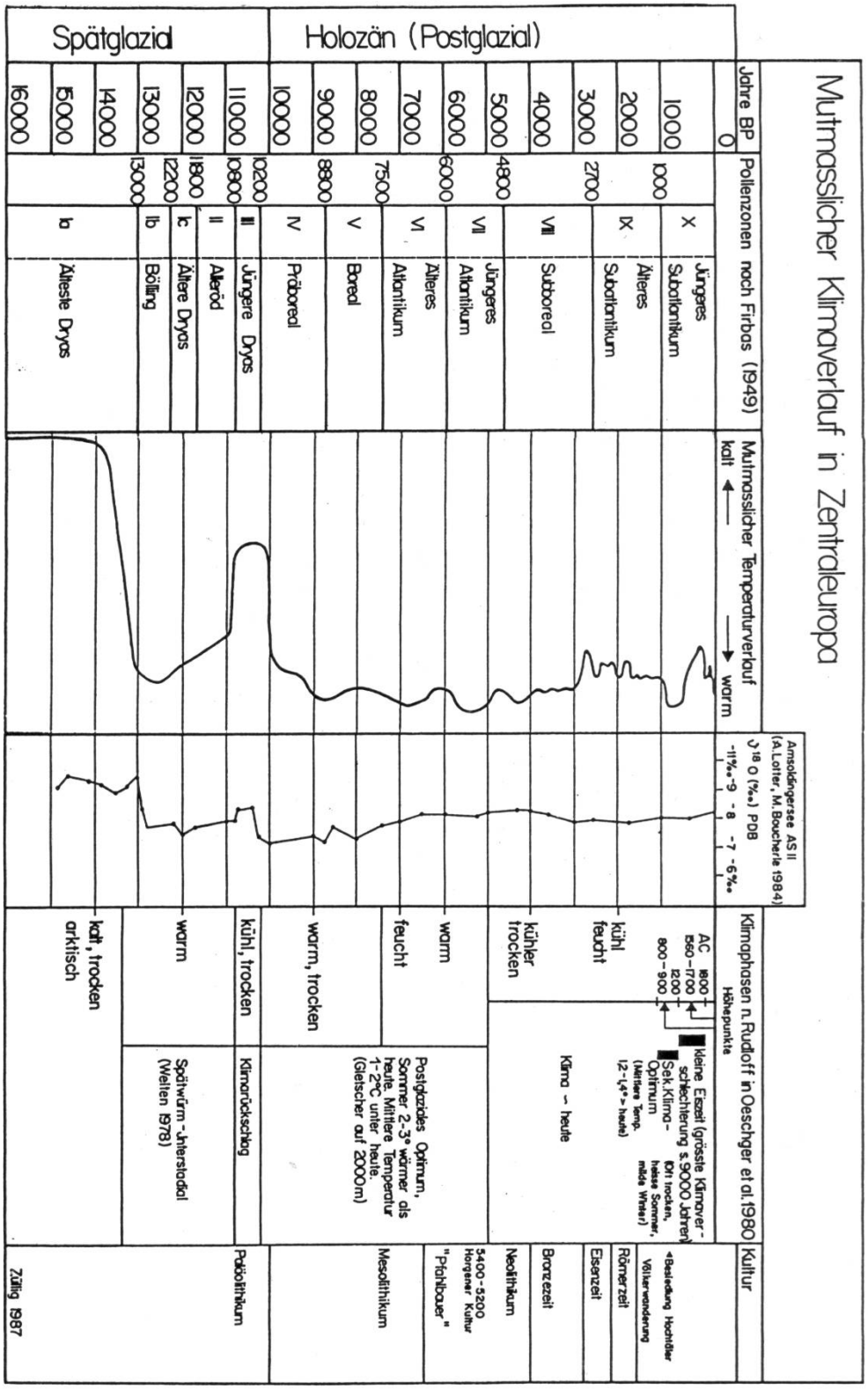
1. periodisch zu vermehrter Planktonproduktion, d. h. zur Eutrophierung vor der derzeitigen zivilisatorischen Einflußnahme neigte und gemessen an Rohcarotinoiden Werte lieferte, wie sie bereits in den 50er Jahren auftraten, als der See bereits einen erschreckenden Zustand der Eutrophie aufwies;
2. sich immer wieder bis zu einem Zustand der Oligotrohpie oder Mesotrophie erholte;
3. ein gemischtes Plankton produzierte;
4. als Besonderheit nach einer Uferrutschung, über vermutlich 200–300 Jahre, Burgunderblut aufwies, das später nicht mehr gesehen wurde, obgleich der See in neuester Zeit künstlich eutrophiert wurde und zur gleichen Zeit das Burgunderblut im benachbarten Zürichsee eine Hochblüte erlebte!

Es handelt sich hier zweifellos um eine Eutrophierung in frühgeschichtlichen Zeiträumen. Eine Datierung der Kernabschnitte konnte bis jetzt im Detail nicht stattfinden. Das untere Ende reicht in die Zeit vor der römischen Besiedlung, ist also über 2000 Jahre alt. Aufgrund einer Zeitrechnung anhand jährlich erkennbaren oder vermuteten Jahresraten fällt die schwache Planktonproduktion von 20 bis etwa 75 cm Sedimenttiefe, entsprechend etwa 670 Jahren, in die „Kleine Eiszeit", die nach unten angrenzenden schwefeleisen- und farbstoffreichen Sedimente ins Sekundäre Postglaziale Klimaoptimum, d. h. in die Zeit der römischen Kolonialisierung mit intensiver Landnutzung, Rodungen und Ackerbau. Dem Heimatbuch der Gemeinde Pfäffikon (1962) zufolge bildete der Päffikersee und Umgebung allgemein ein beliebtes Gebiet für vor- und frühgeschichtliche Siedler seit dem Neolihtikum, dann aber besonders auch zur Römer- und Eisenzeit.

Die geschilderten Vermutungen über Ursachen der Früheutrophierung sind in Beobachtungen über den Einfluß der Siedlertätigkeit aus Nordamerika und Finnland bestätigt worden. O'SULLIVAN (1983) nennt als nachgewiesene Ursachen Nährstoffeintrag durch Waldbrände, die alle 80–100 Jahre eintreten, Flugasche von Holzköhlertätigkeit, Bodenausschwemmungen nach Rodungen und Pflügen von Böden sowie Jauche aus kleinsten Siedlungen.

9. Einfluß umweltbedingter Faktoren auf die Früheutrophierung der Seen

9.1 Klima



Tab. 8: Mutmasslicher Klimaverlauf in Zentraleuropa nach Rudloff (in Öschger et al. 1980). Zuordnung von Pollenzonen und historische Gliederung.

Die wichtigsten klimatischen Veränderungen innerhalb der nach- und postglazialen Entwicklung sind in Tab. 8 im Zusammenhang mit der Pollenzonierung und der historischen Zeitgliederung zusammengestellt.

Ein Gang durch einzelne Zeitabschnitte soll die markantesten klimatischen Ereignisse erläutern:

Innerhalb des Spätglazials erfolgte eine allgemeine deutliche Erwärmung mit einer kurzen Warmphase um 11 000 Jahre BP und ein Rückfall zwischen 11 000–10 800 in fast eiszeitliche Verhältnisse.

Mit Beginn des Holozäns (Postglazial), 10 000 Jahre vor heute, setzte eine Erwärmung ein mit einem postglazialen Optimum nach 7500. Die Sommer waren 2–3 Grad wärmer, die mittlere Temperatur lag 1–2 °C unter heute.

Um 4500–4000 trat eine nennenswerte Abkühlung ein, das mitteleuropäische Klima war ähnlich heute, um 2000 vor heute war es feucht und kühl.

Zwischen den Jahren 800–1200 nach Chr. trat ein sekundäres Klimaoptimum auf. Der Weinbau wurde 4–5 Grad nördlicher gezogen. Völker drangen in die Hochtäler ein. Der Niederschlag lag 10% unter heute.

Darauf folgte die sogenannte „Kleine Eiszeit" zwischen 1200–1850 mit Höhepunkt zwischen 1560 und 1700. Es war die nachhaltigste Klimaverschlechterung seit 9000 Jahren.

Auswirkungen des Klimas

Das Klima wirkt sich indirekt auf die Seen aus, z. B.:
a) durch Veränderung des hydrologischen Regimes,
b) durch Beeinflussung der Geodynamik im weitesten Sinne, z. B. der Zufuhr allochthonen Materials, durch Bodenerosion und Wechsel in der Vegetation, Verfestigung der Vegetationsdecke, Schutz vor Erosion usw.,
c) durch Temperaturveränderungen bzw. Veränderung des Wärmeinhalts der Seen.

Ausdruck historisch klimatischer, bzw. hydrologischer Veränderungen sind bedeutende Wasserspiegelschwankungen im Holozän, z. B. am Zürichsee (Funde von kulturellen Bauten und Gegenständen unter Wasser) KELLER, in MARTIN-KILCHER (1979) am Lobsigensee (AMMANN, 1985), Nussbaumerseen, Kt. Thurgau (RÖSCH, 1983), hinzuweisen.

9.2 Nährstoffe, Temperatur

Wie wirken sich Nährstoffe aus?

Der zweite aus der Umwelt einwirkende Faktor sind die Nährstoffe, besonders das Bioelement Phosphor. Dieses ist in der Natur diffus verteilt, in der belebten und sich abbauenden Vegetation, in Böden, in der Luft und besonders lokalisiert am Seegrunde meso- und eutropher Gewässer.

Die Bedeutung des Phosphors für den Zustand eines Sees wurde in Abschnitt 3 dargestellt.

Das Ausmaß der Temperaturbeeinflussung auf die aus diffusen, natürlichen Quellen stammenden Nährstoffe, insbesondere des Phosphors, ist z. B. aus den Kulturversuchen von U. Uehlinger (1980) am Beispiel der Blaualge Aphanizomenon flos aquae erkennbar. Die Zunahme der Wachstumsrate in Abhängigkeit von T innerhalb gewisser Temperaturgrenzen ist z. B. im Bereich von T = 10 bis 20 Grad C weit höher als die Verdoppelung, wie es das Gesetz von Arrhenius voraussagt. Zweifellos musste es in Klimaphasen erhöhter mittlerer Temperatur heiße Sommer und milde Winter geben, welche zeitweise zu extrem hohen Wassertemperaturen, zur Zunahme des Wärmeinhaltes der Seen und der Wachstumsraten führten. Nur so können wir es verstehen, daß in warmen Klimaphasen hohe Mengen an biogen und wohl auch thermisch ausgefälltem Kalk selbst in Sedimenten beobachtet werden kann, die vor Tausenden von Jahren gebildet worden sind.

10. Die praktische Bedeutung der trophischen Entwicklungsgeschichte für den Gewässerschutz

Die Erkenntnis, daß gewisse Seen, ja selbst der relativ tiefe Zürichsee, deutliche vor- und frühgeschichtliche Eutrophierungsphänomene aufweisen, läßt die Vermutung zu, daß noch weitere Schweizer Seen in ihrer nacheiszeitlichen Entwicklung unter dem Einfluß von Klima und Nährstoffeintrag aus der Natur, ohne und durch menschliche Urbanisierung, Früheutrophierungsphasen durchmachten, welche durch zukünftige Bohrungen noch abgeklärt werden sollten. Diese zweifellos unerwarteten Ergebnisse dürfen nicht so ausgelegt werden, daß auch die heutige Seeneutrophierung etwas Naturgegebenes sei und akzeptiert werden müsse.

Vielmehr zeigt die Früheutrophierung die hohe Empfindlichkeit eines Sees auf Nährstoffeintrag, aber auch die Tatsache, daß der See sehr oft von Natur aus nahe an der Schwelle zur Eutrophie steht und kaum mehr zusätzlich durch Nährstoffe aus zivilisatorischer Tätigkeit belastet werden darf.

IMBODEN (1987) weist in seiner Publikation „Restaurierung von Seen, eine multidisziplinäre, ökologische Aufgabe“ bereits auf das Phänomen der natürlichen Anaerobie hin und wirft im Zusammenhang mit dem anzustrebenden Qualitätsziel der Gewässer die **Frage** nach dem **Referenzstand** auf. Welcher Zustand soll angestrebt werden, wenn ein Gewässer bereits unter natürlichen Bedingungen eutrophe oder mesotrophe Phasen durchmachte?

Planer und Behörden werden sich mit der Frage auseinandersetzen müssen, ob mit einer höchst effizienten Abwasserreinigung ein anzustrebendes Qualitätsziel zu erreichen ist oder ob, wie bereits an verschiedenen Seen geschehen, „künstliche Lungen“, d. h. Verfahren der künstlichen Belüftung, allenfalls verbunden mit Tiefenwasserableitung, eingesetzt werden müssen.

Die hier vorgestellte neue Methode zur Erkundung der trophischen Entwicklung aufgrund von stratigraphischen Carotinoiduntersuchungen zeigt aber auch einen neuen Weg auf, die **Wirkung von Sanierungsmaßnahmen** in den allerneuesten Ablagerungen **erkennen** zu können.

11. Seenrestauration im Spiegel der Sedimente

11.1 Beispiel Wilersee

Dieses in der Nähe von Menzingen, Kt. Zug, auf 725 m ü. M. gelegene Kleingewässer, mit einer Oberfläche von 3,2 ha und einer Tiefe von 20,5 m bot Gelegenheit, die Auswirkungen einer Seenbelüftung nach dem System LOCHER in der Sedimentstratigraphie der Carotinoide zu studieren.
Der See besitzt keinen eigentlichen Zufluß, er wird durch Niederschläge, Straßenkanalisationen und Abwasser einer nahegelegenen Sennerei gespeist.

1947 erfolgte eine planktologische Erkundung durch Prof. THOMAS, 1961–66 untersuchte der Zuger Kantonschemiker Dr. ESCHMANN dieses Gewässer chemisch. Er veranlaßte auch eine Tiefenwasserableitung und ein Abstellen des Sennereiabwassers. Wegen der geringen Zuflüsse konnte nur sporadisch Tiefenwasser abgeleitet werden. 1966 stellte ESCHMANN als Erfolg dieser Maßnahmen die Sauerstoffgrenze erst in 18 m Tiefe fest, während sie 1961 noch bei 3 m lag. Der Phosphatgehalt sank von 5 mg/l auf den Spurenbereich ab. Der Sauerstoff drang aber kaum bis zum Seeboden vor.
Vor ca. 10 Jahren wurden in diesem Gewässer eine Belüftungsanlage der Fa. LOCHER & CIE. AG, Bauunternehmung Zürich, installiert. In Verbindung mit der Tiefenentnahme wird das Wasser im Rohrsystem mittels eines Injektorprinzipes mit Luft angereichert und in einstellbarer Seetiefe ausströmen gelassen.

Eine Untersuchung von Juli bis November 1981 zeigte die sukzessive Anreicherung des Sauerstoffes am Seegrunde gegen den Winter hin und ein fast vollständiges Verschwinden des Phosphors im November.

Im Jahre 1985 wurde ein Bohrkern an der tiefsten Stelle entnommen und diesen in stratigraphischer Folge qualitativ auf Rohcarotinoide, Oscillaxanthin und Okenon untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 22 ersichtlich.

Links der Meßwerte ist der Bohrkern dargestellt. Die Basis ist braun gefärbt und entspricht vermutlich der Zeit vor der Eutrophierung. Die Werte an Rohcarotinoiden liegen im Bereich des oligotrophen bis mesotrophen Gewässertyps. Oscillaxanthin und Okenon sind in geringen Mengen vorhanden. Bei Annahme von 5 mm jährlichem Sedimentabsatz, es dürfte eher weniger sein, reicht die Basis in die 20er Jahre.

Im Laufe der Jahre erfolgte eine sukzessive Zunahme der Rohcarotinoide auf einen neuen, höheren Wert, ebenso Oscillaxanthin und Okenon. Die Ablagerungen wurden stark schwefeleisenhaltig.

Später, vermutlich als Folge der intermittierenden Tiefenwasserableitung nahmen die Rohcarotinoide nicht mehr zu, die Werte an Oscillaxanthin und Okenon reduzierten sich, hingegen blieb die Schwefeleisenbildung bestehen.

In der Phase der Seenbelüftung gab es vorübergehend eine Zunahme der Gesamtcarotinoide, dann eine Abnahme. Sodann fiel das Oscillaxanthin auf ein Minimum zurück. Besonders auffallend ist das Verschwinden von Okenon. Daraus müßte geschlossen werden, daß der Sauerstoff nun vermutlich jahrein/jahraus bis in die tiefste Stelle vordringt. Die obersten 6 cm Sediment erscheinen wieder braun wie an der Basis. Dies dürfte etwa 8–10 Jahren entsprechen. Dadurch haben sich nach unserer Auffassung markante Zeichen einer Seerestaurierung eingestellt.

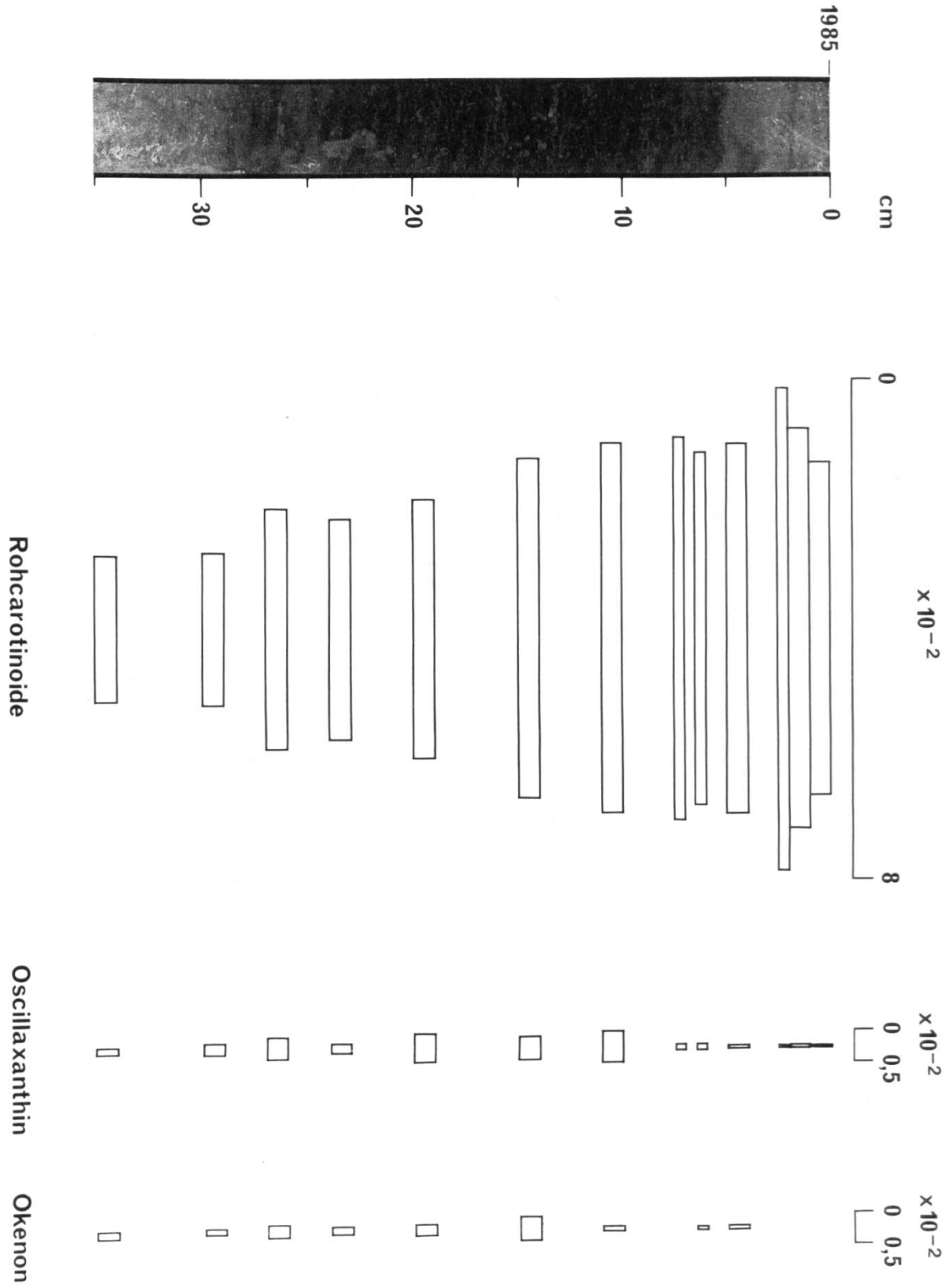


Abb. 22: Wilersee, 20 m tief: Verlauf der Rohcarotinoide sowie des Oscillaxanthins und Okenons in rezentem Sedimentmaterial des künstlich belüfteten Sees. Entnahme des Bohrkerns 23.4.1985.

11.2 Beispiel Bodensee

Im Abschnitt 6.2 wurde die ungünstige trophische Entwicklung des Bodensees in diesem Jahrhundert, wie sie sich sowohl in Ergebnissen „klassischer" limnologischer als auch in sedimentstratigraphischer Untersuchungen widerspiegelt, eingehend dargelegt.

In den letzten 25 Jahren hat die „Internationale Gewässerschutzkommission für den Bodensee" im Sinne eines Promotors, Planers und als Koordinator für einheitliche Reinhaltegrundsätze, die Länder im Einzugsgebiet aufgefordert, bis Ende 1985 mehr als 90% der Abwässer in Reinigungsanlagen zu behandeln.

Die inzwischen durchgeführten Massnahmen haben zu einem erkennbaren Rückgang der Phosphorkonzentration und der erzeugten Biomasse geführt, wie dies von BÜRGI et al., 1988, im EAWAG – Bericht Nr. 24 dargelegt worden ist.

Von der Überlegung ausgehend, dass eine solche Rückbildung der Eutrophierung auch im Sediment zu erkennen sein müsse, wurde im Juni 1988 nochmals ein Bohrkern in 208 m Seetiefe, Örtlichkeit wie in 6.2 beschrieben, entnommen und bezüglich des Verlaufes der Rohcarotinoide untersucht.

Die Ergebnisse sind in Abb. 23 neben einer photographischen Aufnahme eines aufgeschnittenen Bohrkernes dargestellt.

Im Bohrkern, welcher sogar die erste Sedimentrate von 1988 enthält, ist die Fortsetzung der Jahresschichtung wie sie in 6.2 erwähnt wurde, feststellbar. Zum Sediment 1987 fehlt jedoch die schwarze Schwefeleisenschicht.

Die neben dem Bohrkern dargestellten stratigraphischen Ergebnisse der Rohcarotinoide zeigen nochmals den Anstieg der Biomasseproduktion, welcher in den Jahren 1976, 1977, 1978 einen Maximalwert erreicht und in den darauffolgenden Jahren einen deutlichen Rückgang zeigt. Dieser Trend wird im Jahre 1987 durch eine neue Zunahme des Wertes gestoppt.

Dieses Phänomen kann durch hydrologische und klimatische Faktoren verursacht worden sein. Solche Schwankungen sind nach ZAHNER (1980) zu erwarten. Bemerkenswert ist allerdings auch die Tatsache, dass im rezenten Bodenseesediment in verschiedenen Fällen die genaue Bestimmung der jährlichen Sedimentrate mit Unsicherheiten behaftet ist.

Erfreulicherweise können diese neuesten Sedimentergebnisse mit solchen von Biomassermittlungen aus *Planktonuntersuchungen* verglichen werden (BÜRGI et al. 1988). Die Mittelwerte der entsprechenden Jahre sind neben den Ergebnissen der Rohcarotinoide dargestellt.

Tendenzmässig besteht recht gute Übereinstimmung. Deutlich zu erkennen ist aber auch, dass der rückläufige Trend noch nicht zu jenen Werten führte, die man sich für einen oligotrophen See wünschen müsste und dass der Natur selbst entweder mehr Zeit zur Reoligotrophierung gelassen werden muss oder weitere Massnahmen zur Erhöhung der Reinigungsleistung zu ergreifen sind.

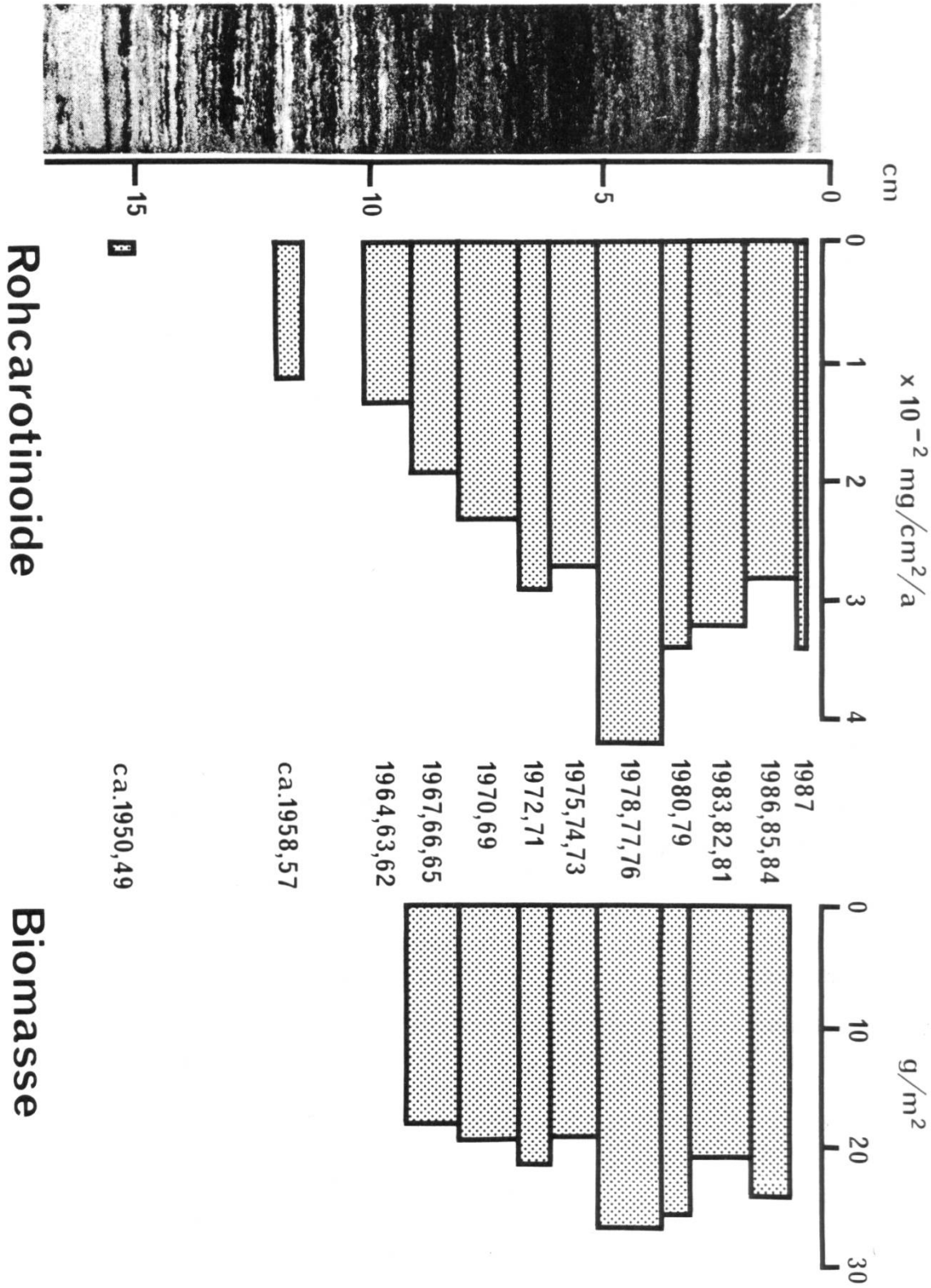


Abb. 23: Die neueste Entwicklung des Bodensees im Spiegel der Sedimente eines Bohrkerns, entnommen 16. Juni 1988, 208 m tief, Linie Arbon-Eriskirch, ca. Seemitte. Der Verlauf der Werte an Rohcarotinoiden (linke Kolonne) dokumentiert die Entwicklung der Planktonmengen in den letzten Jahren im Vergleich zu früheren Jahrzehnten.
Im Vergleich dazu sind in der rechten Kolonne Werte der Planktonmengen aus Messungen in der Freiwasserzone dargestellt.

12. Zusammenfassung

Die meisten Seen sind im Zuge der zivilisatorischen Entwicklung durch die Bioelemente Phosphor und Stickstoff gedüngt worden. Zeugen hierüber waren intensive Planktonentfaltungen und in deren Folge weitere charakteristische Eutrophierungsphänomene, z. B. auch die Bildung schwarz-weiß gefärbter Repetitionsfolgen, sogenannter anoxischer Warven, als jüngste Seeablagerungen. Ein Teil der alljährlich produzierten Plankton-Biomasse gelangt auf den Seegrund. Zahlreiche Befunde sprechen dafür, daß die in der Biomasse enthaltenen Carotine und Carotinoide im Sediment konserviert bleiben. Sie sind mit Azeton/Alkohol selbst aus Sedimenten des Spätglazials extrahierbar. Menge und Zusammensetzung dieser Farbstoffe geben Aufschluß über das Ausmaß der Planktonentfaltung und der am Plankton beteiligten Algen. In untiefen Seen findet man zusätzlich Carotinoide von Purpurbakterien, welche am Schwefelkreislauf, d. h. an der Oxydation von Schwefelwasserstoff und Schwefel beteiligt sind. Sie sind Indikatoren für dauernd oder zeitweise fehlenden Sauerstoff in tiefen Wasserschichten oder am Seegrunde.

Mittels einer stratigraphischen Pigmentanalyse an Bohrkernen kann die nährstoff- und temperaturbedingte Entfaltung des Planktons, als Maß für die trophische Entwicklung eines Sees, bis zur Geburt der Seen vor 14'000—15'000 Jahren zurückverfolgt werden.

Bohrkerne aus verschiedenen Seen lassen erkennen, daß auch unter natürlichen Bedingungen, insbesondere in klimatisch „besseren" Zeiten und durch Nährstoffinput aus der Natur, teils im Zusammenhang mit vor- und frühgeschichtlicher Siedlertätigkeit, Phasen von Früheutrophierung auftraten. Dies läßt die hohe Labilität gewisser Seen bezüglich Input von Nährstoffen erkennen und die Frage aufwerfen, welcher Zustand eines Sees als „natürlich" zu bezeichnen sei und welche Sanierungsstrategien angewendet werden sollen.

13. Literaturverzeichnis

AMBÜHL, H. und FLORIN, J. (1978): Schlußbericht über die interkantonale limnologische Untersuchung des Walensees 1967–1976; – EAWAG-Auftrag 23–3835: 1–103.

AMMANN, B. (1985): Lobsigensee. Late glacial and Holocene Environments of a lake on the Central Swiss Plateau, Introduction and Palynology; – In G. Lang (ed.), Swiss lake and mire environments during the last 15 000 years. Diss. Bot. **87**: 127–134. J. Cramer, Vaduz.

BÜRGI, H. R., AMBÜHL, H., BÜHRER, H. und SZABO, E. (1988): Mitt. EAWAG. **24**: 4–5.

DAVIES, B. H. (1976): Carotenoids; – In Goodwin T. W. Chemistry and biochemistry of Plant Pigments, **2**: 38–165, Ac. Press 1976.

DELDON, C., HANSELMANN, K., PEDUZZI, R. und ZÜLLIG, H. (1985): Phototrophic bacteria in the redox transition zone of Lago Cadagno, a meromictic, alpine lake; – Experientia **41**. Birkhäuser Verlag, CH-4010 Basel.

DEL DON, C. (1986): L'azione degli zolfobatteri fotosintetici nella zona di transizione ossidoriduzione del lago meromittico di Cadagno; – Diplomarbeit Universität Zürich, Institut für Pflanzenbiologie.

DOMINIK, H., MANGINI, A. und MÜLLER, G. (1981): Determination of recent deposition rates in lake Constance with radioisotopic methods; – Sedimentology **28**: 653–677.

DÜGGELI, M. (1924): Hydrobiol. Untersuchungen im Pioragebiet; – Schweiz. Z. Hydrol. **2**: 65–205.

FAHRNI, H. P.: Verbandsbericht VSA, Nr. 253, Zürich.

FREY, D. G. (1967): Evidence for eutrophication from remains of organisms in sediments, S. 594–613; – In: Rohlich, G. A. (Chrm.). Nat. Acad. Sci., Washington.

GOODWIN, T. W. (1976): Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments, Bd. **1** und **2**, 2. Aufl.; – Academic Press London, New York, San Francisco.

HAGER, A. (1978): Die quantitative Bestimmung von Chloroplastenpigmenten im picomol-Bereich mit Hilfe einer isochromatischen HPLC-Methode; – Z. Naturforsch. **330**: 836–840.

HAGER, A. und STRANSKY, H. (1970): Das Carotinoidmuster und die Verbreitung des lichtinduzierten Xanthophyllcyclus in verschiedenen Algenklassen; – II. Xanthophyceae. Arch. Mikrobiol. **71**: 154–190.

HAGER, A. und MEYER-BERTENRATH, T. (1967): Die Identifizierung der an Dünnschichten getrennten Carotinoide grüner Blätter und Algen; – Planta (Berl.) **76**: 149–168.

HANSELMANN, K. (1985): Lago Cadagno, ein „Reagensglas" für Umweltforschung in der Natur; – Neue Zürcher Zeitung **121**: 83.

IMBODEN, D. (1987): Restaurierung von Seen, eine multidisziplinäre, ökologische Aufgabe; – Zeitschr. Gas, Wasser, Abwasser, **67**, 7 Zürich.

ISLER, P. (1971): Carotenoids; – Birkhäuser-Verlag, Basel.

JAAG, O. (1949): Die neuere Entwicklung und der heutige Zustand der Schweizer Seen; – Verh. int. Verein. Limnol. **10**: 192–209.

KARRER, P. und JUCKER, E. (1948): Carotinoide; – Birkhäuser-Verlag, Basel.

KULLENBERG, B. (1947): The piston core sampler; – Svenska Hydrog.-biol. Komm. Skr. **1** (2): 1–46.

LIAAN-JENSEN, S. und ANDREWS, A. G. (1972): Microbial Carotenoids; – A. Rev. Microbiol. **26**: 229–231.

LOTTER, A. (1987): Palynologische Untersuchungen des Profils Soppensee SO; – 86–14, im Auftrage des Kant. Amtes für Umweltschutz, Luzern.

MARTIN-KILCHER, ST. (1979): Ferdinand Keller und die Entdeckung der Pfahlbauten; – Archäologie der Schweiz 2.

OESCHGER, H., MESSERLI B. et al., 1980: Das Klima. Analysen und Modelle. Geschichte und Zukunft. Berlin

O'SULLIVAN, P. E. (1983): Annually-laminated sediments and the study of Quaternary environmental changes – a Review; – Quaternary Science Reviews. **1**: 245–313.

PFENNIG, N. (1978): General physiology and ecology of photosynthetic bacteria; – In: Clayton, R. K., und Sistrom, W. R., (Ed.): The photosynthetic bacteria, S. 3–18. Plenum Press, New York.

PFENNIG, N. und TRÜPER, H. G. (1977): The Rhodospirillales; – In: Laskin, A. I. and Lechevalier, H. A.: CRC Handbook of microbiology, Vol. **1**, Bacteria, S. 119–139. CRC Press, Cleveland, Ohio.

RÖSCH, M. (1983): Geschichte der Nussbaumerseen; – Mitt. der Thurgauischen Naturf. Gesellsch. **45**: 4–110.

SCHANZ, F. und THOMAS, E. A. (1980): Die Durchsichtigkeit des Zürichseewassers von 1897 bis 1980; – Vjschr. naturf. Ges. Zürich **125** (3): 239–248.

SCHMIDT, K., PFENNIG, N. und LIAAEN-JENSEN, S. (1963): Carotenoids of Thiorhodaceae; – Arch. Mikrobiol. **46**: 138, 132–146.

STURM, M.: Persönliche Mitteilung.

SWAIN, E. B. (1985): Measurement and interpretation of sedimentary pigments; – Freshwater Biology **15**: 53–75.

SZYGAN, F. CHR. (1968): Sekundär-Carotinoide in Grünalgen; – Arch. Mikrobiol. **62**: 209–236.

THOMAS, E. A. (1956/57): Der Zürichsee, sein Wasser und sein Boden; – Jahrbuch vom Zürichsee **17**: 173–208. Th. Gut, Stäfa-Zürich.

UEHLINGER, U. (1980): Untersuchungen zur Autoekologie der Planktischen Blaualge Aphanizomenon flos-aquae; – Diss. ETH N. 6723.

WATTS, D. C., MAXWELL, J. R. und KJOSEN, H. (1975): The potential of carotenoids as environmental indicators; – Adv. org. Geochem. Proc. 7th int. Meeting org. Geochem., Madrid, S. 391–413. Pergamom, London.

ZAHNER, R. (1980): Referat an der Generalversammlung der Freunde des Instituts für Seenforschung und Fischereiwesen, Langenargen, nicht publ..

ZIMMERMANN, U. (1984): Phosphorkonzentration und Phytoplanktonbiomasse am Beispiel des Seensystems Walensee–Zürichsee der Jahre 1974–1984; – Jahresbericht AWBR 1984, **16**: 121–141.

ZÜLLIG, H. (1956): Sedimente als Ausdruck des Zustandes eines Gewässers; – Schweiz. Z. Hydrol. **18**: 5–143.

– (1969): Ein Klein-Rammkolbenlot zur Gewinnung ungestörter Sedimentprofile; – Schweiz. Z. Hydrol. **31**, 1.

– (1981): On the use of carotenoid statigraphy in lake sediments for detecting past developments of phytoplankton; Limnol. Oceanogr., **26** (5), 970–976.

– (1982a): Untersuchungen über die Stratigraphie von Carotinoiden im geschichteten Sediment von 10 Schweizer Seen zur Erkundung früherer Plankton-Entfaltungen; – Schweiz. Z. Hydrol. **44**: 1–98.

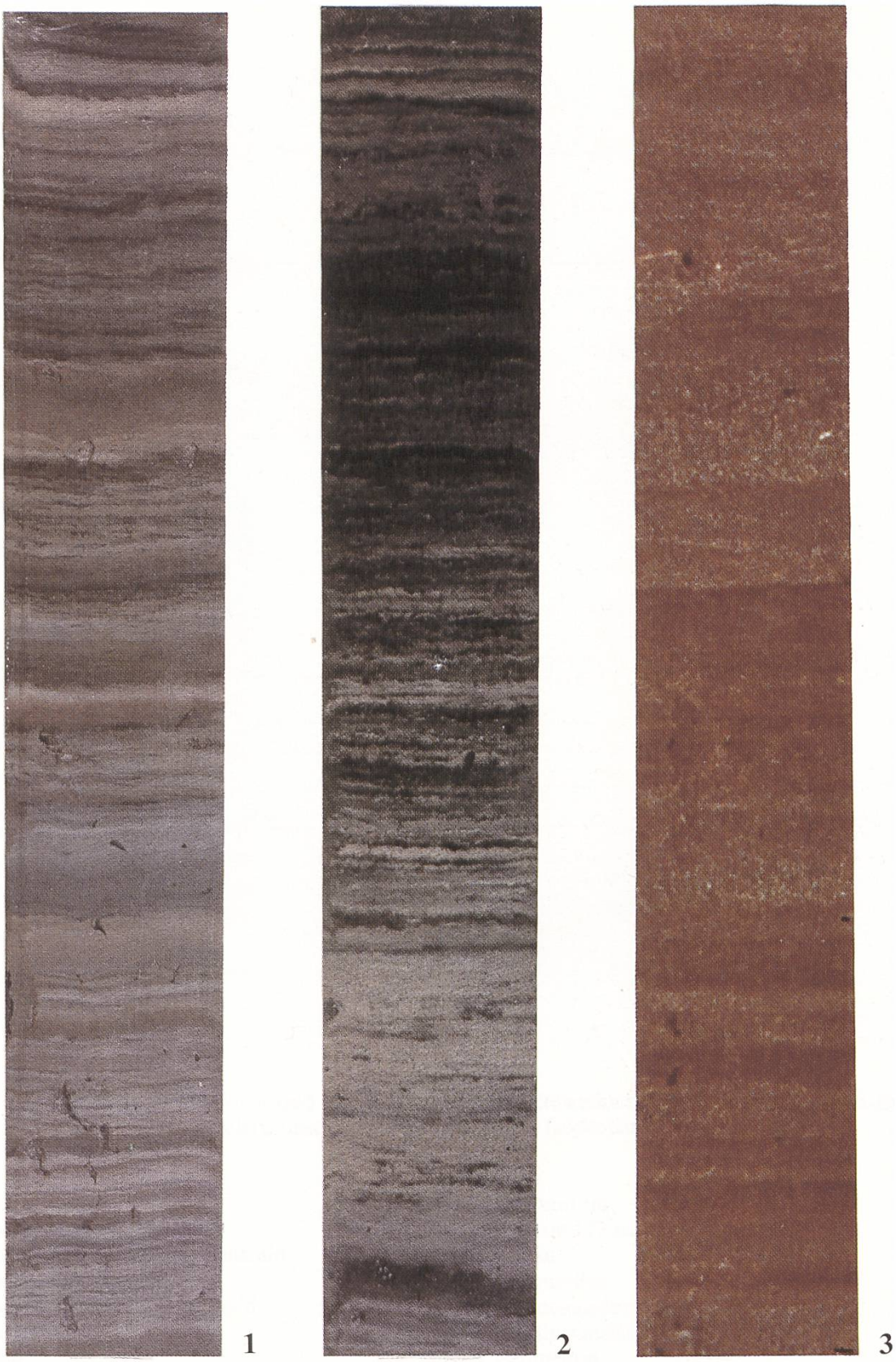
– (1982b): Die Entwicklung von St. Moritz zum Weltkurort im Spiegel der Sedimente des St.-Moritzer-Sees; – Zeitschr. „Wasser, Energie, Luft". **74**: 7/8. Baden/Switzerland.

– (1985a): Pigmente phototropher Bakterien in Seesedimenten und ihre Bedeutung für die Seenforschung; – Schweiz. Z. Hydrol. **47/2**: 87–126.

– (1985b): Carotenoids from plankton and phototrophic bacteria in sediments as indicators of trophic changes: evidence from the Lateglacial and the early Holocene of Lobsigensee; – In G. Lang (ed.), Swiss lake and mire environments during the last 15 000 years. Diss. Bot. **87**: 127–134. J. Cramer, Vaduz.

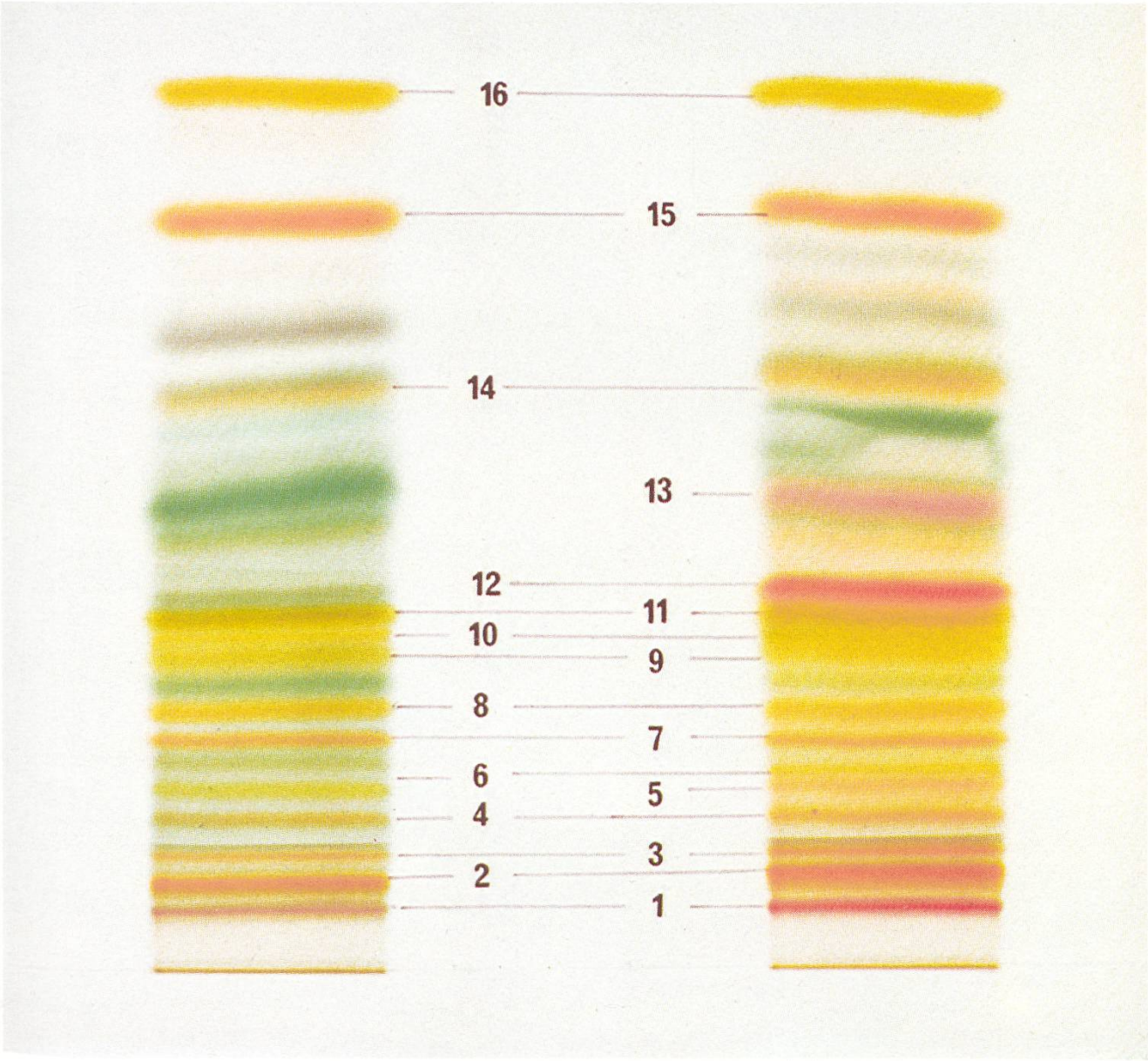
– (1986): Carotenoids from plankton and phototrophic bacteria in sediments as indicators of trophic changes in lake Lobsigen during the last 14'000 years; – Hydrobiologia **143**: 315–319.

– (1988): Waren unsere Seen früher wirklich „rein"? Anzeichen von Früheutrophierung gewisser Seen im Spiegel jahrtausendealter Seeablagerungen. – Zeitschr. Gas, Wasser, Abwasser **1**, 17–32. Zürich.



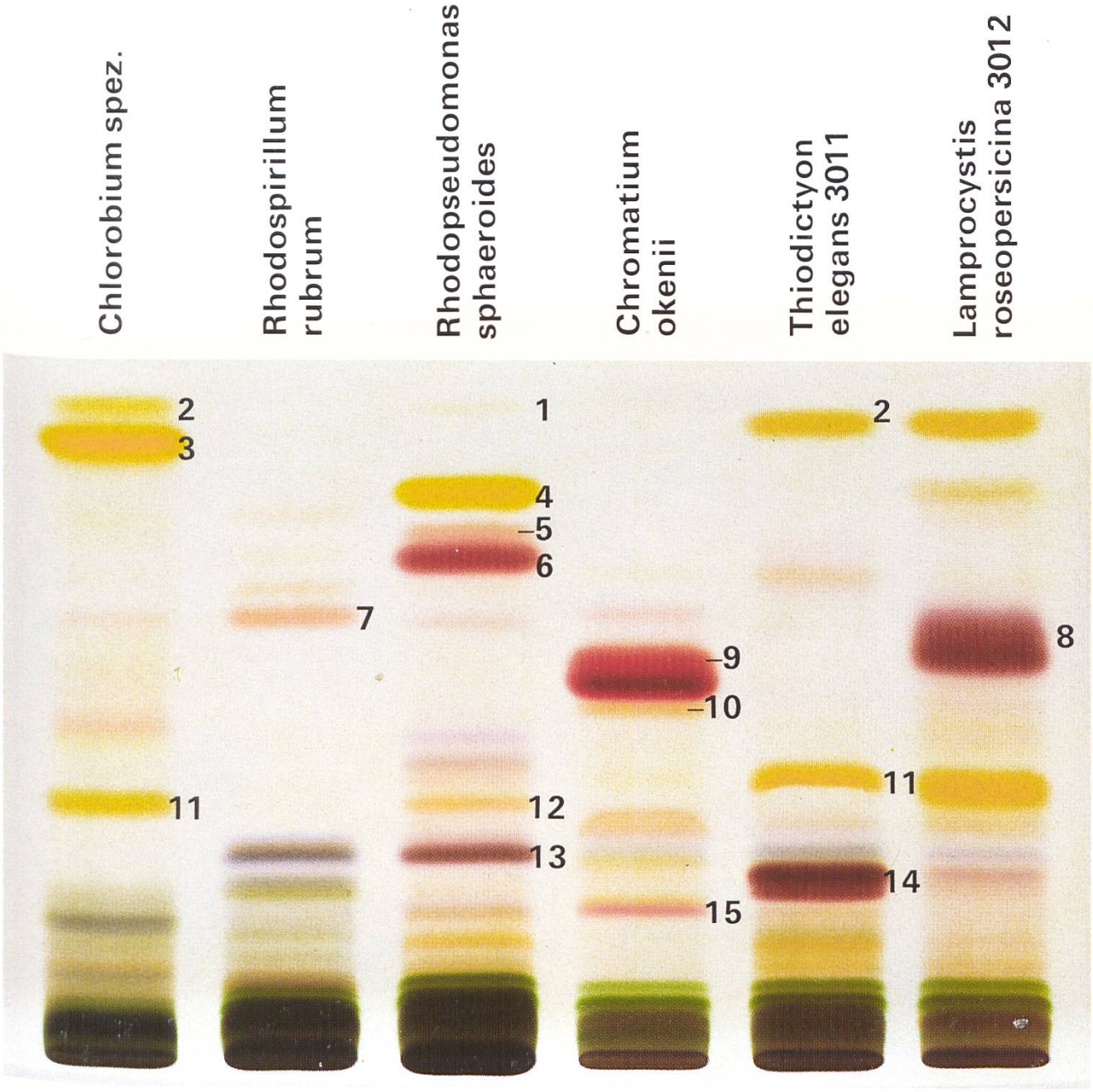
Tafel 1: Bohrkerne rezenter Sedimente

1 Walensee:	Sediment farblich geprägt durch Gesteins-«Mehl» von Verrucano
2 Bodensee:	Jahresschichtenbildung sowie blaugraue und gelbe Laminierung
3 Lago di Cadagno:	Ausschnitt aus Kernabschnitt mit Biomasseplatten von Schwefelbakterien



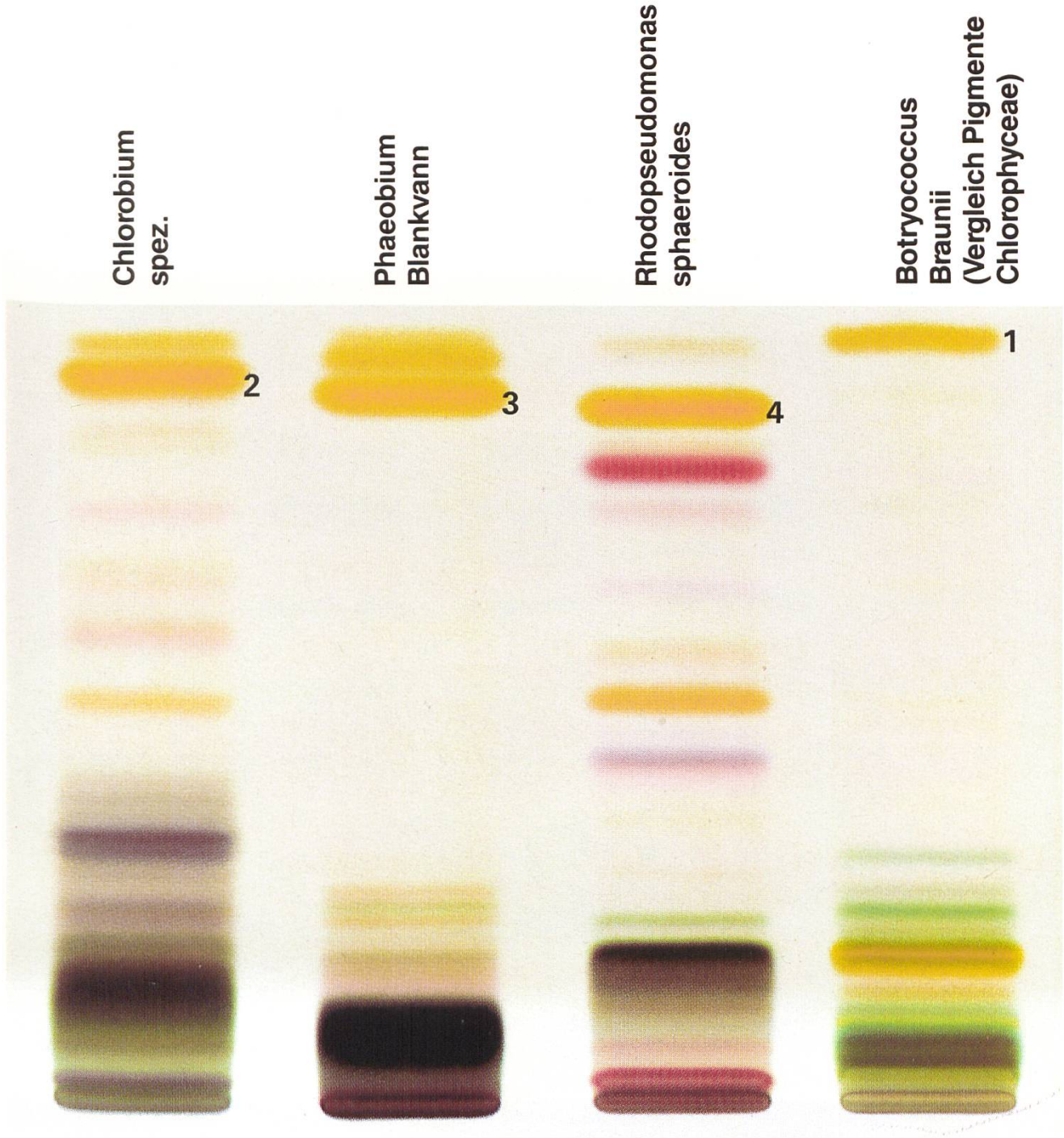
Tafel 2: Carotinoide in Plankton und Sediment, Vergleich Entwicklungshöhen bei Vierschritt-Entwicklung mit Entwicklergemischen Hexan / Azeton / Isopropanol / Aethanol.

1 Oscillaxanthin
2 Myxoxanthophyll
3 Myxol-2'-O-Methyl-Methylpentosid
4 Fucoxanthin-Abbau 2
5 4-Keto-Myxol-2'-Methylpentosid
6 Neoxanthin
7 Peridinin
8 Fucoxanthin
9 Alloxanthin
10 Zea- und Diadinoxanthin
11 Lutein
12 Astaxanthin
13 Rhodoxanthin
14 Canthaxanthin
15 Echinenon
16 Carotine



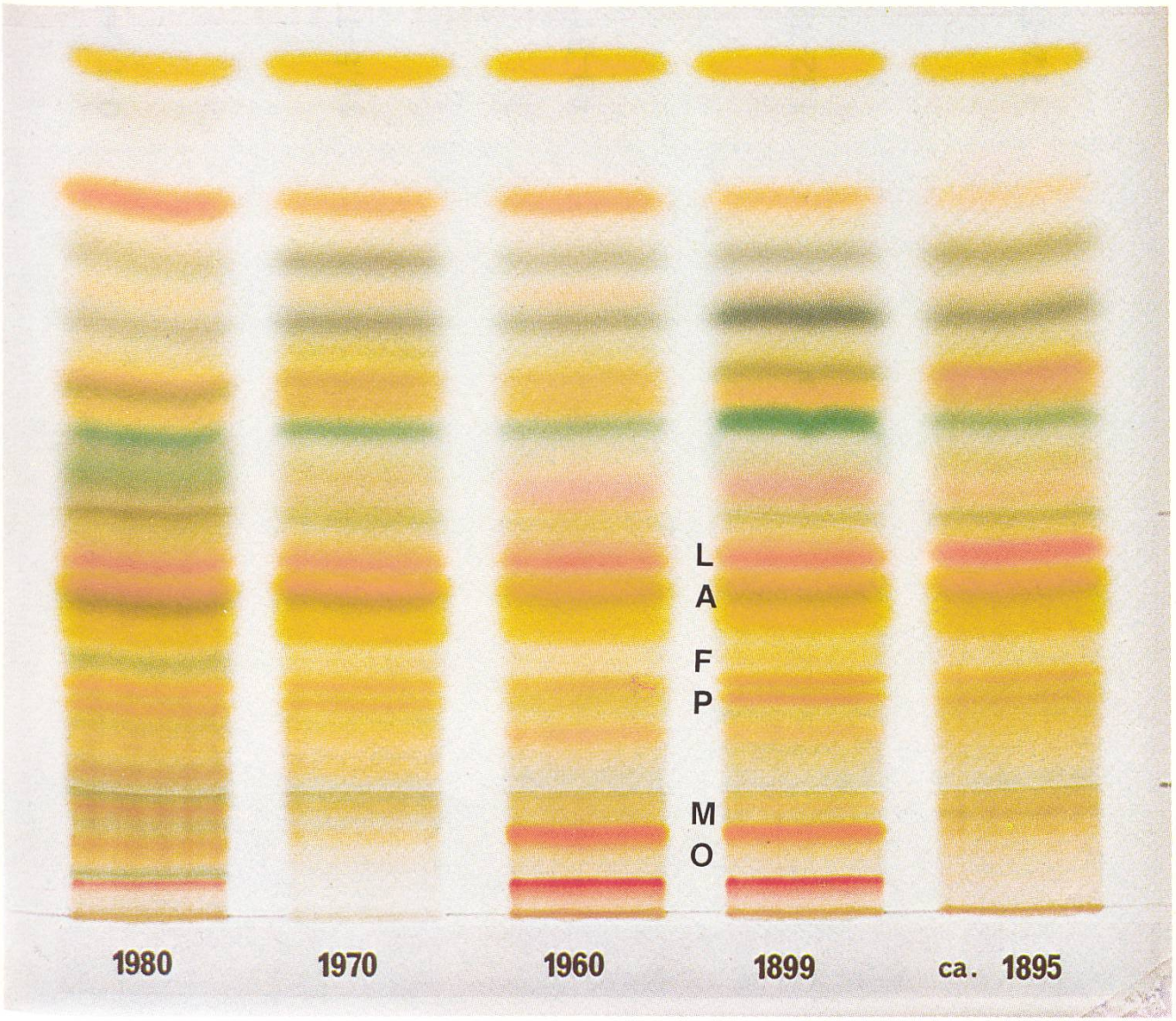
Tafel 3: Chromatogramme aus Extrakten häufiger Purpurbakterien. Vergleich der Entwicklungshöhen verschiedener Pigmente bei einer Zweischritt-Entwicklung mittelst Siedegrenzenbenzin/Azeton 80:20.

1 = Neurosporin, 2 = Lycopin, 3 = Chlorobactin, 4 = Spheroidin, 5 = Anhydrorhodovibrin, 6 = Spheroidenon, 7 = Spirilloxanthin, 8 = Lycopenal, 9 = Okenon, 10 = Lycopenol, 11 = Rhodopin, 12 = OH-Spheroidin, 13 = OH-Speroidenon, 14 = Rhodopinal (=Warmingone), 15 = Rhodovibrin.



Tafel 4: Vergleich Entwicklungshöhen ausgewählter, gelber unpolarer Pigmente phototropher Bakterien im Verhältnis zu β-Carotin.
Entwicklung: Siedegrenzenbenzin-Azeton 80:20.

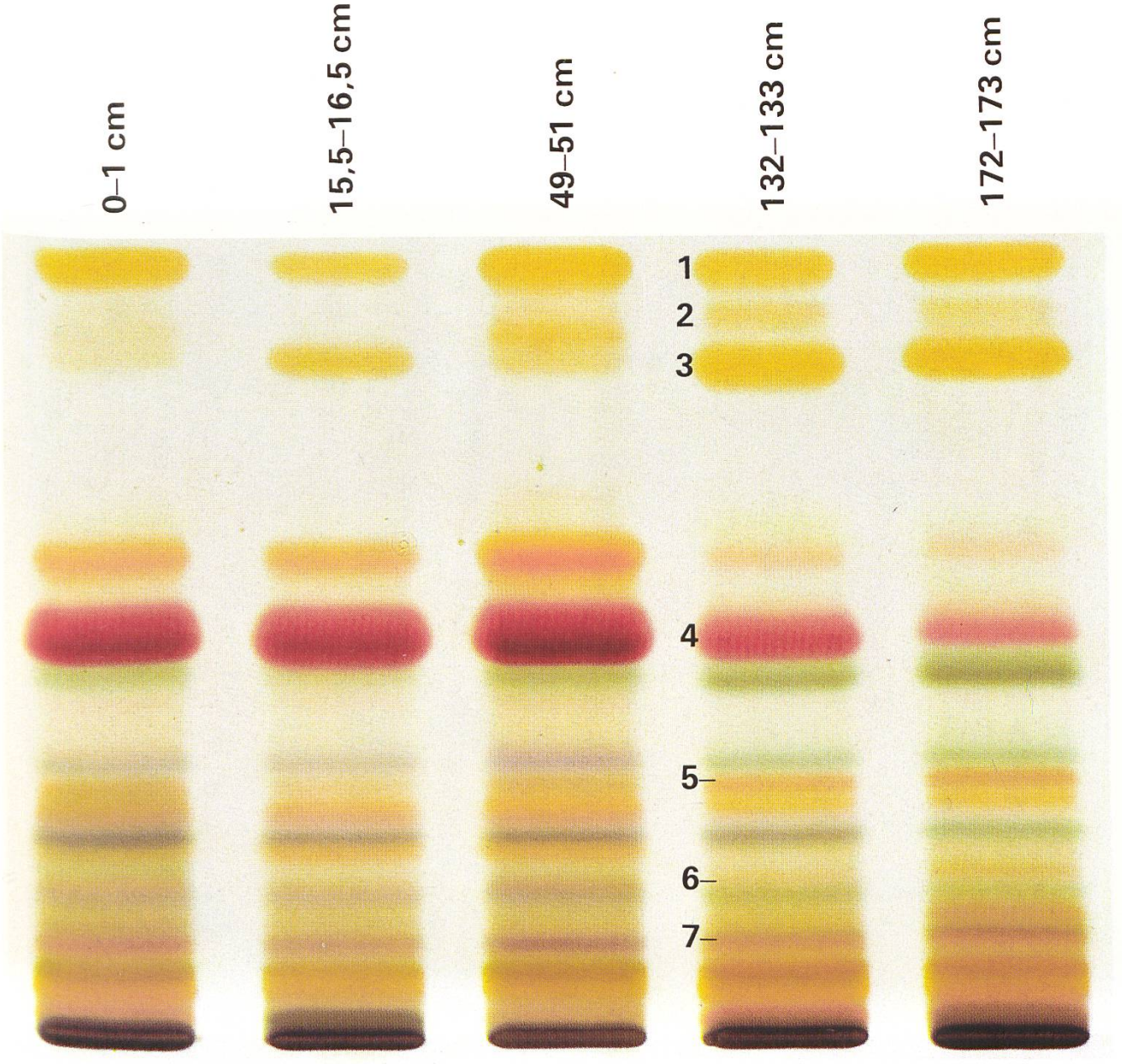
1 = β-Carotin, 2 = Chlorobactin, 3 = Isorenieratin, 4 = Spheroidin.



Zürichsee, Probestelle «Meilen»

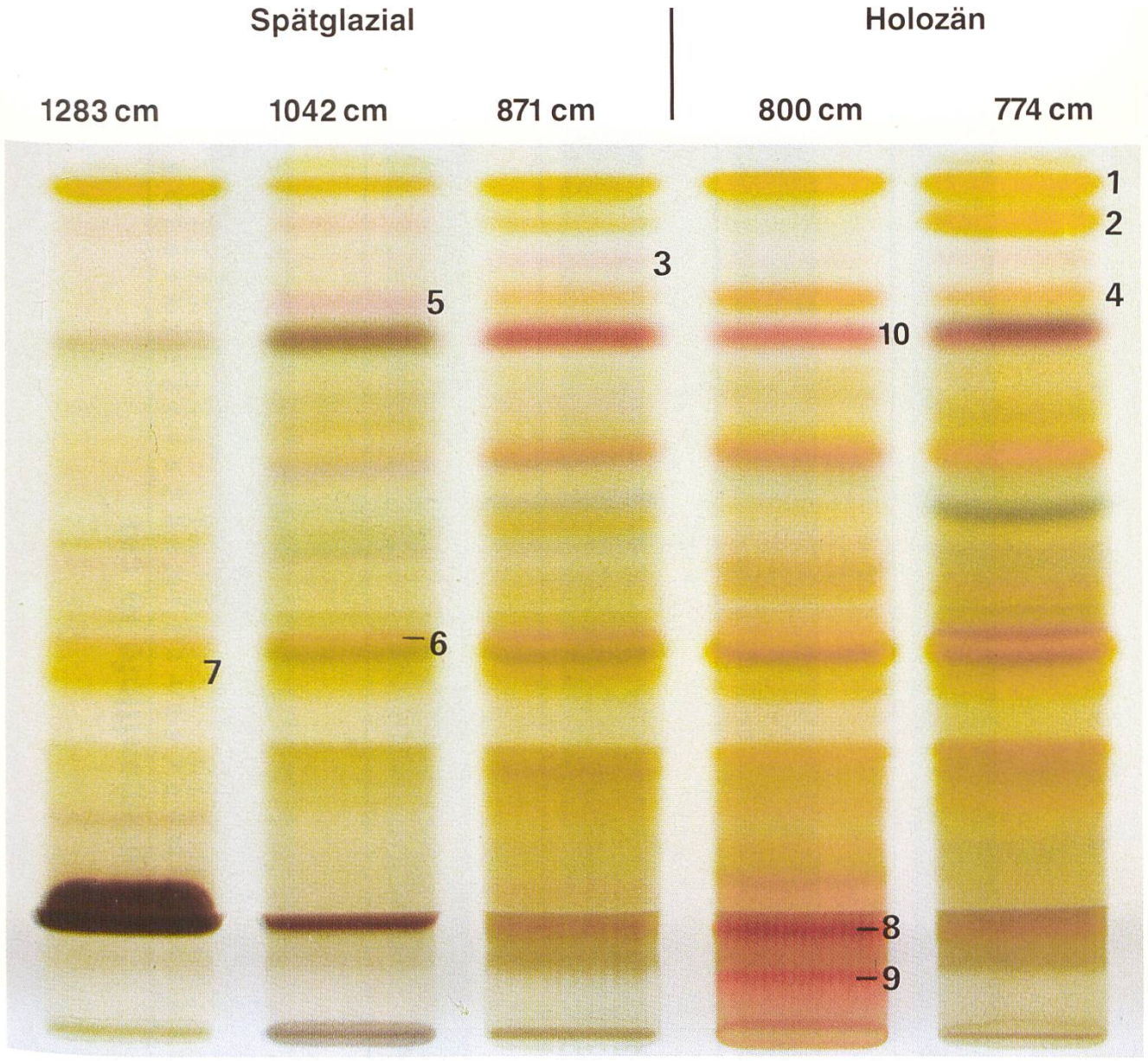
Tafel 5: Übersichtsdarstellung von verschiedenen Einzelchromatogrammen aus einzelnen Zeitabschnitten.

L = Lutein (Grünalgen), A = Alloxanthin (Cryptophyten), F = Fucoxanthin (Kieselalgen), P = Peridinin (Panzergeisselalgen), M = Myxoxanthophyll (Blaualgen), O = Oscillaxanthin (Oscillatoria rubescens, Burgunderblut).
Oscillaxanthin widerspiegelt das Erscheinen und Verschwinden des Burgunderblutes als ein Eutrophiemerkmal des Zürichsees.



Tafel 6: Lago Cadagno. 19,5 m tief. Übersichtschromatogramm von Extrakten verschiedener Sedimenttiefen.
Entwicklung: Azeton-Siedegrenzenbenzin 20:80.

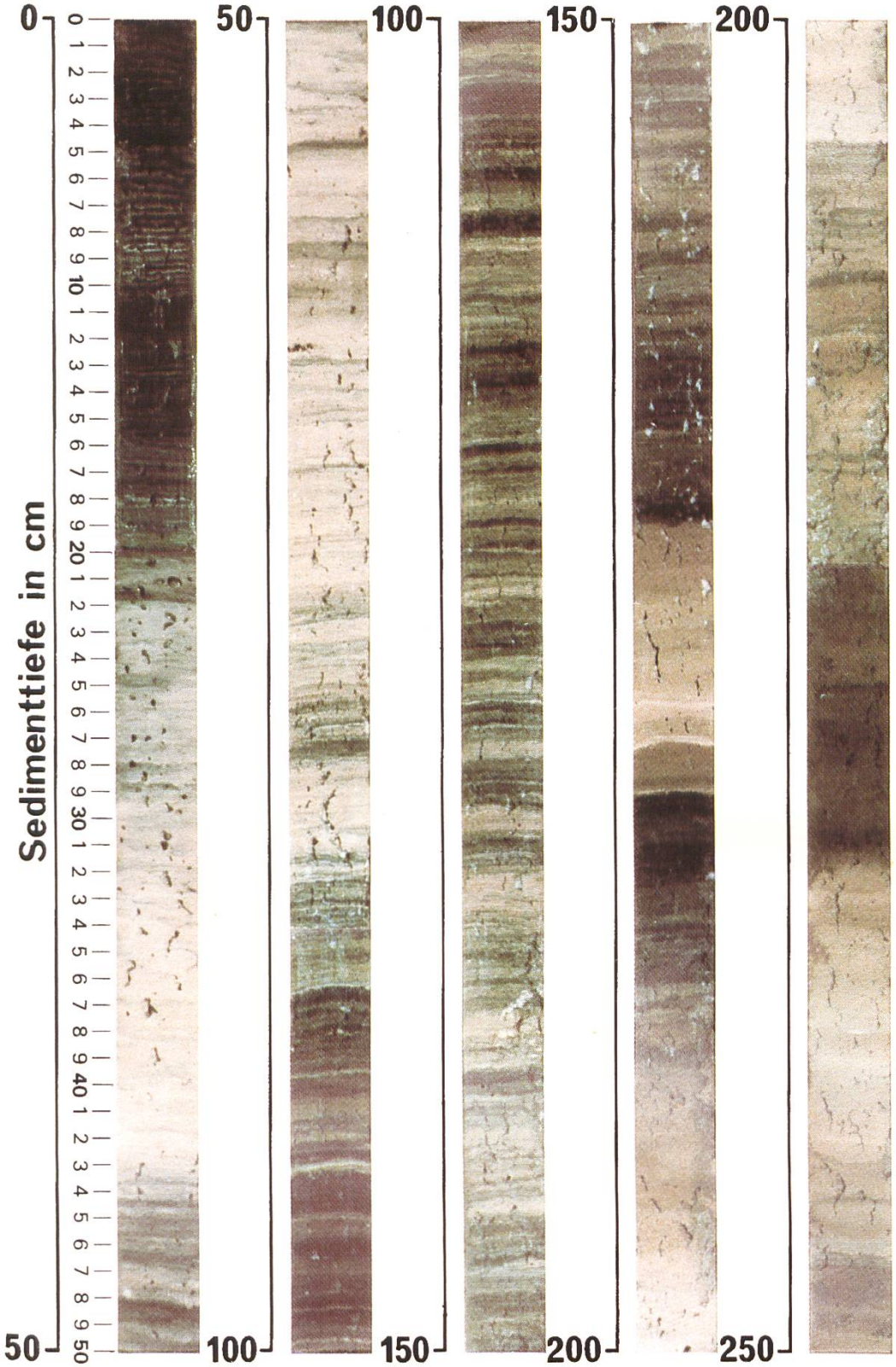
1 = β-Carotin, 2 = Isorenieratin, 3 = Spheroidin, 4 = Okenon, 5 = Rhodopin, 6 = OH-Spheroidenon, 7 = Rhodovibrin.



Tafel 7: Lobsigensee. Übersichtschromatogramm von Pigmentextrakten aus verschiedenen Sedimenttiefen.
Entwicklung der Plankton- und Bakterienpigmente mit Mischungen von Hexan/Azeton/Isopropanol/Aethanol.

1 = β-Carotin, 2 = Isorenieratin, 3 = Spheroidenon, 4 = Echinenon, 5 = Lycopenal, 6 = Lutein, 7 = Alloxanthin, 8 = Myxoxanthophyll, 9 = Oscillaxanthin, 10 = Okenon

Pfäffikersee, 35m tief, Okt. 1984



Tafel 8: Aufgeschnittener Bohrkern aus 35 m Tiefe des Pfäffikersees: 0–20 cm jüngste Jahresschichtenbildung seit zirka 1930, in tieferen Sedimentpartien schwefeleisenreiche Faulschlammpartien, teilweise laminiert (Jahresschichtenbildung?), aus früh- und vorgeschichtlicher Zeit der Seenentwicklung.