



**for a living planet®**

agrois<sup>o</sup>lab  
*tracking nature!*

## Projektabschlussbericht

**Überprüfung der Herkunftsdeklaration von Holz  
mittels Isotopenverteilung**

---

**Entwicklung der Isotopenmethode zur  
praxistauglichen Anwendbarkeit für Holz**

*Projektnummer: AZ 23895 / 31 2*

*Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt*



Deutsche Bundesstiftung Umwelt

**Herausgeber:** WWF Deutschland, Frankfurt am Main  
in Kooperation mit Agroisolab GmbH, Jülich

**Autoren:** Prof. Hilmar Förstel, Technologiezentrum Jülich  
Dr. Markus Boner, Agroisolab GmbH  
Johannes Zahnen, WWF Deutschland

**Redaktion:** Johannes Zahnen, WWF Deutschland

© Juni 2008 WWF Deutschland, Frankfurt am Main.

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des Herausgebers

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Anlass und Zielsetzung des Projekts .....</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Antragsteller und Projektpartner.....</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Kurzfassung des Projekts .....</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>8</b>
4.1	Funktionsweise der Stabilisotopenmethode .....	8
4.2	Begriff der Isotopie .....	9
4.3	Isotopenfraktionierung .....	10
4.4	Standardisierung.....	12
4.5	Natürliche Variation der Isotope .....	15
	4.5.1 Wasserstoff und Sauerstoff.....	15
	4.5.2 Kohlenstoff .....	17
	4.5.3 Stickstoff.....	19
4.6	Durchführung der Messungen.....	19
	4.6.1 Organischer Sauerstoff und Wasserstoff.....	19
	4.6.2 Kohlenstoff und Stickstoff.....	23
	4.6.3 Schwefel.....	24
4.7	Isotopen-Verhältnis Massenspektrometrie („IRMS“.....)	25
<b>5</b>	<b>Studienarbeit boreale und gemäßigte Wälder.....</b>	<b>28</b>
5.1	Probennahme.....	28
5.2	Aufarbeitung der Proben .....	32
5.3	Nitrierung .....	33
5.4	Ergebnisse Isotopenverhältnisse gemäßigte und boreale Wälder .....	34
	5.4.1 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ - Schweden .....	34
	5.4.2 D/H- Schweden.....	35
	5.4.3 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ –Schweden .....	36
	5.4.4 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ - Russland.....	37
	5.4.5 D/H- Russland .....	38
	5.4.6 DH-Werte nitriert Russland .....	40
	5.4.7 Abhängigkeit der D/H-Werte von der geografischen Position in Russland.....	41

5.4.8	<i><sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C- Russland</i>	43
5.5	Vergleich boreale und gemäßigte Wälder	44
5.6	Zusammenfassung der Ergebnisse	52
<b>6</b>	<b>Studienarbeit Tropenholz</b>	<b>54</b>
6.1	Besonderheiten tropischer Hölzer	54
6.2	Artenspektrum	55
	6.2.1 Familie der Dipterocarpaceae	57
6.3	Probenübersicht	59
6.4	Varianz innerhalb eines Baumstammes	61
6.5	Variation innerhalb eines Bohrkernes	63
6.6	Vergleichbarkeit von Baumarten	66
6.7	D/H-Verhältnisse nitrierter Holzproben	71
6.8	Einfluss der Höhe über NN.	73
6.9	Ergebnisse Isotopenverhältnisse tropische Wälder	74
	6.9.1 Westmalaysia	74
	6.9.2 Sumatra	76
	6.9.3 Ostmalaysia	78
	6.9.4 Kalimantan	81
	6.9.5 Streuung der Isotopenverhältnisse des Schwefels	83
	6.9.6 Differenzierung regional	84
6.10	Diskussion und Zusammenfassung	87
<b>7</b>	<b>Blindproben tests</b>	<b>89</b>
7.1	Blindproben test BFH I	89
7.2	Blindproben test BFH II	90
<b>8</b>	<b>Internationaler wissenschaftlicher Workshop (Königswinter)</b>	<b>91</b>
<b>9</b>	<b>Datenbank</b>	<b>92</b>
<b>10</b>	<b>Diskussion</b>	<b>93</b>
<b>11</b>	<b>Fazit</b>	<b>95</b>
<b>12</b>	<b>Veröffentlichungen / Öffentlichkeitsarbeit</b>	<b>97</b>
<b>13</b>	<b>Literatur</b>	<b>98</b>



## 1 Anlass und Zielsetzung des Projekts

Wälder stabilisieren das ökologische Gleichgewicht unserer Erde. Die weltweite Nutzung und Beseitigung der Wälder schafft daher in mehrfacher Hinsicht ökologische Probleme. Zum einen wird damit Lebensraum vernichtet und damit das Aussterben von Arten stark beschleunigt. Zum anderen stellt die Abholzung großer Waldflächen einen zusätzlichen und massiven Eingriff in das Klima und in die Stoffkreisläufe dar. Der UN-Klimarat IPCC hat ermittelt, dass rund 20 Prozent des Kohlendioxids weltweit durch die Entwaldung verursacht werden. Die Länder, in denen der größte Anteil an Wald verloren geht, haben in ihren Ökosystemen auch die höchste Vielfalt an Arten, gerade dort, wo bekanntermaßen der illegale Holzeinschlag diesen Lebensraum vernichtet

Viele Länder, die Holz- und Holzprodukte nach Deutschland exportieren, haben direkt oder indirekt als Transitländer ein Problem mit illegalem Holz aus z.B. Russland, Südostasien, West- und Zentralafrika oder Südamerika. So ist Indonesien für Deutschland der wichtigste Handelspartner für Holz und seine Produkte außerhalb der EU. Dabei geht die OECD (2007) davon aus, dass rund 73 % des Holzes aus illegalem Einschlag stammen. So wird Indonesien durch den Verlust an Wald zu einem der größten Produzenten von Kohlendioxid auf der Welt – nach den USA, China und Brasilien.

Der WWF war über die Presse auf das Unternehmen Agroisolab GmbH aufmerksam geworden, das seit Jahren im Lebensmittelbereich mittels Stabilisotopenmethode Falschdeklarationen aufgedeckt. Die Methode, die Agroisolab GmbH mit langerjähriger wissenschaftlicher Erfahrung anwendet, benutzt die natürliche Eigenschaft eines Materials, das sich die Zusammensetzung aus den stabilen Isotopen unverfälschbar und wie ein Fingerabdruck aufprägt, und damit die Herkunft einer Probe verrät. Die Methode ist bereits derart erprobt, dass sie auch in Prozessen vor Gericht erfolgreich eingesetzt werden konnte.

Diese Form der Überprüfung gab und gibt es bis zum Beginn dieser Studie im Bereich von Holz und seinen Produkten nicht. Das von der DBU geförderte Projekt „Überprüfung der Herkunftsdeklarationen von Holz mittels Isotopenverteilung - Entwicklung der Isotopenmethode zur praxistauglichen Anwendbarkeit für Holz" hat das Ziel, die Anwendbarkeit der Stabilisotopenmethode im Holzbereich zu testen und die praxistaugliche Anwendbarkeit zu entwickeln und vorzubereiten. Ein großer Teil der Untersuchungen wurden in zwei Studienarbeiten durchgeführt, die sich zwei der wichtigsten Herkunftsregionen widmeten, dem nördlichen Europa und dem südöstlichen Asien.

Dabei hat die Erfahrung im Bereich Handel mit Lebensmitteln gezeigt, dass eine wirksame Kontrolle nur möglich ist, wenn die Herkunft der Ware deklariert wird. Von Vorteil ist allerdings, wenn die Herkunftsbezeichnungen nicht nur die Länder, sondern auch die Regionen bezeichnen. Zunächst sind Rückstellproben aus dem Bestand anzuliefern, um die Identität der angelieferten Ware überprüfen zu können.

Aber auch Unternehmen selbst sollten ein Interesse daran haben, wenn sie mit legaler Ware handeln, den Nachweis für die Legalität ihrer Ware erbringen zu können, und dazu billiges und illegales Holz von Konkurrenten vom Markt abwehren zu können.

So sieht der WWF die potentiellen Anwender der Methode in erster Linie bei den Unternehmen selbst, aber auch bei kontrollierenden Behörden.

## **2 Antragsteller und Projektpartner**

Die Antragstellung erfolgte durch:

### **Umweltstiftung WWF Deutschland**

Der WWF Deutschland ist eine unabhängige, gemeinnützige, überparteiliche und rechtsfähige Stiftung des bürgerlichen Rechts mit Sitz in Frankfurt am Main. Die Adresse lautet:

Umweltstiftung WWF Deutschland;

Rebstöcker Str. 55

60326 Frankfurt am Main

(Tel. 069-79144-0; Fax: 069-617221).

Ansprechpartner ist Johannes Zahnen, Fachbereich Wald (Tel.: 069-79144 – 191; e-mail: [zahnen@wwf.de](mailto:zahnen@wwf.de))

Projektpartner:

### **Agroisolab GmbH**

Die Agroisolab GmbH ist eine Ausgründung aus dem Forschungszentrum Jülich. Sie entstammt der Forschungsgruppe „Stabile Isotope“ unter der Leitung von Prof. Dr. H. Förstel, der sich nun seit 25 Jahren mit den verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten der stabilen Isotope beschäftigt.

Agroisolab GmbH

Im Technologiezentrum

Karl-Heinz-Beckurts-Str. 13

52428 Jülich

(Tel.: 02461-690 290)

Ansprechpartner ist M. Boner; Geschäftsführer; (Tel. 02461- 690 290; e-mail: [m.boner@agroisolab.de](mailto:m.boner@agroisolab.de))

### 3 Kurzfassung des Projekts

Auch wenn noch weitere wissenschaftliche Fragestellungen bearbeitet werden müssen, konnte durch das Projekt klar aufgezeigt werden, dass die Stabilisotopenmethode, ähnlich wie im Lebensmittelbereich auch für Holz in der Praxis angewendet werden kann.

Um möglichst viele Interessengruppen von Anfang an in die Weiterentwicklung der Isotopenmethode für den Holzbereich einzubinden, wurde ein wissenschaftlicher Beirat gegründet. Neben der DBU waren dort vertreten: die Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH), die Universitäten Göttingen und Bamberg, das Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV), das Forschungszentrum Jülich, WWF Deutschland und Unternehmensvertreter (Stora Enso). Die Sitzungen fanden am 27.03.2006 und am 26.09.2006 statt.

Vom WWF wurden aus folgenden Ländern insgesamt 2.098 Referenzproben gesammelt:

- Schweden;
- Russland (Schwerpunkt Nordwestrussland);
- Finnland;
- Baltische Staaten;
- Polen;
- Weißrussland;
- Indonesien, Malaysia.

Im Zuge des Projekts wurden jeweils eine Studienarbeit zu den borealen und gemäßigten Wäldern [Sommer 2007] (Kapitel 5) und eine Diplomarbeit zu den tropischen Wäldern in Südostasien [Erven 2007] (Kapitel 6) angefertigt, die bei Agroisolab GmbH durchgeführt und von Prof. Förstel von der FH Aachen – Abteilung Jülich betreut worden sind. Mit den beiden Arbeiten konnten wesentliche Fragestellungen des Projekts erörtert werden.

Als Ergebnis dieses Projekts kann zusammengefasst werden:

Zum derzeitigen Stand der Forschung und Entwicklung kann eine Überprüfung der Herkunftsdeklaration in Europa bei einfachen Fragestellungen mit Hilfe der Isotopenpaare  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  und D/H bereits erfolgen. Beispiele sind: Deutschland, Schweden, Russland.

Erfahrungen sprechen dafür, dass die Messergebnisse auf verschiedene Nadelhölzer übertragen werden können. Erste Messungen ergaben Unterschiede für Holzproben aus gemäßigten und borealen Regionen zwischen Nadel- und Laubbäumen.

Ein Blindproben test der BFH hat ergeben, dass mittels Stabilisotopenmethode (O, H, S) zwei nur 200 km entfernte Flächen innerhalb Deutschlands zweifelsfrei unterschieden werden konnten.

Die untersuchten Proben aus den Tropen ergaben, dass sich die Abreicherung der Isotopenpaare auf Inseln und in Äquatornähe anders verhält als in Europa. Trotzdem konnten



Variationen festgestellt werden, die eine Anwendbarkeit der Methode auch in diesen Regionen als wahrscheinlich gelten lassen.

Eine internationale Wissenschaftskonferenz in Zusammenarbeit mit dem BMELV bestätigte das Potential und die Möglichkeiten der Stabilisotopenmethode auch im Verhältnis zu anderen Methoden.

Insbesondere das noch zu erforschende Potential weiterer Isotopenpaare wie von Stickstoff oder Strontium lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass die Genauigkeit und Sicherheit der Stabilisotopenmethode zukünftig noch weiter verbessert werden kann.

Die von Agroisolab vorgeschlagene Darstellung der Referenzdaten über Google Earth® erscheint vielversprechend und bietet eine flexible Internetlösung, auf die viele potentielle Nutzer zugreifen können. Vorteil dieser Darstellung ist, dass die Umgebung der Probenahme in vielen Details dargestellt werden kann.

Dabei kann die Stabilisotopenmethode – wie auch andere Methoden, beispielsweise der genetische Fingerabdruck – nur bedingt Aussagen über die Herkunft einer Holzprobe machen. Die Methoden können jedoch Aussagen darüber machen, ob eine vorgegebene Herkunft richtig ist oder nicht. Um die Stabilisotopenmethode zukünftig in der Praxis anwenden zu können und damit einen Beitrag zur Bekämpfung des illegalen Handels von Holz leisten zu können, obliegt es der Politik, notwendige Voraussetzungen zu schaffen, wie eine obligatorische Deklarationspflicht für Holz gesetzlich zu verankern. Dabei wäre darauf zu achten, dass die Deklarationspflicht so räumlich präzise wie möglich ist, damit Flächenländer wie Russland nicht als Ganzes betrachtet werden müssen.

Die Ergebnisse lassen erwarten, dass ein Folgeprojekt, das auf diesem Projekt aufbaut, und das vom WWF empfohlen wird, eine wesentliche Verbesserung der Überprüfung der Deklaration von angelieferten Hölzern ermöglicht, und möglicherweise auch auf verarbeitete Materialien angewendet werden kann.

## 4 Grundlagen

### 4.1 Funktionsweise der Stabilisotopenmethode

Die Anwendung der stabilen Isotope nutzt eine regionale und lokale unterschiedliche Verteilung der stabilen Isotope (Sauerstoff (O), Wasserstoff (H), Kohlenstoff (C), Stickstoff (N), Schwefel (S)) in der Natur aus.

Diese unterschiedliche Verteilung der Isotope in der Natur findet ihre Grundlage in den unterschiedlichen Massen der Isotope ( $^{18}\text{O}$  ist schwerer als  $^{16}\text{O}$ ). Auf Grund dieser Massenunterschiede kommt es bei unvollständigen physikalischen und chemischen Prozessen zu Fraktionierungen und damit zu geringfügigen Unterschieden.

Einer der größten unvollständigen Prozesse ist der Wasserkreislauf der Erde. Bei der Verdunstung von Wasser kommt es zu einer Isotopenabreicherung vom  $^{18}\text{O}$  in der Gasphase. Aufgrund dieses Effektes wird im globalen Wasserkreislauf der Anteil an  $^{18}\text{O}$  in den Niederschlägen vom Äquator zu den Polen hin erniedrigt. Der Effekt wird noch durch regionale Einflüsse überlagert (z.B. Höhe über N.N.). So resultiert aus wiederholter Verdunstung und Abregnung weltweit ein gut bekanntes geographisches Muster des natürlichen  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  Isotopengehaltes im Niederschlag [**Dansgaard 1964**]. Dieser Niederschlag wird im Boden und letztlich im Grundwasser ohne Veränderung seines mittleren  $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ -Verhältnisses abgelagert [**Brodersen et al 2000, Förstel 1978**]. Als weiterer Bestandteil des Wassers fraktionieren die Wasserstoffisotope ähnlich wie die Sauerstoffisotope.

Pflanzen und Tiere spiegeln diese Isotopenverhältnisse letztlich im Gewebewasser als auch in den Kohlenhydraten wider [**Schmidt et al 2001**]. Dadurch ist eine Möglichkeit der Herkunftsüberprüfung von Pflanzen und Tieren gegeben. Auf dieser Grundlage wurde z.B. eine europäische Weindatenbank realisiert, in der die  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  Isotopenverhältnisse von verschiedenen europäischen Weinbauregionen erfasst werden [**Hohlbach et al 1994**]. Derzeit ist eine Herkunftsdatenbank von Spargel am Bundesamt für Verbraucherschutz im Aufbau, an der die Agroisolab GmbH als Messlabor teilnimmt. Die Agroisolab GmbH führt die stabile Isotopen-Analytik für die Bundesländer durch, die die Isotopenanalytik nicht an den Untersuchungsämtern etabliert haben (dazu gehören Nordrhein-Westfalen, Schleswig-Holstein, das Saarland und Mecklenburg-Vorpommern).

Die stabilen Isotope des Stickstoffs und Schwefels können zur weiteren lokalen Differenzierung hinzugezogen werden. Diese spiegeln die Isotopenverhältnisse des Bodens wider, der durch geologische als auch anthropogene Einflüsse beeinflusst wird [**Shearer et al 1974, Winner et al 1978**]. Die Messung ihrer Isotopenverhältnisse im Holz ist allerdings mit herkömmlicher Methodik nicht möglich, da ihr Anteil am Holz sehr gering ist.

Bei den stabilen Isotopen handelt es sich um eine natürliche physikalische Markierung. Stimmen die Isotopenverhältnisse der Probe nicht mit den Isotopenverhältnissen der Referenzproben aus der als Herkunftsgebiet angegebenen Region überein, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, dass die zu untersuchende Probe aus der entsprechenden Region kommt.

Die  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  und D/H Isotopenverhältnisse in den Kohlenhydraten als auch in der Zellulose werden im wesentlichen von den Isotopenverhältnissen des verwendeten Wasserpools vorgegeben [**Ehleringer et al 1992**]. Durch den globalen Kreislauf aus Verdunstung und

Abregnung fraktioniert sich das Wasser regional. Sauerstoff und Wasserstoff spiegeln damit die großräumigen Gegebenheiten wider.

Derzeit existieren verschiedene Methoden um Holzströme zu verfolgen (tracing). Im Bereich der Kontrolle der Herkunftsdeklaration gibt es einen Bedarf bei Unternehmen, Behörden und Organisationen, der mit den bekannten Methoden nicht gedeckt werden konnte und kann. Die Nutzung der Isotopenmethode im Bereich Holz soll hier eine bestehende Lücke schließen.

## 4.2 Begriff der Isotopie

In der Natur kommen die meisten Elemente als Gemische von stabilen Isotopen (griech. Iso = gleich, topos = Ort) vor. Diese sind nicht, wie oft mit dem Begriff „Isotop“ verbunden wird, radioaktiv, sondern stabil. Sie haben dieselbe Protonenzahl, aber eine unterschiedliche Zahl von Neutronen im Kern. Da die Zahl der Protonen im Kern auch die Zahl der Elektronen auf der äußeren Schale bestimmt, und damit auch die chemischen Eigenschaften, also das chemische Element, unterscheiden sich die stabilen Isotope eines Elementes nur durch ihre Masse des Kerns. Die chemischen Eigenschaften sind (fast) identisch, weshalb dieser Effekt weder im Alltag noch in vielen wissenschaftlichen Untersuchungen in Erscheinung tritt.

Dabei aber sorgen die ständigen stofflichen Umsetzungen in der Geo- und Biosphäre dafür, dass die stabil-isotope Zusammensetzung der Elemente in der Natur variiert (biogeochemische Stoffkreisläufe). Diese Variationen sind zwar gering, aber stabil und mit einer dazu angepassten Methode, der Isotope Ratio Mass Spectrometry IRMS, reproduzierbar nachzuweisen. Da eine einmal dem Material gegebene stabil-isotope Zusammensetzung diesem als individuelle Eigenschaft aufgeprägt bleibt, unabhängig von der chemischen Zusammensetzung, spricht man auch von einem „**isotopen Fingerabdruck**“. Damit ist für jedes Material unabhängig von Dokumentationssystemen sein Weg rückverfolgbar.

Stabil sind diese zwar geringen, aber stabilen Variationen schon deshalb, da auch für die Isotope das Gesetz von der Erhaltung der Masse gilt und Verschiebungen der stabil-isotopen Zusammensetzung nur durch kernphysikalische Prozesse zu erreichen ist, denn es handelt sich um eine Eigenschaft des Atomkerns. Lediglich dann, wenn das Material teilweise umgesetzt wird, spielt der Massenunterschied zwischen den Isotopen eines Elements wieder eine Rolle, und es kommt zu einer Verschiebung der stabil-isotopen Zusammensetzung zwischen dem abgetrennten und dem verbliebenen Material.

Internationale Standards, die sowohl vom National Bureau of Standard der USA NIST als auch der International Atomic Energy Agency IAEA in Wien verteilt werden sowie Proficiency Tests vom Joint Research Centre der EU in Ispra/Italien sorgen für die Richtigkeit und Wiederholbarkeit der Messwerte. Bei der Messung handelt sich um einen direkten Vergleich von Standard und Probe. Die Reproduzierbarkeit dieser Methode besser ist als die Bestimmung der absoluten Zusammensetzung in Atom-%. Daher werden die geringen, aber eben stabilen Variationen als Abweichungen von internationalen Standards angegeben. Derzeit wird allerdings an einer Anpassung der Messwerte an die internationalen SI-Einheiten vorbereitet.

Die Isotopie der Elemente fällt dem Chemiker allerdings dann auf, wenn er über die Bezugsbasis der Atomgewichte im Periodischen System der Element nachdenkt. Der Fixpunkt der Tabelle der Atomgewichte wurde in der Vergangenheit mehrfach ausgiebig und

mit verändertem Ergebnis diskutiert. Etwa 80 der fast 100 Elemente weisen mehr als ein stabiles Isotop auf. Alle Materie, einschließlich wir selbst, besteht daher nicht nur aus den chemischen Elementen, sondern auch vollständig aus deren stabilen Isotopen. Daher wurde auch der Satz geprägt: „Du bist was Du isst – isotopenmäßig.“

Besonders von Interesse sind für die praktische Anwendung die Isotopenvariationen der Elemente, die den überwiegenden Anteil der Biomasse darstellen, also Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel. Eine Übersicht natürlich vorkommender stabiler Isotope, die für die IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry) von Bedeutung sind, gibt folgende Tabelle an. Wie aus der Tabelle 1.1 hervorgeht dominiert bei den Bioelementen jeweils ein Isotop.

**Tabelle 1:** Relative Isotopenmasse und Häufigkeit der Bioelemente:

Ordnungszahl	Element	Isotop	Häufigkeit [%]	rel. Isotopenmasse
1	Wasserstoff	<sup>1</sup> H	99,985	1,007825
		<sup>2</sup> D	0,015	2,014102
6	Kohlenstoff	<sup>12</sup> C	98,900	12,000000*
		<sup>13</sup> C	1,100	13,003355
7	Stickstoff	<sup>14</sup> N	99,630	14,003074
		<sup>15</sup> N	0,370	15,000109
8	Sauerstoff	<sup>16</sup> O	99,762	15,994915
		<sup>17</sup> O	0,038	16,999130
		<sup>18</sup> O	0,200	17,999159

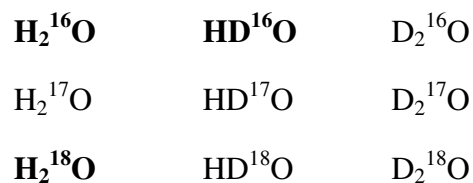
\*Bezugspunkt der Atommassen

### 4.3 Isotopenfraktionierung

„Die Unterschiede in den Eigenschaften der Isotope eines Elements sowie die daraus resultierenden Wirkungen werden als Isotopieeffekte bezeichnet.“ [Krumbiegel 1970]. Aus den unterschiedlichen Eigenschaften ergeben sich dann bei unvollständigen Umsätzen auch Verschiebungen in der stabil-isotopen Zusammensetzung. Man spricht hierbei von Fraktionierungen der stabilen Isotope. Bei vollständigem Umsatz können diese Unterschiede im Verhalten allerdings nicht mehr hervortreten, da auch für Isotope das Gesetz von der Erhaltung der Masse gilt.

Erwähnt sei noch, dass es Effekte gibt, die ausschließlich auf Unterschieden in der Kernmasse und dem Kernvolumen sowie den kernmagnetischen Eigenschaften beruhen. Diese Effekte spielen für die hier geplante Anwendung kaum eine Rolle, sondern die überwiegende Zahl der Effekte kann mit den Massenunterschieden erklärt werden.

Die Größenordnung der Unterschiede kann am Beispiel Wasser verdeutlicht werden. Dieser Effekt spielt aufgrund der intensiven Umsetzung des Wassers im weltweiten Kreislauf auch eine besondere Rolle. Wasser besteht aus zwei Wasserstoffatomen und einem Sauerstoffatom, die wiederum aus zwei verschiedenen Isotopen des Wasserstoffs (H und D) und drei Isotopen des Sauerstoffs ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$ ) gebildet werden können. Daraus ergeben sich neun unterschiedliche Möglichkeiten, wie ein Wassermolekül zusammengesetzt sein kann:



Man beschränkt sich für Untersuchungszwecke nur auf drei dieser Moleküle, „leichtes Wasser“ ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) und „schweres“ Wasser ( $\text{D}_2^{16}\text{O}$ ) sowie  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , da die anderen Kombinationen wegen ihrer geringen Häufigkeit vernachlässigbar sind bzw. durch Korrekturen berücksichtigt werden. So beträgt der Anteil von  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  0.007 %, von  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  dagegen nur noch 0.0009 %.

Der Unterschied in den Massen der stabilen Isotope der beiden Elemente wirkt sich auch bei der geringen Konzentration des schwereren Isotops deutlich aus. So verdunstet das „leichte“ Wasser etwas schneller als das „schwerere“, sowohl von Wasserkörpern wie dem Ozean oder Seen als auch von den pflanzlichen Oberflächen, den Blättern bzw. Nadeln. Somit kann man für Wasser gerade besondere Effekte erwarten, da es in einem weltweiten Kreislauf ständig umgesetzt wird, aber auch von den Pflanzen in ihrer Transpiration an die Luftfeuchte abgegeben wird, um andererseits auch das benötigte Kohlendioxid aus der Luft über die große Oberfläche in die Blätter aufnehmen zu können.

Eine Grundgleichung aus der Physik kann dazu dienen, die Größenordnung des Effektes abzuschätzen. Man kann davon ausgehen, dass bei Umsetzungen sich die beteiligten Partner wie Gasmoleküle verhalten. Sie haben damit eine bestimmte kinetische Energie. Diese ist von der Geschwindigkeit ( $v$ ) und der Masse ( $m$ ) abhängig. Für die Massen  $m_1$  und  $m_2$  gilt:

$$\text{KinetischeEnergie} = \frac{m_1 * v_1^2}{2} = \frac{m_2 * v_2^2}{2}$$

Aufgrund des Gleichverteilungssatzes der Energie innerhalb eines abgeschlossenen Raumes ergibt sich für Isotope unterschiedlicher Massen im Gasraum eine unterschiedliche Geschwindigkeit. Diese hat wiederum einen Einfluss auf eine Vielzahl von chemisch-physikalischen Prozessen. Beim Vergleich z.B. des Wasserstoffs mit Deuterium, die ein

Massenverhältnis von 1:2 haben, spiegeln die unterschiedlichen Geschwindigkeiten bei deutlichen relativen Massenunterschieden umso stärker wieder, da sich die Quadrate der Geschwindigkeit antiproportional zu den Massen verhalten. Dies verdeutlicht die Umstellung der oben angegebenen Gleichung:

$$\frac{v_1^2}{v_2^2} = \frac{m_2}{m_1} \Leftrightarrow \frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} ]$$

Mit steigender Ordnungszahl nehmen somit die Isotopieeffekte der Elemente ab. Oberhalb der Ordnungszahl 10 verringern sich die Unterschiede derart, dass sie dann nur noch mit weiteren hochempfindlichen Messmethoden nachzuweisen sind. Daher werden nur wenige Daten über Isotopenfraktionierungen höherer Elemente veröffentlicht. Allerdings ist die Trennung der Isotope des schweren Urans einmal im Manhattan-Projekt zum Bau der Atombomben als auch derzeit in Gaszentrifugen Routine. Für biologische Materialien allerdings sind diese Effekte nur bedingt von Interesse, mit Ausnahme der Isotope des Strontiums, die einem anderen Mechanismus der Fraktionierung unterliegen. Dieser Unterschied beruht auf einem langfristigen Zerfall des Mutternuklids, das einer anderen Gruppe des periodischen Systems der Elemente angehört. Bei geologischen Umsetzungen wird das Mutter-Tochter-Nuklidverhältnis gestört und damit dem Material ein bestimmtes Verhältnis der Isotope  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  aufgeprägt, das von den geologischen Gegebenheiten am Ort abhängt.

#### 4.4 Standardisierung

Um die Ergebnisse verschiedener Laboratorien miteinander vergleichen zu können, werden die Ergebnisse auf eine Skala bezogen, deren Nullwert durch reale Materialien als internationale Standards festgelegt wird [IAEA 1955]. Für Wasser ist dies das Standard Mean Ocean Water SMOW. Derzeit allerdings wurde der dritte SMOW gemischt, da das Urmaterial sowie der nächste Standard aufgebraucht worden waren. Jedes Labor kann alle drei Jahre einen neuen Satz Wasserstandards beziehen und muss dann einen eigenen Satz von Laborstandards gegen diese Primary Reference Materials kalibrieren. Die Unterschiede zu dem Primary Reference Material werden als Abweichung in Promill mit einem Delta-Wert ( $\delta$ ) beschrieben. Er gibt an, um wie viel Promill (‰) das Isotopenverhältnis der Probe vom internationalen Primärstandard abweicht. Die Skala für Wasser wird durch einen zweiten Standard genauer definiert, der Standard Low Antarctic Precipitation, der SLAP. Später ist noch ein Zwischenwert eingefügt worden, der Greenland Ice Sheet Precipitation der GISP.

Der Delta-Wert ( $\delta$ ) ist wie folgt definiert.

$$\delta^A X[\text{‰}] = \left( \frac{{}^A R_{(\text{Probe})} - {}^A R_{(\text{Standard})}}{{}^A R_{(\text{Standard})}} \right) * 1000 = \left( \frac{{}^A R_{(\text{Probe})}}{{}^A R_{(\text{Standard})}} - 1 \right) * 1000$$

Beim ursprünglichen SMOW handelt es sich um eine aus dem Pazifik gewonnene Wasserprobe, die unter definierten Bedingungen gezogen wurde und die den Vorteil hat, dass sie aus dem riesigen und gut durchmischten Reservoir des Ozeans stammt. Beim Kohlenstoff entschied man sich für das Isotopenverhältnis eines fossilen Calciumcarbonates, das aus dem Panzer eines fossilen Tintenfisches gewonnen wurde. Dies erschien für die damaligen vorwiegend geologischen Untersuchungen als geeigneter Nullpunkt. Den Nachteil, dass er nur in einer begrenzten Menge vorlag und er sich somit mit der Zeit aufgebraucht hat, war in der damaligen Zeit noch nicht zu übersehen.

So wurden neue Sekundärstandards definiert, die sich immer noch auf Primärstandard beziehen. Dies alles wird von der Internationalen Atomenergiebehörde (IAEA = International Atomic Energy Agency) in Wien verwaltet, produziert und vertrieben. In Tabelle 6.2 werden die unterschiedlichen Primärstandards zusammengefasst.

**Tabelle 2:** Isotopenverhältnisse der Primärstandards (primary isotope standards)

Primary Isotope Standards	Verhältnis	akzeptiertes Isotopenverhältnis
Vienna Standard Mean Ocean Water  (V-SMOW)	${}^1\text{H}/{}^2\text{H}$  ${}^{16}\text{O}/{}^{18}\text{O}$	0,00015576  0,00200520
Pee Dee Belemnite  (PDB)	${}^{12}\text{C}/{}^{13}\text{C}$  ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$	0,0112372  0,0020671
Atmosphärischer Luftstickstoff	${}^{14}\text{N}/{}^{15}\text{N}$	0,0036765

Agroisolab ist nach ISO/IEC 17025:2005 von der DACH GmbH Frankfurt/Main zertifiziert worden und arbeitet mit einem QM-System. Die IAEA selbst führt keine Ringtests durch. Solche werden in der EU von Ispra JPC (Joint Research Centre in Ispra/Italien) und von bestimmten Institutionen (FIRMS = Forensic Isotope Ratio Mass Spectrometry) bzw.

Anwendern initiiert. Sie unterliegen allerdings der IUPAC-Norm (International Union Pure and Applied Chemistry), dem Harmonised Protocol [Thompson and Wood 1993].

Das Proficiency Test System PTS wird von der EU organisiert, die Proben von Eurofin/Nantes zusammenstellt und die Ergebnisse im Joint Research Centre in Ispra ausgewertet.

In der Tabelle 3 werden die internationalen Standards aufgeführt, die sowohl für die Bestimmung der Wasserstoff- als auch für die Sauerstoffisotopenverhältnisse benutzt werden.

**Tabelle 3:** Internationale Standards zur Bestimmung der Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenverhältnisse

Name	Verhältnis	$\delta$ -Wert [‰]	Standard
Vienna Standard Mean Ocean Water	Wasserstoff $^2\text{H}/^1\text{H}$ Sauerstoff $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	0,00  0,00	V-SMOW  (Primär- standard)
Standard Light Antarctic Precipitation	Wasserstoff $^2\text{H}/^1\text{H}$ Sauerstoff $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	-428,0  -55,5	SLAP  (Sekundär- standard)
Greenland Ice Sheet Precipitation	Wasserstoff $^2\text{H}/^1\text{H}$ Sauerstoff $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	-189,5  -24,78	GISP  (Sekundär- standard)
NBS-30	Wasserstoff $^2\text{H}/^1\text{H}$ Sauerstoff $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	-65,7  5,2	Biotit  (Sekundär- standard)
IAEA-CH-7	Wasserstoff $^2\text{H}/^1\text{H}$	-100,33	Polyethylen  (Sekundär- standard)



Name	Verhältnis	δ-Wert [‰]	Standard
NBS-22	Wasserstoff $^2\text{H}/^1\text{H}$	-118,50	Oil (Sekundärstandard)
Sucrose „Saccharose“	Sauerstoff $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	33,40	Sucrose (Sekundärstandard)
Cane Sugar „Rohrzucker“	Sauerstoff $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	35,90	Cane Sugar (Sekundärstandard)

## 4.5 Natürliche Variation der Isotope

### 4.5.1 Wasserstoff und Sauerstoff

Bis zum Jahre 1931 ging man davon aus, dass es nur ein Nuklid des Wasserstoffs, das Protium, gibt. 1932 entdeckte **Urey** mit dem Deuterium ein weiteres und 1934 **Oliphant, Harteck** und **Rutherford** mit dem Tritium sogar ein drittes, jedoch radioaktives Nuklid. Der gesamte Wasserstoff besteht aus seinen beiden isotonen Formen. (Dazu kommt noch das radiaktive Tritium). Wasserstoff ist auch deshalb ein günstiger Parameter, da er nicht in der freien Atmosphäre vorkommt und daher im Gegensatz zu Sauerstoff bei der Biosynthese nur aus dem Wasser stammen kann.

Sauerstoff dagegen kommt in den verschiedensten Verbindungen vor. Für diese Untersuchung ist aber besonders der im Wasser gebundene Sauerstoff von Interesse. 1961 beschrieb **Craig** erstmals die enge Beziehung zwischen den δ-Werten des Wasserstoffs und des Sauerstoffs in den Niederschlägen [**Craig 1961**]. Die Beziehung fand unter der Bezeichnung „meteoric water line“ (meteoric water = englisch: Niederschlag) Eingang in die Literatur und wird mit folgender Gleichung beschrieben.

$$\delta_D = 8 * \delta^{18}\text{O} + 10‰$$

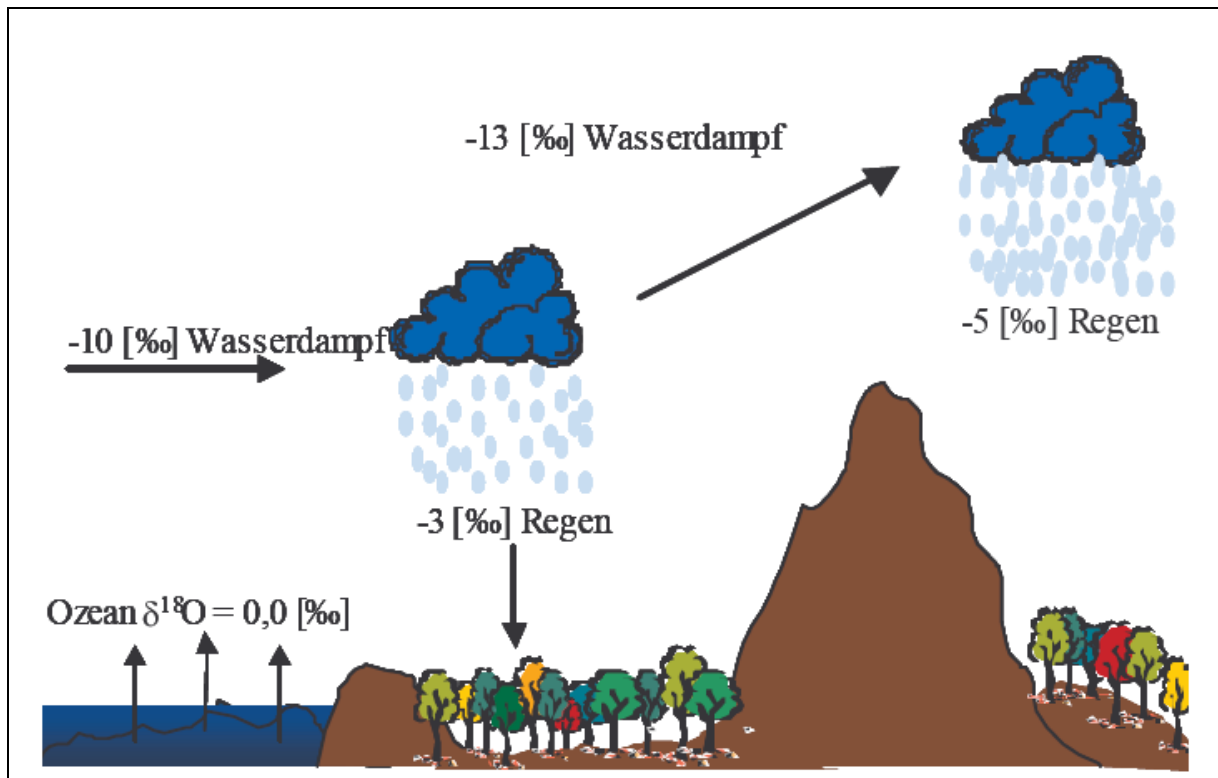
Der Isotopieeffekt beim Sauerstoff ist im Vergleich zum Wasserstoff nicht so deutlich ausgeprägt, da der relative Massenunterschied geringer ist. In der Praxis werden nur die

Isotope  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  gemessen, wobei man annehmen kann, dass  $^{17}\text{O}$  den halben Effekt des  $^{18}\text{O}$  ausmacht und damit dessen Messung keine weitere Information erbringt. In der Natur gibt es Variationen der Sauerstoffisotopenverhältnisse von +40‰ bei carbonathaltigen Sedimentgesteinen bis hin zu -50‰ bei „leichten“ Regenwässern.

Die stabil-isotope Konzentration der Isotope des Wasserstoffs und des Sauerstoffs im globalen Kreislauf spiegelt sich auch in den Pflanzen wider. Im Transportsystem der Pflanze (im Baum, im Stamm und Ästen) misst man die isotope Zusammensetzung des Bodenwassers, da beim Massentransport keine Isotopieeffekte auftreten können. Erst bei der Transpiration kommt es ebenso wie bei der Verdunstung zu einer Fraktionierung. Als Transpiration der Pflanzen wird die von den Spaltöffnungen aktiv beeinflusste Abgabe von Wasser an die umgebende Luft zum Unterschied zur rein passiven Verdunstung von Wasseroberflächen bezeichnet. Da die Bäume relativ tief wurzeln und der Niederschlag ohne Fraktionierung im Boden abgelagert wird, spiegelt das Wasser in den pflanzlichen Leitgeweben auch die isotope Zusammensetzung des mittleren örtlichen Niederschlags wider. Dieser wiederum unterliegt einem weltweit gut bekannten Muster in seiner stabil-isotopen Zusammensetzung. Obwohl keine physikalische Ursache bisher erkannt werden konnte, sind die stabil-isotope Zusammensetzung und die mittlere örtliche Jahrestemperatur eng miteinander korreliert. Diese Beobachtung wird auch dazu benutzt, die Zellulose der Baumringe als „Paläothermometer“ zu nutzen.

Die geografische Zuordnung basiert darauf, dass bei den Niederschlägen auf unserer Erde ein Gradient der Temperatur vom Äquator zu den Polen hin den Wasserdampf gerichtet verteilt. Dazu kommt noch eine Ablenkung der Luftmassen, deren Richtung von den Ozeanen aus in den Hauptwindrichtungen über die Kontinente weist. Dabei ergibt sich aus dem periodischen Verdunsten und Ausregnen eine zunehmende Abreicherung des Niederschlages an den schweren Isotopen des Wassers. So verdunstet über den Ozeanen bevorzugt das „leichtere“ Wasser, wodurch sich somit eine Wolke mit einem erhöhten Anteil aus diesem „leichteren“ Wassermolekülen bildet. Über dem Festland regnet diese Wolke dann teilweise aus, wobei die schwereren Isotope bevorzugt werden. Die Ursache liegt darin, dass der Dampfdruck der schwereren Anteile geringer ist. Anschließend kommt es zu einer weiteren Verdunstung mit einer Abreicherung. Dieser Vorgang wiederholt sich einige Male über den gesamten Verlauf der Bewegung der Luftmassen. Dadurch nimmt der Anteil an „leichterem“ Wasser in der Wolke bei jedem Zyklus zu und der Anteil an „schwerem“ Wasser ab (siehe Abbildung 1). Diese Tendenz wird als „Kontinentaleffekt“ bezeichnet. Er spiegelt sich nicht nur im Niederschlag, sondern auch in dem örtlichen Bodenwasser und damit dem Transportsystem der Pflanzen wider.

Auf dem europäischen Festland zeigt der Gradient von Süd nach Nord und West nach Ost als Folge der klimatischen und auch jahreszeitlichen Gegebenheiten. Diese Eigenschaft der Fraktionierung kann somit zur geographischen Herkunftseinschätzung herangezogen werden.

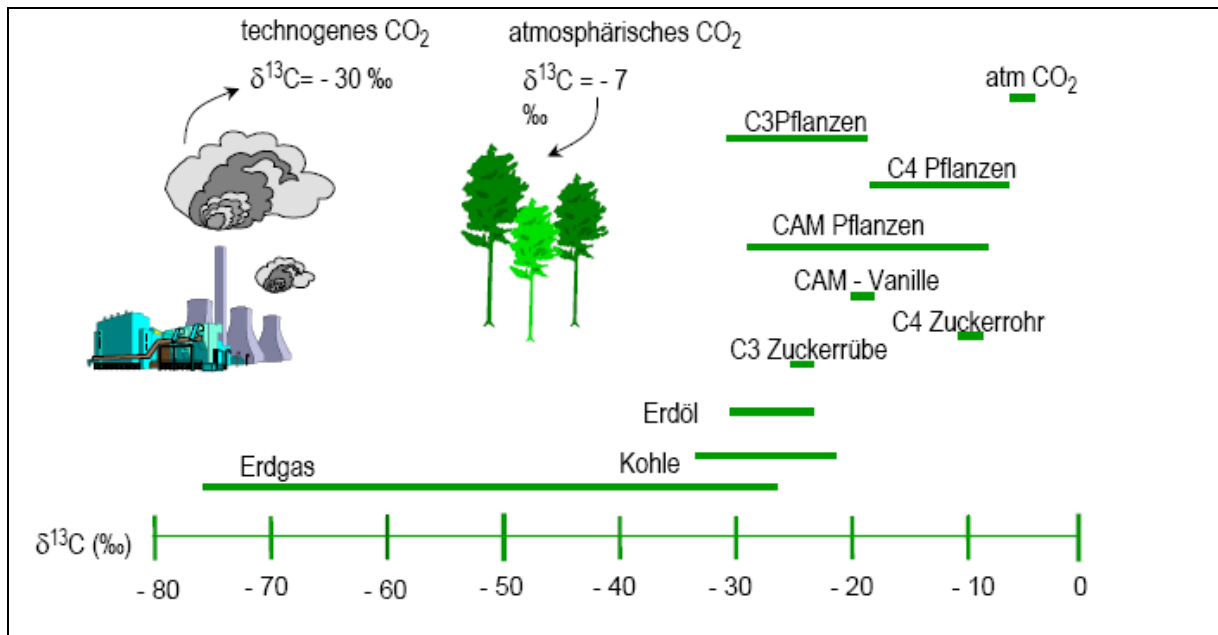


**Abbildung 1:** Sauerstoffisotopenfraktionierung im atmosphärischen Wasserkreislauf. Die Messwerte sind nur als Anhaltspunkte anzusehen.

#### 4.5.2 Kohlenstoff

Die stabil-isotope Zusammensetzung zwischen den verschiedenen Materialien in der Natur variiert in einem weiten Bereich (Abbildung 2). Dabei liegen die Isotopenverhältnisse des Kohlenstoffs zwischen + 20 ‰ für „schwere“ Carbonate und -80 ‰ für „leichtes“ Methan. Allerdings ist gerade für die übliche Biomasse das  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis nur bei bestimmten Anwendungen besonders aussagekräftig. So kann es zur Klärung dienen, ob ein Kohlendioxid organischen (Verbrennung von Erdöl, Kohle oder Biomasse) oder aber anorganischen (z.B. durch Zersetzung des Kalksteins) Ursprungs ist.

Auch kann man an der Biomasse die unterschiedlichen Typen der Photosynthese (C3, C4, CAM, engl. Crassulacean Acid Metabolism) der Pflanzen deutlich unterscheiden. Bei den C3-Pflanzen (z.B. Weizen, Reis und Kartoffeln) liegen die relativen Isotopenverhältnisse bei -24 ‰ bis -30 ‰. Die Delta-Werte für C4-Pflanzen( z.B. Mais und Zuckerrohr) haben Werte zwischen -6‰ und -18 ‰. C 4-Pflanzen unterscheiden sich von den C 3-Pflanzen durch das erste Stoffwechsel-Produkt nach der Assimilation des Kohlenstoffs. Bei der C3-Pflanze ist es, wie der Name schon sagt, ein C<sub>3</sub>-Körper und bei dem anderen Typ ein C<sub>4</sub>-Körper. CAM-Pflanzen können sich den Umgebungsbedingungen anpassen (z.B. Ananas und Kakteen), und ihre  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  -Werte liegen zwischen -8 ‰ und -30‰.



**Abbildung 2:** Variationsbereich der Kohlenstoffisotope als Übersicht. Die Abbildung zeigt die Variationsbreite, konkrete Messwerte sind der Literatur zu entnehmen.

Als Primärstandard verwendet man zur Angabe der isotonen Zusammensetzung des Kohlenstoffs, wie bereits erwähnt, den PDB (Pee Dee Belemnite), ein fossiles Calciumcarbonat. Die weiteren verwendeten Sekundärstandards werden in Tabelle 4 aufgeführt.

**Tabelle 4:** Internationale Standards zur Bestimmung des Isotopenverhältnisses des Kohlenstoffs

Name	Verhältnis	$\delta$ -Wert [‰]	Standard
PeeDee Belemnite	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	0,00	<b>PDB*</b> (Primär- standard)
IAEA-CH-6	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	-10,4	<b>Sucrose</b> (Sekundär- standard)
IAEA-CH-7	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	-31,83	<b>PEF</b> (Polyethylen) (Sekundär- standard)
NBS-22	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	-29,74	<b>Öl</b> (Sekundär- standard)

\*nicht mehr vorhanden

### 4.5.3 Stickstoff

Als Standard und Bezugspunkt für das Stickstoffisotopenverhältnis dient Luft (siehe Tabelle 5). Das relativ konstante Isotopenverhältnis von 0,36765 ‰ wurde in der  $\delta$ - $^{15}\text{N}$ -Skala als Bezugspunkt gleich Null gesetzt. Allerdings ist die Präparation von reinem Luftstickstoff ohne Isotopenfraktionierung keineswegs trivial. Neben dem atmosphärischen Stickstoff gibt es noch weitere Sekundärstandards als Bezugspunkt zur Probenmessung (siehe Tabelle 5). Da der Stickstoff sowohl im Boden als auch durch Pflanzen intensiv umgesetzt wird, und er dabei bei einigen Redox-Schritten auch eine gasförmige Phase durchläuft, wird er stark fraktioniert. In der Natur treten Stickstoffisotopenwerte von -20 ‰ bis +20 ‰ auf. Seine stabil-isotope Zusammensetzung spiegelt den eingesetzten Dünger wider. So liegen die  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Werte von mineralischem Dünger, der aus Luft nach dem HABER-BOSCH-Verfahren hergestellt wird, nahe an dem Nullwert. Ökologisch erzeugte Biomasse zeichnet sich durch angereicherte  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Werte aus, obwohl ein intensiver Anbau von stickstoff-fixierenden Pflanzen, besonders von Leguminosen, wie Klee oder Luzerne, auch zu niedrigeren  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Werten führen kann. Dagegen folgen auf den Einsatz von Gülle angereicherte  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Werte. Wenn die Ergebnisse auch mit Vorsicht zu interpretieren sind, und in Zweifelsfällen die Düngefolge erfragt werden sollte, so weisen doch angereicherte  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Werte auf ökologische Produktion hin.

**Tabelle 5:** Internationale Standards zur Bestimmung von Stickstoffisotopenverhältnissen

Name	Verhältnis	$\delta$ -Wert [‰]	Standard
atmosphärischer Luftstickstoff	$^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$	0,00	(Primär- standard)
IAEA-N1	$^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$	0,538	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Sekundär- standard)
IAEA-N2	$^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$	20,343	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Sekundär- standard)

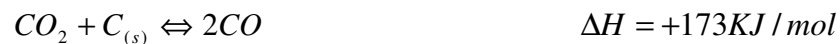
## 4.6 Durchführung der Messungen

### 4.6.1 Organischer Sauerstoff und Wasserstoff

Die Isotopenverhältnisse des organischen Sauerstoffs und des Wasserstoffes können nur in zwei getrennten Messvorgängen erfasst werden. Dies wird durch eine Kopplung zweier Massenspektrometer über einen zwischengeschalteten Umschalter in aufeinanderfolgender Detektion erreicht. Damit kann nicht nur Geräte- und Messzeit eingespart werden, die Proben müssen auch nur einmal eingewogen und auch nur einmal vermessen werden. Kombiniert

werden in diesem Fall zwei Massenspektrometer mit der Pyrolyse-Einheit. Für alle Verfahren wird Helium 4.6 als Träger- und Spülgas verwendet.

Zur Messung werden 1,5 – 1,7 mg der bearbeiteten Holzproben in Silberkartuschen eingewogen. Diese Proben müssen entweder direkt vermessen oder luftdicht in einem Exsikkator gelagert werden, da sich sonst die Feuchtigkeit der Luft an den Probenkügelchen einlagern und so die Messergebnisse verfälschen würde. Zur Messung des  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  Isotopenverhältnisses wird der Sauerstoff pyrolytisch bei einem Kohlenstoffüberschuss in Kohlenmonoxid (CO) überführt. Bestimmt werden anschließend die Massen 28 m/z ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ) und 30 m/z ( $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ ). Diese Reaktion verläuft endotherm ab und die Darstellung des Kohlenmonoxid ist technisch nicht unproblematisch.



Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt eher auf der Seite der Edukte ( $\Delta G > 0$ ). Erst bei höheren Temperaturen kann das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte gebracht werden ( $\Delta G < 0$ ). Diese Verlagerung auf die Seite nur eines messbaren Endproduktes ist notwendig, da nur ein vollständiger Umsatz unter Verhinderung von Isotopenfraktionierungen zu richtigen Ergebnissen führt.

Dabei muss eine möglichst hohe Temperatur angestrebt werden, was mit den herkömmlichen Materialien (äußeres Keramikrohr umfasst ein inneres Rohr aus glassy carbon) aufgrund eines drastisch mit der Temperatur ansteigenden Untergrundes nicht möglich war. Als Ausweg wurde nach einem Material gesucht, das einmal keinen Sauerstoff enthielt, als Rohr einsetzbar war, eine hohe Temperatur lokal vertrug und das die Wärme so wenig leitete, dass die Enden des Rohres ohne großen Aufwand mit einem einfachen Laborkühler zu temperieren waren (Abbildung 3).

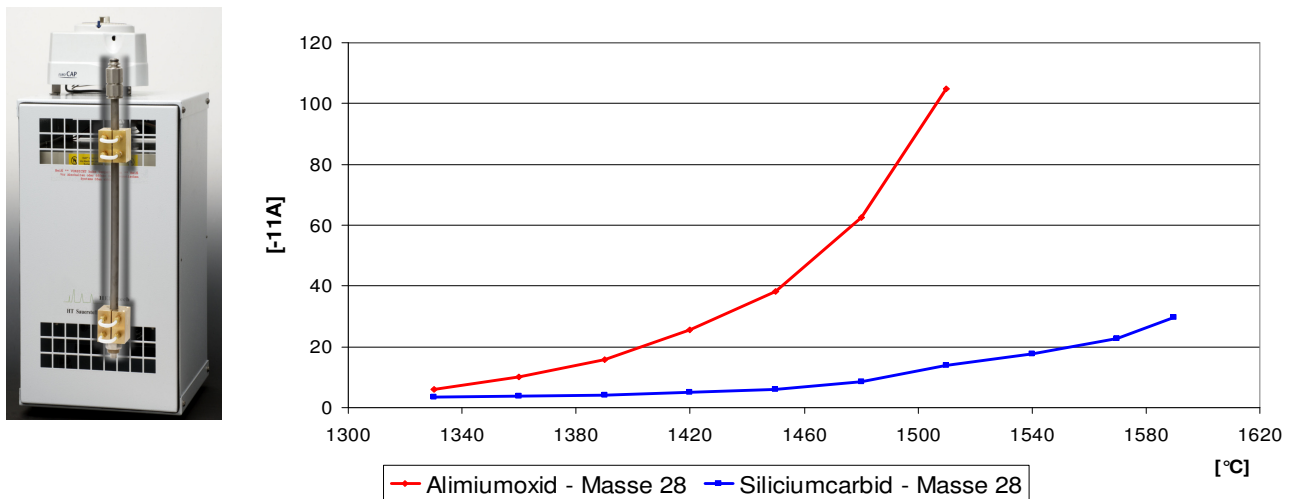


**Abbildung 3:** Siliciumcarbidrohr im Hochtemperaturofen mit Kühlaggregaten (Reaktionsrohr innen verbaut).

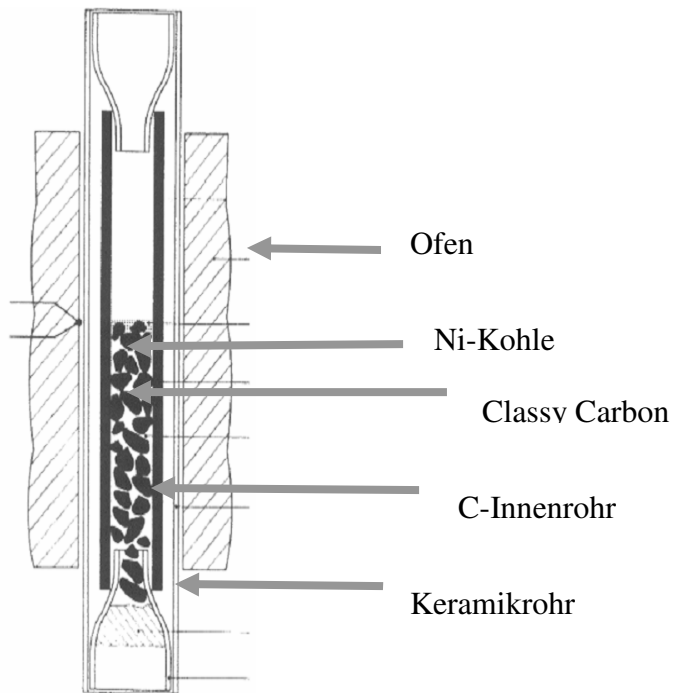
Im Reaktionsrohr aus Siliciumcarbid wird eine Temperatur von 1490°C eingestellt. Das Rohr wird mit Kohlesplittern und einer dünnen Schicht von Kohle, die mit einem 10 % Nickel-Anteil als Katalysator dotiert worden ist, befüllt. Im Anschluss an die Verbrennungssäule

zieht eine Wasserfalle das gebildete Wasser heraus und eine gepackte 1 m lange Stahlsäule trennt die gebildeten Gase Stickstoff und Kohlenmonoxid. Dabei kann es häufig durch den im Probegas vorhandenen Stickstoff zur Bildung von Stickstoffmonoxid ( $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ) kommen, das die Analyse stark durch langanhaltendes Memory und Belegung von interessierenden Massen stört. Das Problem kann dadurch gelöst werden, indem man die Retentionszeit vom Kohlenmonoxid verlängert oder mit Hilfe der Diluterschaltung das Stickstoffmonoxid abtrennt. Die Messanordnung und Schaltung wird in Abbildung 5 als Übersicht dargestellt.

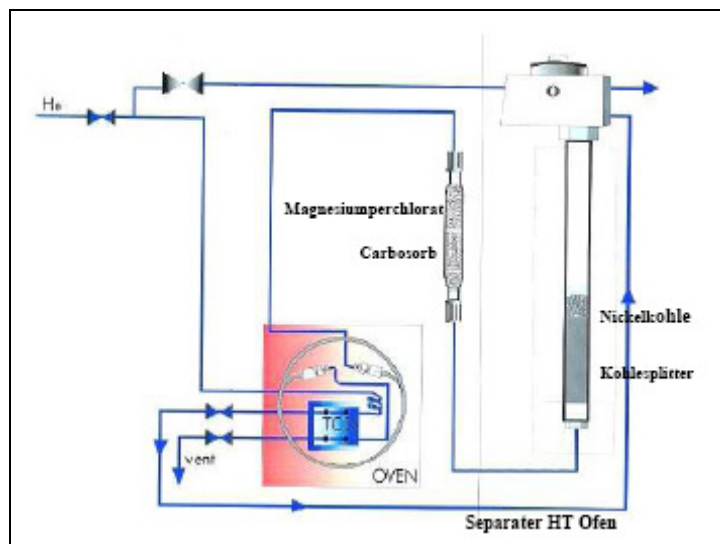
Abbildung 4 a vergleicht den (hohen) Untergrund auf der Masse 28 der Rohr-in-Rohr-Technik mit dem niedrigen Untergrund des Siliciumcarbid-Rohres (Abbildung 4 b), wobei nur ein einzelnes Rohr benutzt wird. Bei der Rohr-in-Rohr-Technik besteht die Gefahr, dass die Silberkartuschen in geschmolzenem Zustand einen Pfropfen bilden und der Gasstrom mit zunehmender Größe dieses Hindernisses immer stärker aus dem Reaktionsraum in die Zwischenwand umgeleitet wird.



**Abbildung 4 a:** Vergleich des Untergrundes der Rohr-in-Rohr-Technik mit dem des Siliciumcarbid-Rohres.



**Abbildung 4 b:** Rohr-in-Rohr-Technik



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung des Messverfahrens zur Bestimmung von  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

Abbildung 5 gibt eine schematische Darstellung der Bestimmung der Sauerstoffisotope.



#### 4.6.2 Kohlenstoff und Stickstoff

Die Messung des  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Verhältnisses erwies sich als besonders schwierig. Das Hauptaugenmerk lag bei der Messung der borealen Proben zunächst auf der Messung der Isotopenverhältnisse des Kohlenstoffs.

Zur Analyse wurden 1,8 bis 1,9 mg der Proben in Zinnkartuschen eingewogen. Das Verbrennungsrohr wurde auf eine Temperatur von 1021 °C eingestellt und die Probe unter Zudosierung von reinem Sauerstoff 5.8 oxidiert. Die Temperatur wird durch die exotherme Oxidation der Zinnkapseln kurzfristig auf etwa 1600 °C erhöht.

Eine weitere Oxidationsstufe befindet sich innerhalb des Oxidations-Rohres. Nach der Verbrennungszone im Rohr folgt zuerst eine Wolframoxid- und dann eine versilberte Kobaltschicht. Der unvollständig oxidierte Kohlenstoff wird von Wolframoxid zu  $\text{CO}_2$  aufoxidiert. Die Versilberung des Kobalt II/III dient zur Abtrennung von Schwefel und reaktiven Halogenen sowie auch zur Restreduktion der Gase.

Neben Kohlendioxid entstehen auch Stickoxide, die im nachfolgenden Reduktionsrohr, gefüllt mit reduziertem Kupfer (Kupfergranulat), zu  $\text{N}_2$  reduziert werden. Dabei herrscht im Reduktionsrohr eine Temperatur von 650°C. Das entstehende Wasser aus der Probenverbrennung strömt mit dem Trägergas über eine mit Sicapent® (Phosphorpentoxid auf inertem Trägermaterial) gefüllte Wasserfalle und wird hier weitgehend gebunden. Das oxidierte, reduzierte und das wasserfreie Verbrennungsgas wird dann anschließend auf die gepackte Stahlsäule (Porapak QS; 50/80; 3m) gegeben. Hier wird bei einer Ofentemperatur von 50°C  $\text{N}_2$  von  $\text{CO}_2$  abgetrennt. Diese Auftrennung ist erforderlich, da sonst im Massenspektrometer Kohlenmonoxid als Fragmentprodukt des Kohlendioxids entsteht und als Kohlenmonoxid dieselbe Nominalmasse 28 wie Stickstoff belegt. Damit würde die Bestimmung des Isotopenverhältnisses des Stickstoffs verfälscht. Es ist zu beachten, dass die IRMS nicht die Trennschärfe anstreben kann, um die geringen Massendifferenzen zwischen den verschiedenen Elementen detektieren zu können.

Ein weiteres Problem stellt die elementare Zusammensetzung der Biomasse dar. In pflanzlichen Materialien steht der Gehalt des Stickstoffs zu dem des Kohlenstoffs im Verhältnis 1 zu 25, liegt also bei 1-2 %. Damit können in einem Messvorgang nicht beide Signale gleichzeitig verarbeitet werden. Um beide Messgase nacheinander mit der selben Einstellung messen zu können, muss das Kohlendioxid auf das Konzentrationsniveau des Stickstoffs als geringer konzentriertem Messgas verdünnt werden. Dazu wird eine besondere Schaltung angewendet, der sogenannte Diluter, der eine Verdünnung des überwiegenden Gasstromes ohne Isotopenfraktionierung garantieren muss.

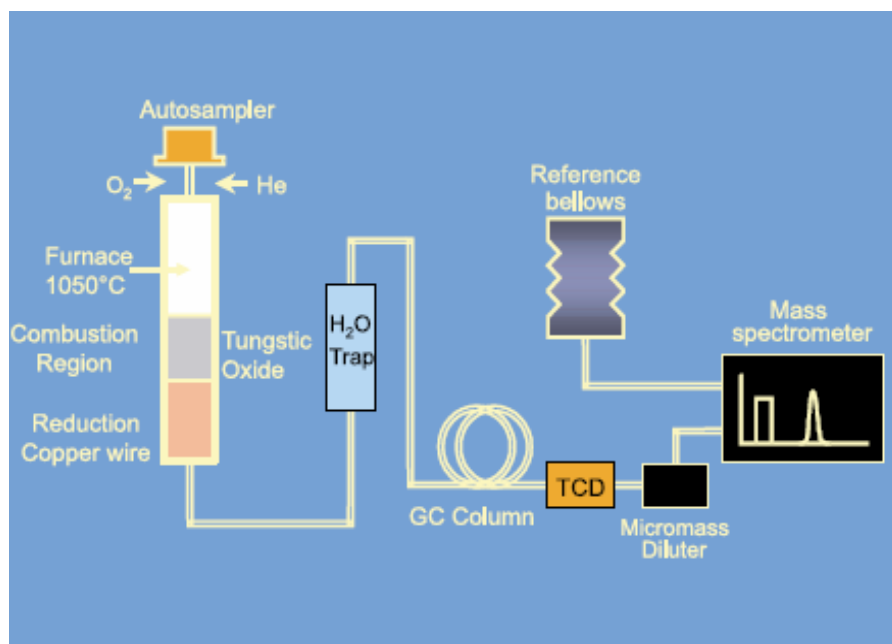
Der Diluter nutzt ein einfaches physikalisches Prinzip aus, das sich aus den Gesetzmäßigkeiten der Druckverteilung in Strömungen ergibt. GV benutzt dieses Prinzip im Gegensatz zu dem System der Firma THERMO, das eine bewegliche Kapillare in einem Mischgefäß als Verdüner einsetzt. Rein physikalisch scheint das Dilutersystem, das die Gesetzmäßigkeiten der parallelen Strömungen ausnutzt als das grundsätzlich stabilere, weil fachlich besser abgesicherte zu sein. Die Umschaltung erfolgt drucklos mit Hilfe der Anordnung, wie sie bei der HPLC benutzt wird. Aus dem Hauptstrom, mit höherem Druck wird ein bestimmter Anteil des Messgases in den Nebenstrom unter geringerem Fluss und damit Druck abgeleitet und dort verdünnt.

Da der Gehalt an Stickstoff im Holz sehr gering ist, muss das Verfahren in einem Folgeprojekt angepasst bzw. entwickelt werden. Dennoch ist das  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Verhältnis nicht nur

ein weiterer charakterisierender Parameter. Er könnte auch für die Beurteilung der Herkunft von Biomasse aus landwirtschaftlich genutzten bzw. als Plantagen verwendeten Flächen von Interesse sein.

#### 4.6.3 Schwefel

Der Gehalt an Schwefel ist nochmals wesentlich geringer als der von Stickstoff. Die Isotopenverhältnisse des Schwefels werden grundsätzlich analog zu denen des Kohlenstoffs vermessen. Auch hier dient Helium als Trägergas. Abbildung 6 zeigt das Schema dieses Messverfahrens. Das  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis wird allerdings getrennt bestimmt.



**Abbildung 6:** Schema des Messverfahrens zur Bestimmung des Schwefels

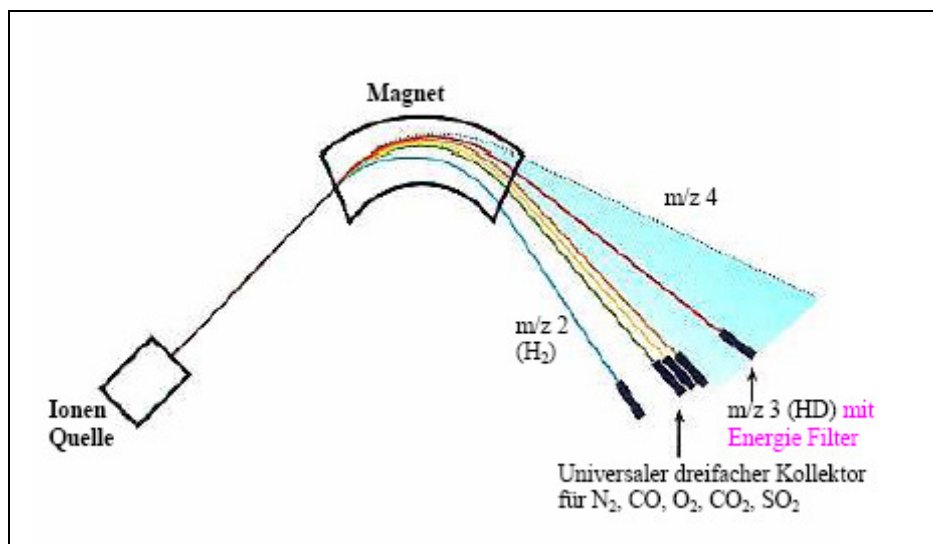
Da die Holzproben sehr wenig Schwefel enthalten, müssen die Proben vorher in einem noch weiter zu erprobenden Verfahren aufgearbeitet werden. Dabei wird der Schwefel chemisch gebunden und in dieser Form vom übrigen Material abgetrennt. Von den aufgearbeiteten Proben werden jeweils 6 mg in leichte Zinnkartuschen eingewogen und verschlossen. Auch hier gelangen die Proben über einen automatischen Probengeber in die ca. 1020 °C heiße Verbrennungszone. Bei der Messung des Schwefels stellt das Quarzrohr gleichzeitig das Oxidations- und das Reduktionsrohr dar. In der Verbrennungszone wird der Schwefel in seine Oxide, SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub>, überführt. Diese Oxidationen werden durch das darauf folgende Wolframoxyd vervollständigt. Durch das anschließende Kupfergranulat wird das reaktive SO<sub>3</sub> zu SO<sub>2</sub> reduziert. Da das Schwefeldioxid nach Austritt aus dem Verbrennungsrohr schnell mit dem bei der Verbrennung entstandenen Wasser zu schwefliger Säure reagieren würde, folgt nach dem Verbrennungsrohr sofort eine Wasserfalle. Dort wird das vorhandene Wasser durch Magnesiumperchlorat gebunden.

Anschließend gelangt der Gasstrom in die 75 °C heiße gepackte Teflonsäule (Porapak, 50/80, 0,8 m) eines Gaschromatographen. Dort wird das SO<sub>2</sub> vom ebenfalls entstandenen Stickstoff und Kohlendioxid getrennt, da diese beiden Stoffe früher eluieren. Über ein Open-Split erreicht die Probe den Diluter. Dieser dient in dieser Messanordnung dazu, die für die Messung nicht relevanten Stoffe CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> vom SO<sub>2</sub> abzutrennen. Von dort aus wird die Probe ins Massenspektrometer geleitet, wo die beiden Massen m/z 64 für <sup>32</sup>SO<sub>2</sub> und m/z 66 für <sup>34</sup>SO<sub>2</sub> bestimmt werden. Nach spätestens 400 Proben muss das Verbrennungsrohr erneuert werden.

Das Verfahren wurde nur einem begrenzten Kollektiv von Proben aus Südostasien eingesetzt.

#### 4.7 Isotopen-Verhältnis Massenspektrometrie („IRMS“)

Die Abkürzung IRMS steht für Isotope Ratio Mass Spectrometry. Bei der IRMS wird aus einer Gasprobe ein Ionenstrahl erzeugt. Die Ionen werden nach Masse und Ladung voneinander getrennt, da die elektrisch geladenen Teilchen (Ionen) in Abhängigkeit von ihren Massen unterschiedlich stark von einem Magnetfeld abgelenkt werden. Sie treffen dann je nach dem Verhältnis Masse/Ladung auf Auffänger. Dies wird in Abbildung 7 verdeutlicht.



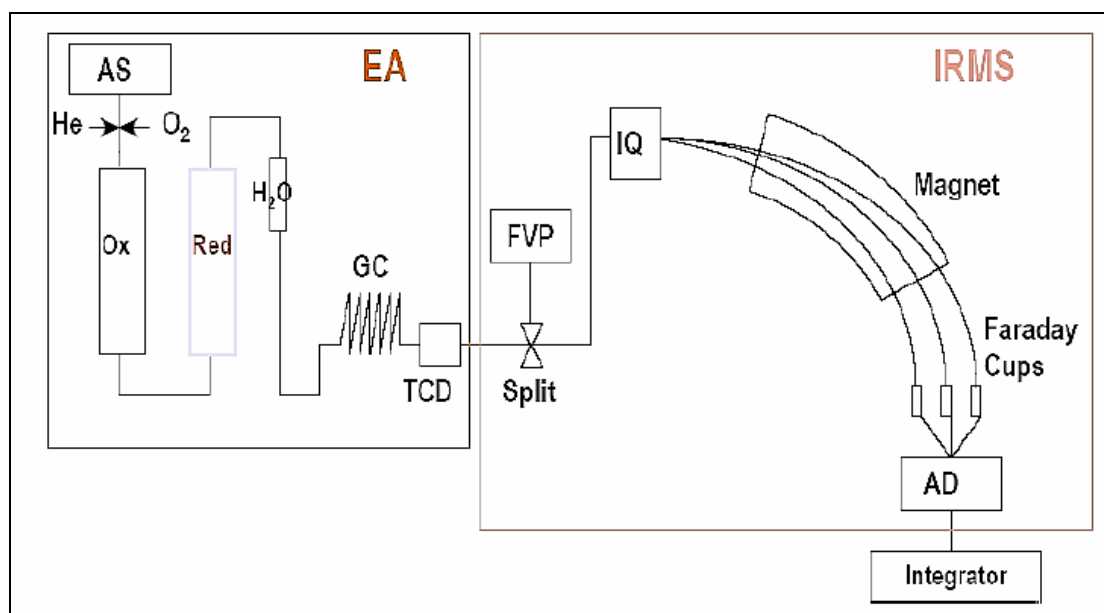
**Abbildung 7:** Schematische der Ionen- Optik und der Konfiguration der Faradaykollektoren

In der Ionenquelle wird das Probenmaterial mit Elektronen beschossen, wodurch Elektronen aus dem Probegas herausgeschlagen werden. Es entstehen durch diese Stoßionisation positive Ionen. Mit Hilfe einer Beschleunigungs- und Ablenkungsspannung werden diese Ionen mit hoher Geschwindigkeit aus der Ionenquelle herausgeführt. Durch ein System von

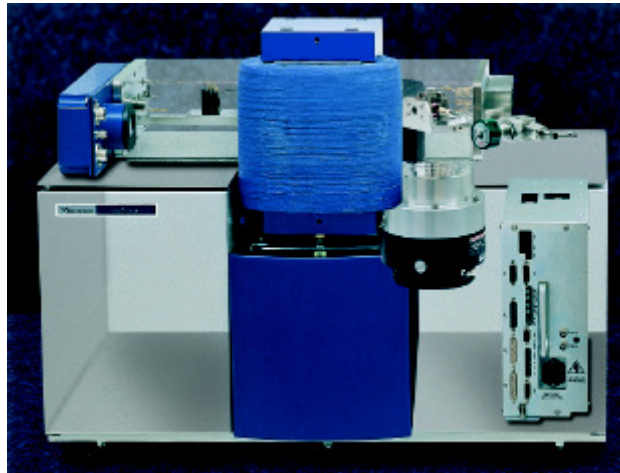
Linsen, Spalten und mehreren Blenden werden sie zu einem Ionenstrahl gebündelt. Dieser Strahl wird durch Entladung an Elektroden (Faraday-Käfig) detektiert, die Ionen- in elektrische Ströme umgewandelt, ihre Intensität miteinander verglichen und über ein Datenverarbeitungssystem ausgewertet. Damit die Ionen in ihrer Flugbahn nicht abgelenkt werden, ist es notwendig, dass im Messraum ein Hochvakuum von etwa  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar herrscht (Vorpumpe und Molekularpumpe, Pirani- und Penning-Messfühler).

Bevor die Proben dem Massenspektrometer zugeführt werden, müssen sie in der Regel noch aufgetrennt werden. Dazu wird dem Massenspektrometer ein Gas-Chromatograph zur Auftrennung der Messgase vorgeschaltet (GC/MS-Kopplung). Der Übergang erfolgt über einen open-split, das bedeutet, dass sich das Massenspektrometer über eine Kapillare als Widerstand zwischen Luft und Vakuum aus dem Gasstrom einen gewissen, allgemein geringen Anteil einsaugt.

Die Kombination von Elementanalysator und IRMS zeigt die Abbildung 8. Der Elementanalysator besteht aus einem Probengeber, einer Verbrennungssäule (Oxidationssäule) und je nach Art des zu messenden Elements auch aus einer Reduktionssäule. Den Säulen schließen sich eine Wasserfalle und eine GC-Säule an, die die gasförmigen Proben auftrennt. Soll die elementare Zusammensetzung bestimmt werden, so kann über Kalibriersubstanzen bekannter elementarer Zusammensetzung mittels TCD- (Thermo Couple Detector) und Erfassung der eingewogenen Menge an Substanz aus der integrierten Veränderung der Leitfähigkeit des durchfließenden Gases die Konzentration des Elementes in der Probe berechnet werden. Dies wird aber bei der reinen Stabilisotopen-Messung in der Regel nicht angewendet.



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung der Kopplung von Elementanalysator und „IRMS“



**Abbildung 9:** CF- IRMS (continuous flow ratio mass spectrometer)

Eine Besonderheit des open-split-Verfahrens, das angewendet wird, um Druckstöße und –probleme in einem Röhrensystem zu vermeiden, ist auch, dass im Gegensatz zu dem klassischen Doppeleinlasssystem hier kein fester Ionenpeak registriert wird, sondern dass auf den Auffängern Durchflusskurven registriert und ausgewertet werden. Beim klassischen Doppeleinlasssystem ist der „Peak“ nur das Ergebnis des stationären Ionenstrahls.

## 5 Studienarbeit boreale und gemäßigte Wälder

### 5.1 Probennahme

Inklusive der Proben aus der vom WWF erbrachten Vorleistung konnten aus folgenden Ländern insgesamt 1651 Proben von 233 Probenstandorten gesammelt werden (von denen nicht alle gemessen wurden):

	<b>Proben</b>	<b>Standorte</b>
• Finnland	199	23
• Schweden	305	25
• Baltikum	119	19
• Polen	144	17
• Weißrussland	69	15
• Norwest-Russland	815	134
<b>Gesamt</b>	<b>1651</b>	<b>233</b>

Hauptsächlich handelte es sich dabei um Proben von Fichten (*Picea abies*). Zusätzlich wurden an manchen Orten auch Proben anderer Baumarten gezogen, wie zum Beispiel Kiefern (*Pinus sylvestris*) oder Birken (*Betula sp.*). Das Hauptaugenmerk bei den Untersuchungen wurde jedoch auf die Fichte gelegt, da sie einmal das wichtigste Handelsgut dieser Region darstellt, aber auch um das Bild nicht durch artspezifische Effekte zu überlagern. Das wurde für den Vergleich von Nadel- und Laubbäumen angenommen und bestätigt.

Die erste Probennahme fand in Schweden statt. In Schweden und Russland wurden meist ganze Baumscheiben oder aber teilweise nur Abschnitte an einem Standort entnommen. Die Proben aus Schweden erhielten zwei Bleistiftmarkierungen: ein Buchstabe war einem bestimmten Entnahmeort zugeordnet und eine nachfolgende Zahl als durchgehende Nummerierung an diesem Standort. Zur genauen Lokalisierung des Ortes wurde die Entfernung zum nächstgelegenen Ort angegeben. Zusätzlich wurde dieser Standpunkt in einer Karte mit einem Kreuz gekennzeichnet. Trotz der relativ genauen Kartierung war eine Zuordnung nicht immer einfach, da für kleinere Orte sehr detaillierte Karten notwendig sind. Außerdem erwies sich dieses Vorgehen gegenüber dem GPS als ungenauer und der Arbeitsaufwand der Zuordnung nach solchen Angaben ist wesentlich größer. Die GPS-Daten dagegen können leicht erfasst und in Google Earth<sup>®</sup> sofort zum Teil bis auf Einzelbäume zugeordnet werden, zumindest auf Teile von Beständen.

Leider wurden diese Proben in recht feuchtem Zustand in Plastiktüten verpackt in das Labor geschickt. Dies hatte den großen Nachteil, dass die Oberfläche der Proben zum einen von Pilzen befallen war und zum anderen dadurch die Markierung nicht immer deutlich zu erkennen war. Solche Proben wurden nicht weiter bearbeitet.



Abbildung 10: Baumscheibe Schweden



Abbildung 11: Holzstück Schweden

Bei der zweiten Probennahme im Norden Russlands wurden diese Probleme behoben. So wurden die Größe der Holzproben und eine Mindestanzahl der Jahresringe definiert. Dass etwa 6 Jahresringe ausreichend sind, um einen Mittelwert für den begrenzten jetzigen Zeitraum zu erhalten, demonstriert Abbildung 12. Das Holzstück sollte nach Möglichkeit eine Größe von 10 cm x 10 cm x 2 cm und mindestens 6 Jahresringe haben. Der Ort der Probennahme wurde durch GPS-Koordinaten lokalisiert.

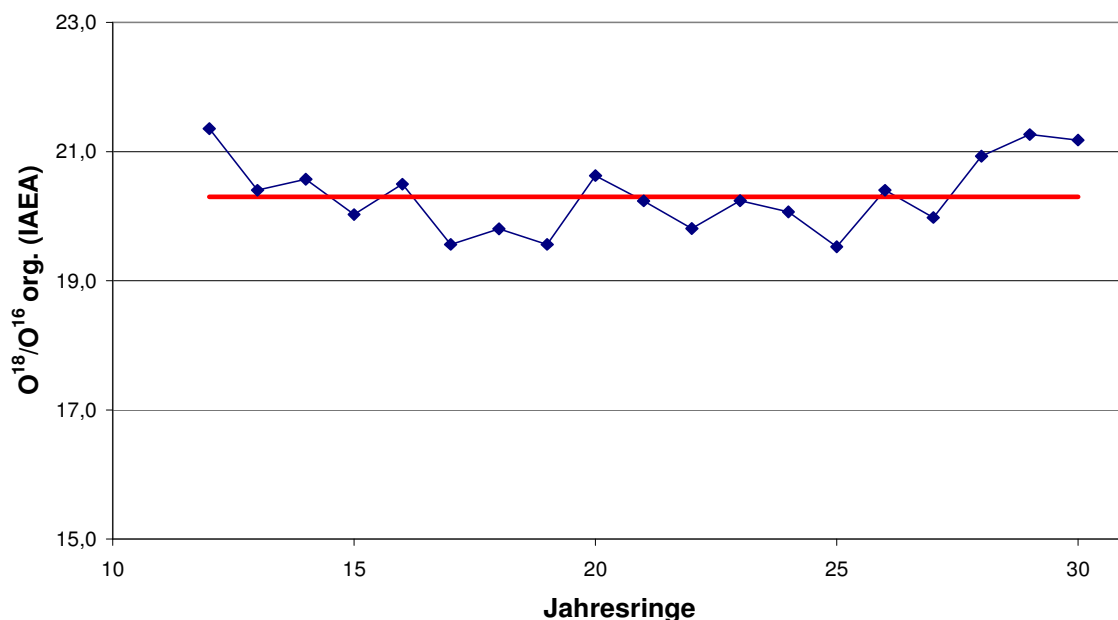


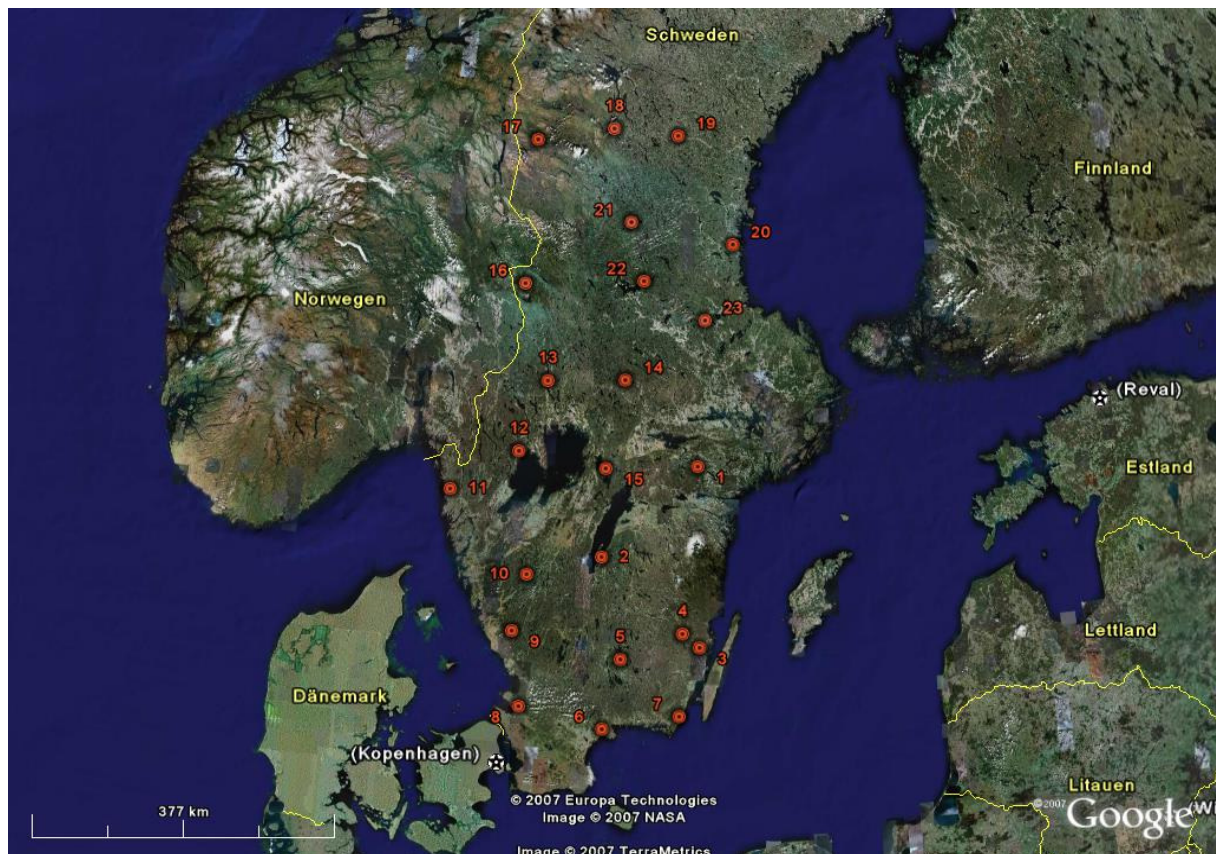
Abbildung 12: Variation des organischen  $^{18}O/^{16}O$ -Wertes zwischen den einzelnen Jahresringen.

In einigen Ländern, wie bzw. Polen, Weißrussland und dem Baltikum war das nicht immer möglich. Dort wurde der Ort der Entnahme durch drei Entfernungangaben eingeordnet. Die Markierung der weiteren Proben erfolgte durch einen wasserfesten Stift nach dem Muster x-y-z. Dabei stand x für eine fortlaufende Nummerierung des Probenstandortes, y für die Holzart

der Probe und z war eine Durchnummerierung am entsprechenden Standort. Die Proben wurden nach Möglichkeit vor dem Versenden getrocknet und in Baumwollsäcke verpackt, damit Pilzbefall aufgrund der Feuchtigkeit des Holzes verhindert werden konnte.

Die Kombination von GPS und den Karten von Google Earth<sup>®</sup> ermöglicht eine gute Beurteilung des Standortes. So konnte zum Beispiel ein Standort nahe dem Ural in einem breiten Schotterbett eines Flusses geortet werden, der aus dem Ural kommt. Dieses Wasser hat entsprechend dem „Höheneffekt“ einen stärker abgereicherte Isotopenwerte des Wassers, was sich auch in dem dort gebildeten Holz niedergeschlagen hat.

Abbildung 13 und Abbildung 14 geben als Beispiele die sehr gut flächendeckende Probenahme einmal in Schweden, zum anderen in Russland wieder. Weitere Probenstandorte und deren Verteilung ergeben sich aus den Übersichtskartierungen mit den einzelnen Messwerten, z. B. in Polen oder Finnland. Abbildung 15 zeigt eine Holzprobe aus Russland, die nach den ersten Erfahrungen getrocknet und in luftdurchlässigem Material versendet worden waren.



**Abbildung 13:** Probenstandorte in Schweden



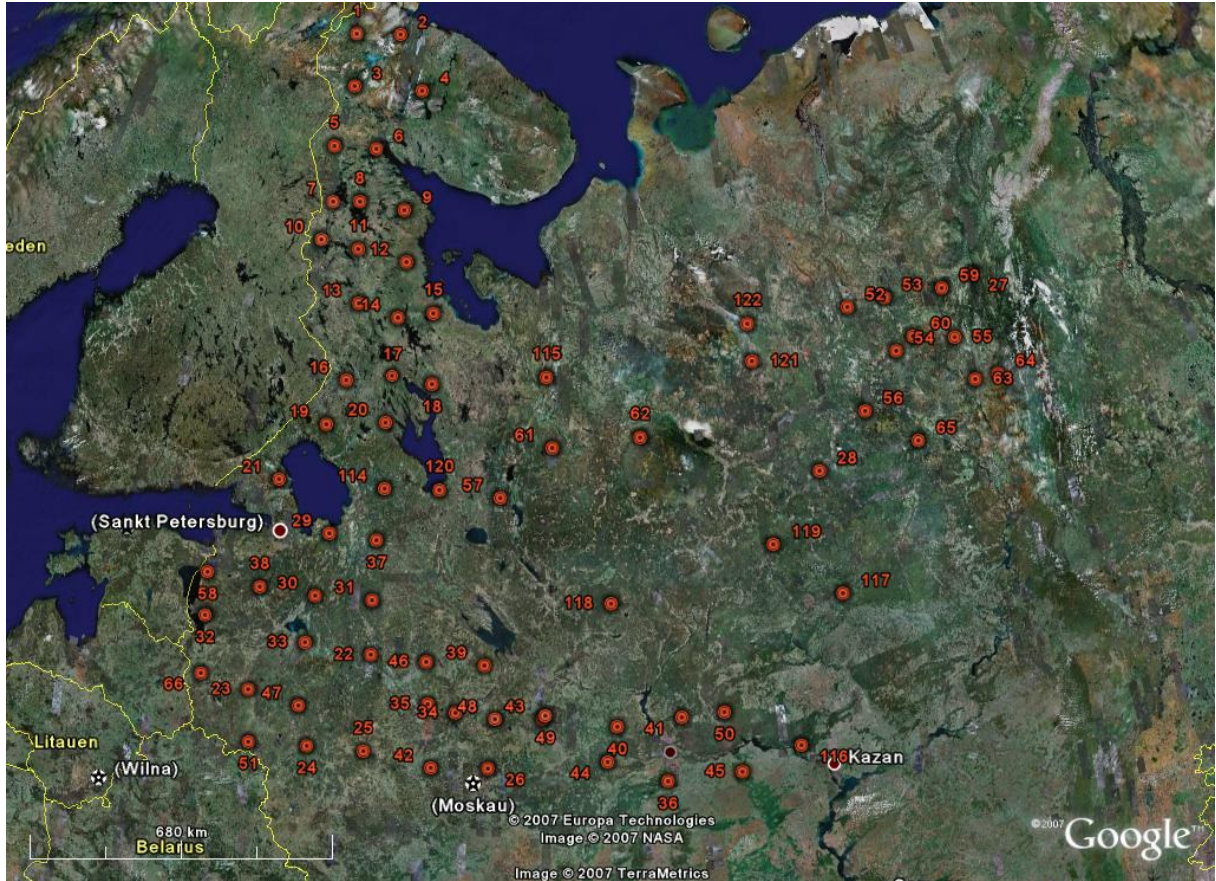


Abbildung 14: Probenstandorte der gemessenen Proben in Russland

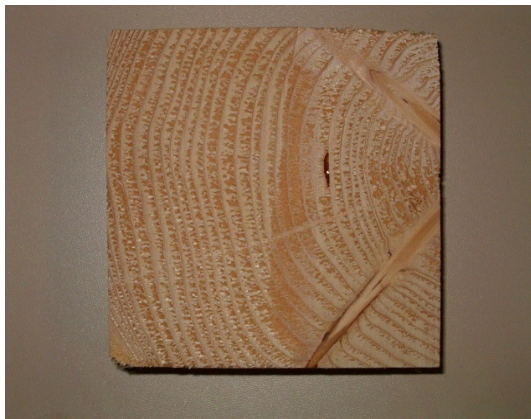


Abbildung 15: Holzstück Russland

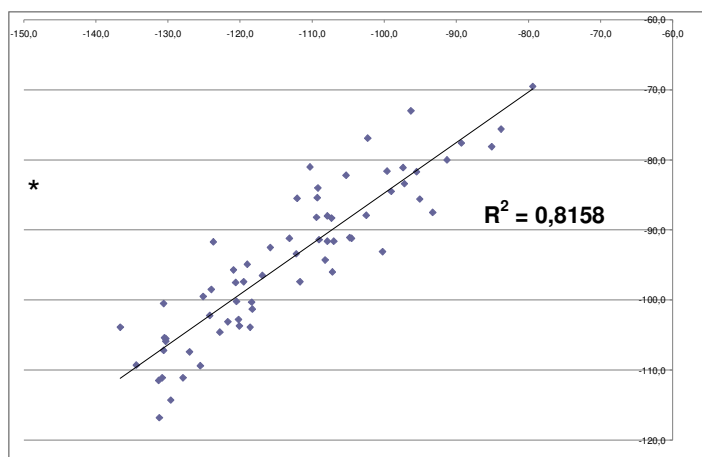
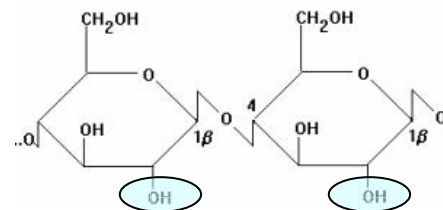
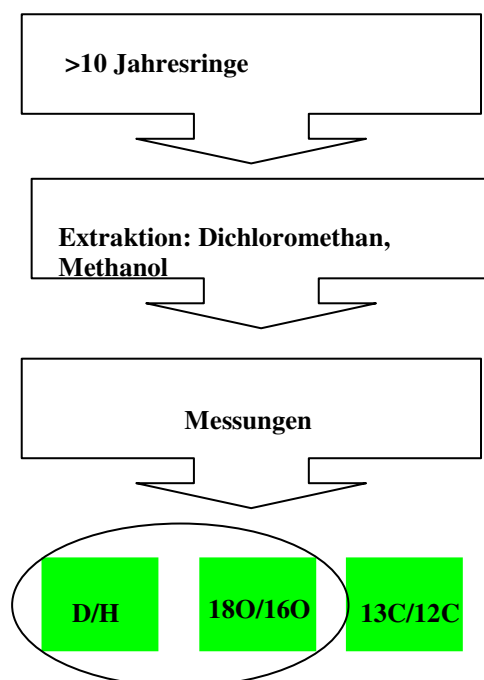
## 5.2 Aufarbeitung der Proben

Alle Proben wurden mit einem handelsüblichen Elektrohobel vom größten Schmutz befreit und abgeschliffen. Danach war es auch möglich, die Jahresringe deutlich zu zählen. Alle Holzstücke oder Baumscheiben wurden mit einer größtmöglichen Anzahl der vorher bestimmten Jahresringe mit einem Dremel über einer Glasschale ausgefräst. Die so gewonnenen feinen Holzspäne wurden über einem Trichter in ein Probengefäß überführt.

Mit einer Kugelmühle wurden die Späne fein vermahlen und zur Extraktion in einen Papierfilter überführt. Die Soxhlet-Extraktion wurde in zwei Schritten durchgeführt: In einem ersten Schritt mit Dichlormethan und in einem zweiten Schritt mit Methanol jeweils für eine Dauer von 4 Stunden. Nur so konnte sichergestellt werden, dass alle polar und apolar löslichen Fremdstoffe entfernt wurden.

Nach der Trocknung über Nacht bei 70° C im Trockenschrank standen die Proben zur Messung bereit. Eine Übersicht der Aufarbeitung gibt Abbildung 16. Die eingefügte Korrelation stellt den Zusammenhang zwischen nitriertem und nicht nitriertem Material, hauptsächlich Zellulose, dar. Ein Ausschnitt der Zellulose weist auf zwei der austauschbaren H-Atome hin, was für alle –OH-Bindungen, nicht für die C-H-Bindungen gilt.

### Übersicht der Aufarbeitung der Proben aus borealen / gemäßigten Regionen



\* aus C. Yapp; Samuel Eppstein; Geochimica et Cosmochimica Acta; 1981; Vol 46, 955-965

Abbildung 16: Übersicht der in der Studie über boreale / gemäßigten Wälder eingesetzten Probenaufarbeitung.

### 5.3 Nitrierung

Es wurde eine Möglichkeit entwickelt, vollständige Nitrierungen endständiger Hydroxylgruppen durchzuführen. Dabei werden diese endständigen Gruppen durch Nitro-Gruppen ( $\text{NO}_2$ ) ausgetauscht. Dies ermöglicht es, eine Austauschreaktion des Wasserstoffs mit Fremdwasser (z.B. beim Flößen) auszuschließen. Die Methode wurde von **Alexander** und **Mitchell 1949** vorgeschlagen. Jedoch wurde deren Vorgehensweise bei der Nitrierung insofern abgeändert, dass nur ca. 200 mg des Holzes mit 5 ml Nitriersäure versetzt wurden. Ein anderer Vorversuch ergab, dass die Nitrierung bei dem hier angewendeten Verfahren erst nach mindestens 25 Minuten vollständig abgeschlossen ist.

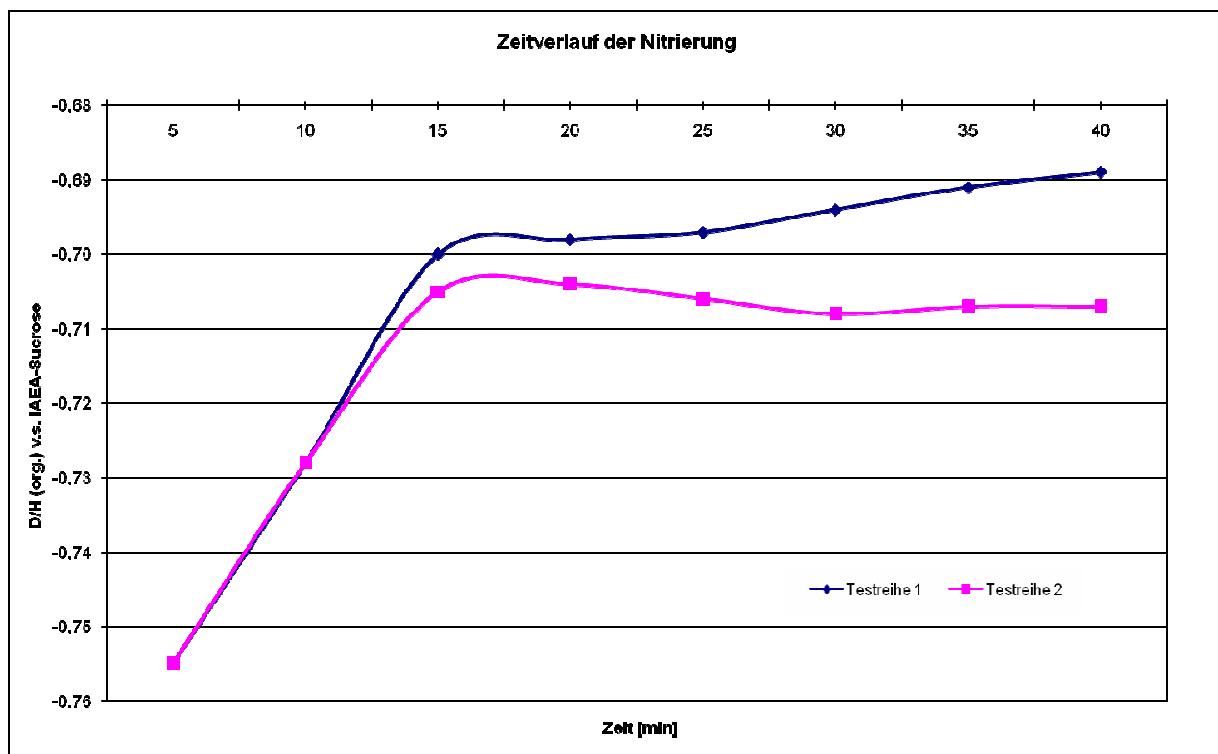


Abbildung 17: Zeitverlauf bei der Nitrierung im Vorversuch

Aus diesem Grunde wurde die Reaktionszeit auf mindestens 30 Minuten festgelegt, um abzusichern, dass die Reaktion vollständig ablaufen kann. Danach wird die Reaktion der Probe im Zentrifugenröhrchen durch Zugabe von destilliertem Wasser abgebrochen. Dazu wird das Zentrifugenröhrchen vorsichtig mit Wasser aufgefüllt und danach drei Minuten bei 3000 rpm zentrifugiert. Der Überstand wird abdekantiert und verworfen. Dieser Vorgang wird 5-mal wiederholt. Anschließend werden die Proben im Trockenschrank bei 70 °C über Nacht getrocknet.

Gewartet werden muss die Verbrennungssäule, wenn der Gasstrom des Systems (Flow) unter 40 ml pro Minute sinkt oder der Background größer als  $1 \cdot 10^{-4}$  ist. Es kann mit diesem System eine Anzahl von über 100 Proben gemessen werden. Danach ist die Säule zu wechseln.

## 5.4 Ergebnisse Isotopenverhältnisse gemäßigte und boreale Wälder

### 5.4.1 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ - Schweden

Gemessen wurde die extrahierten und getrockneten Holzproben. Dabei liegen jedem Probenstandort mindestens Proben fünf einzelner Bäume zu Grunde. Jede Einzelprobe wurde dreifach vermessen und daraus der Mittelwert für den Einzelbaum gebildet. Diese fünf Mittelwerte wiederum wurden zu einem „Gesamtmittelwert“ für einen Standort zusammengefasst. In der Abbildung 18 wurde jeweils der entsprechende Wert eingetragen.

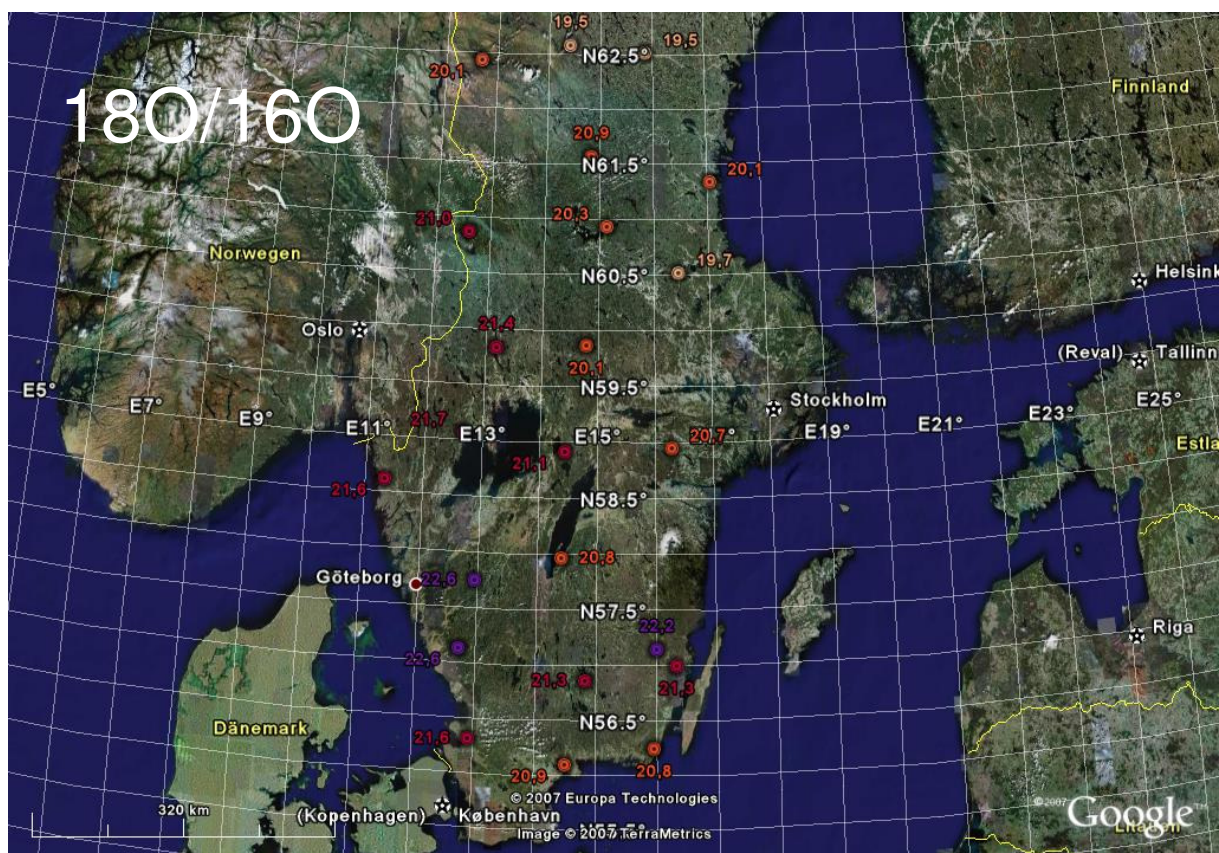


Abbildung 18:  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse der schwedischen Fichtenproben.

Die  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse des organisch gebundenen Sauerstoffs liegen zwischen +19,5‰ und +22,6‰, haben also eine Schwankungsbreite von 3,1‰. Die maximale Standardabweichung des einzelnen Standortes beträgt  $\pm 0,8$  ‰ und liegt im Mittel bei  $\pm 0,53$  ‰. Bei der Betrachtung der Werte kann man einen deutlichen Trend erkennen. Von Südwesten nach Nordosten nehmen die Werte ab, mit den höchsten Werten um Göteborg. Jedoch fallen die Werte an der Südküste heraus. Dies kann damit zusammenhängen, dass Göteborg und Teile Südschwedens vom Niederschlag beregnet werden, der unmittelbar vom Meerwasser der Nordsee und des Kattegats stammt, während die Niederschläge an der Südküste der Ostsee aus einem Wasser herkommen, dessen chemische und isopenmäßige Zusammensetzung von den umliegenden kontinentalen Süßwässern bestimmt wird, die gegenüber dem Meerwasser abgereichert sind. Doch müssen bei der Bewertung noch die Bedingungen des örtlichen Standortes ebenso wie die Ergebnisse anderer Stabilisotopenpaare mit berücksichtigt werden.

#### 5.4.2 D/H- Schweden

Die D/H-Werte folgen einem deutlicheren Muster als die  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  -Werte, abgesehen davon, dass der  $\delta$ -Wert des D/H-Verhältnisses per Definition bei dem niedrigen natürlichen Anteil des Deuteriums am Wasserstoff um den Faktor 10 sensibler ist. Die D/H-Verhältnisse liegen zwischen -57,5 ‰ und -105,8 ‰ und haben eine Schwankungsbreite von 48,3 ‰. Die Standardabweichungen liegen bei der D/H-Messung in einem Bereich zwischen  $\pm 2,3$  ‰ und  $\pm 11,8$  ‰, im Mittel bei  $\pm 7,6$  ‰. Die Anreicherung in Nord-Süd-Richtung ist deutlich zu erkennen, ebenso ein Kontinentaleffekt in Südschweden. Das Bild, das einige  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte dort ergeben haben, kann nicht bestätigt werden.

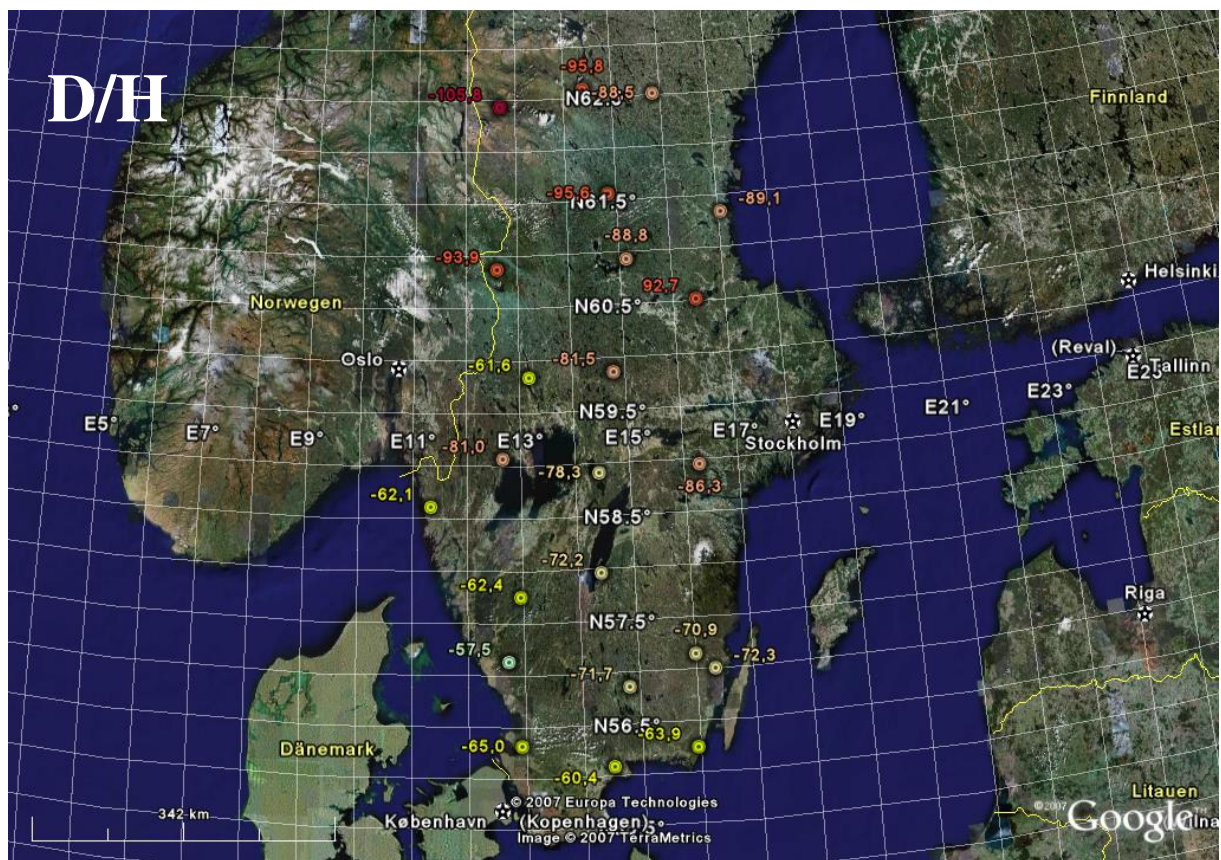


Abbildung 19: D/H-Verhältnisse der schwedischen Fichtenproben.

Als „Ausreißer“ ist ein Standort mit der Nummer 13 und dem Wert von -61,6 in Mittelschweden zu betrachten. Die örtliche Betrachtung mittels Google Earth® brachte kein weiteres Indiz. Nach den vorliegenden Angaben wurden die Proben nahe einem Binnensee gezogen, ohne dass dazu weitere Angaben vorliegen. Diese Probe war bei Anlieferung sehr feucht und dadurch auch schon sehr mit Pilzen befallen. Da sie nicht die einzige Probe in diesen Zustand war, kann kein direkter Zusammenhang hergestellt werden.

#### 5.4.3 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ – Schweden

Als weiterer Parameter wurde das  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis ermittelt. Die Ergebnisse lagen zwischen -25,4 ‰ und -26,8 ‰. Bei Betrachtung dieser Werte ist kein Trend zu erkennen (siehe Abbildung 20). Somit kann man die  $\text{C}^{12}/\text{C}^{13}$ -Isotopenverhältnisse nicht zur weiteren regionalen Differenzierung heranziehen, wohl aber zur Überprüfung von Chargen. Das Ergebnis ist insofern wenig überraschend, als das  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis im Wesentlichen vom Klima, besonders von der Wasserversorgung abhängt. Diese scheint im untersuchten Gebiet nicht limitierend zu sein.

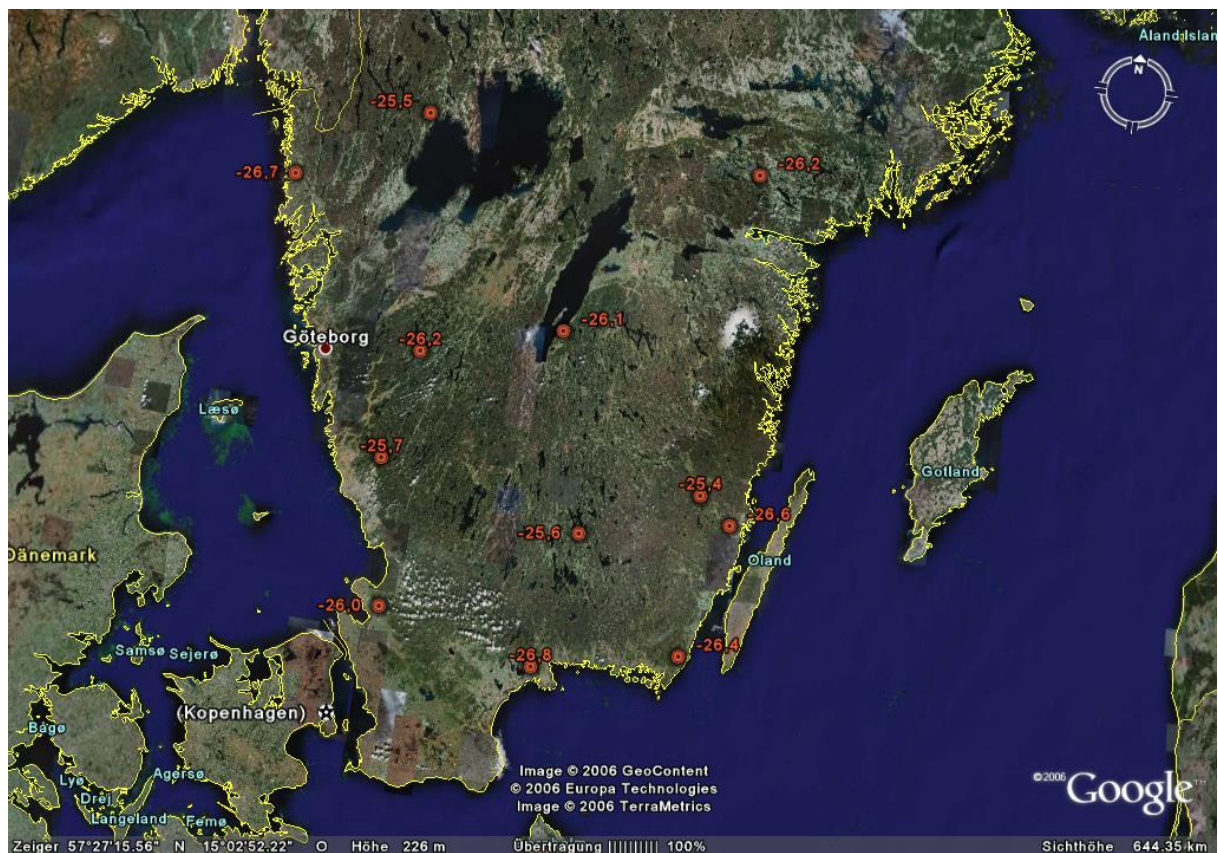


Abbildung 20:  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse der schwedischen Fichtenproben

#### 5.4.4 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Russland

In der Abbildung 21 werden die  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Ergebnisse des organisch-gebundenen Sauerstoffs der Probenstandorte in Russland aufgetragen. Mit einer Schwankungsbreite von 4 ‰ liegen die Werte zwischen +17,6 ‰ und +21,6 ‰. Sie haben eine mittlere Standardabweichung von  $\pm 0,4$  ‰. Auch hier ist ein Trend erkennbar. Nach Osten und Norden hin orientiert nehmen die Werte ab. Die niedrigsten Werte werden am Westhang des nördlichen Urals beobachtet. Im Vergleich zu den schwedischen Proben fällt auf, dass Minimal- und Maximalwert nicht so hoch wie die schwedischen Werte sind, und dass die russischen Werte im Ganzen niedriger ausfallen. Damit zeigen sie den erwarteten Kontinentaleffekt der Abreicherung, überlagert durch das Süd-Nord-Gefälle.

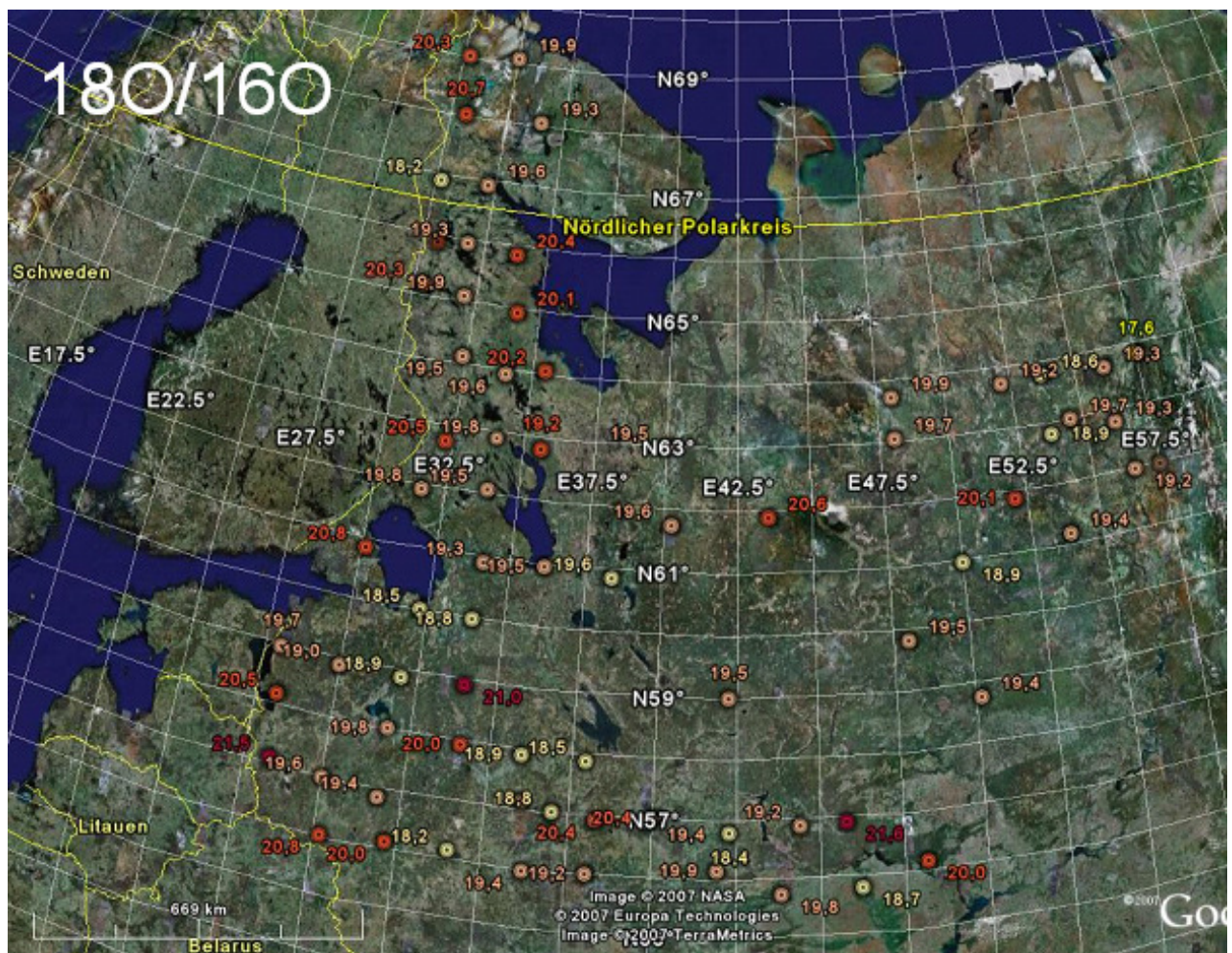


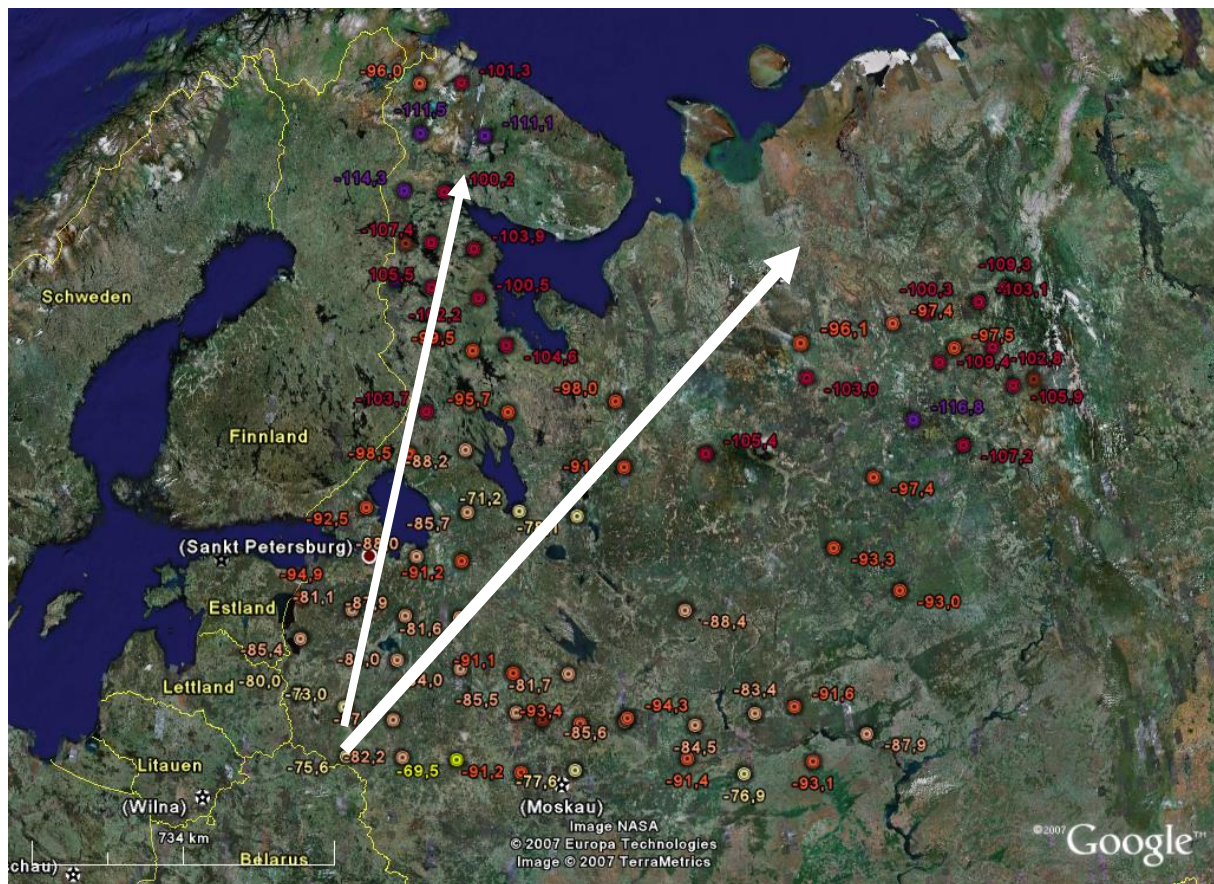
Abbildung 21:  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse der russischen Fichtenproben

Allerdings ist auch hier für die  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte auffällig, dass sie offenbar stärker lokale Effekte widerspiegeln. Im südlichen Teil des Waldgürtels ebenso entlang der Grenzen zum Baltikum und zu Finnland findet man die relativ positiven Werte, während die Weite der Taiga bis zum Ural hin sehr gleichmäßige negativere Werte aufweist.

#### 5.4.5 D/H- Russland

Betrachtet man die D/H-Werte in Abbildung 22 von Russland, so sind wiederum Unterschiede zu den schwedischen Werten deutlich zu erkennen. Die russischen Messwerte im untersuchten Bereich des nördlichen europäischen Russland liegen in einem Bereich von  $-79,4\text{‰}$  und  $-136,6\text{‰}$ , haben eine Schwankungsbreite von  $57,2\text{‰}$  und eine mittlere Standardabweichung von  $\pm 6,9 \text{‰}$ . Insgesamt sind diese Werte abgereicherter, d.h. negativer und lassen eine Tendenz der Abreicherung von Südwesten nach Nordosten erkennen.





**Abbildung 22:** D/H-Verhältnisse der russischen Fichtenproben

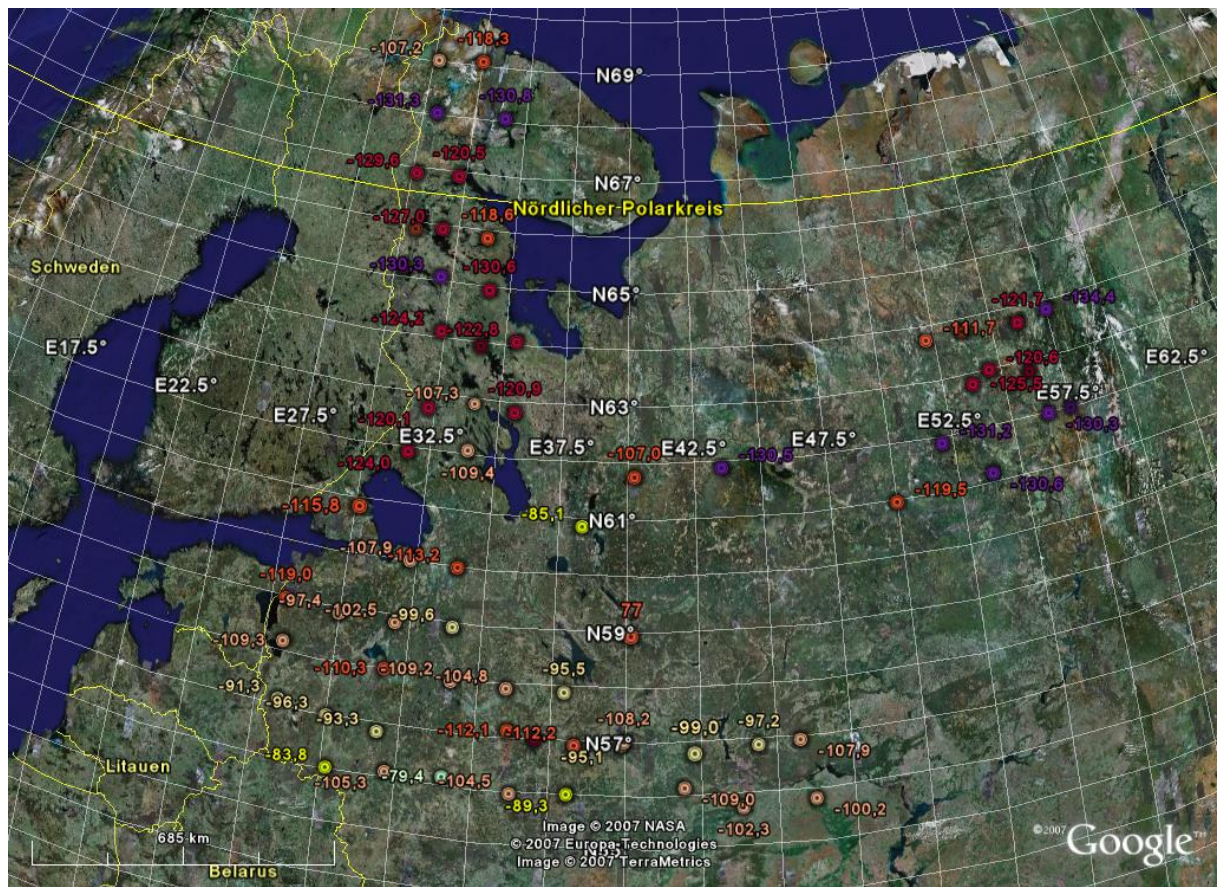
Dabei ist es auch verständlich, dass bei einer so großen Fläche auch wieder lokale Einflüsse eine Rolle spielen. So liegt der Standort Nr. 120 mit dem Messwert  $-71,2\%$  in unmittelbarer Nähe zu einem See (Onega-See). Entsprechendes gilt für den Probenstandort Nr. 56 mit dem Wert  $-116,8\%$ . Dieser liegt direkt an einem stark mäandrierenden Fluss (Fluss „Vycheгда“), der aus dem Ural kommt. Somit ist für diese Proben mit einem Einfluss des Isotopengehaltes des Gewässers auf die Isotopenverhältnisse zu rechnen, wie Beispiele aus der Literatur zeigen. Allerdings kann nicht für alle Werte, die aus dem Profil herausfallen, auf den ersten Blick nach den Informationen mit Google Earth® die lokale Besonderheit erklärt werden. Dazu müssten weitergehende Informationen vorhanden sein.

Eine Auftragung der D/H-Messergebnisse als Median brachte keine großen Veränderungen zu der Übersicht der arithmetischen Mittelwerte. Die Tendenzen bleiben bestehen und auch die auffallenden „Ausreißer“ sind immer noch vorhanden. Grundsätzlich liefert aber das D/H-Verhältnis, nicht nur wegen seiner um den Faktor 10 höheren Spannbreite aus Gründen der Definition, sondern auch mit Blick auf die biochemischen Mechanismen bessere Ergebnisse. Der Wasserstoff kann nur aus dem Wasser im Synthesemedium der Pflanze entnommen werden, während der Luftsauerstoff mit seinem abweichenden Isotopenverhältnis neben dem des Wassers ebenfalls eingebaut wird. Der Luftsauerstoff aber ist weltweit in seinem  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis konstant und damit kein geografisch spezifisches Kriterium.

#### 5.4.6 *DH-Werte nitriert Russland*

Um einen neuen Parameter zu erhalten und vor allem um eine in der Literatur gängige und damit vergleichbare Methode anzuwenden, wurden die Holzproben aus dem russischen Norden nitriert. Die Ergebnisse wurden nach dem bereits erwähnten Mustern ausgewertet und die Graphik (Abbildung 24) eingetragen. Im Vergleich zu den unnitrierten D/H-Werten hat sich die Spannweite im Wertebereich von -57,2 ‰ bis -105,8 ‰ auf 47,5 ‰ erniedrigt. (Das D/H-Verhältnis unnitrierter Proben lag zwischen -79,4 ‰ und -136,6 ‰). Durch die Nitrierung soll der Einfluss von Fremdwasser während Transport und Lagerung ausgeschlossen werden. Alle Werte sind abgereicherter und somit negativer. Die Tendenz, aber auch die Auffälligkeiten einiger Werte sind erhalten geblieben. Im Vergleich beider Verfahren ergibt sich für die Nitrierung keine Verbesserung. Die gegenüber den nicht-nitrierten Proben beobachtete Abreicherung könnte durch unterschiedliche Isotopenfraktionierungen beim biochemischen Einbau des Wasserstoffs einmal in die -OH-Gruppe oder direkt bei der Bindung an den Kohlenstoff hervorgerufen werden. Dass die sogenannten „Ausreißer“ erhalten bleiben, muss zu dem Schluss führen, dass hier lokale Effekte eine Rolle spielen. Dies kann allerdings für die Identifizierung einzelner begrenzter Gebiete durchaus von Vorteil sein.

Es ist noch zu testen, ob die Nitrierung für die gegenüber den paläoklimatologischen Zeiträumen kurzen Wege zwischen Erzeugung und Verbrauch tatsächlich den Schritt der Nitrierung und damit den probentechnischen Aufwand erforderlich machen.



**Abbildung 23:** D/H-Verhältnisse der russischen Fichtenproben mit nitriertem Holz zum Abspalten der austauschbaren –OH-Gruppen der Zellulose.

#### 5.4.7 Abhängigkeit der D/H-Werte von der geografischen Position in Russland

Die D/H-Werte in dem in Abbildung 24 ausgewählten Korridor wurden zur Analyse der geografischen Abhängigkeit als reine Süd-Nord-Komponente ausgewählt. Dabei ergibt sich eine Korrelation, die aber doch durch lokale Gegebenheiten überlagert wird, wie das Bestimmtheitsmaß  $r^2 = 0.66$  zeigt. Das können hydrologische Besonderheiten, Höheneffekte, Wetterscheiden oder andere Effekte sein.

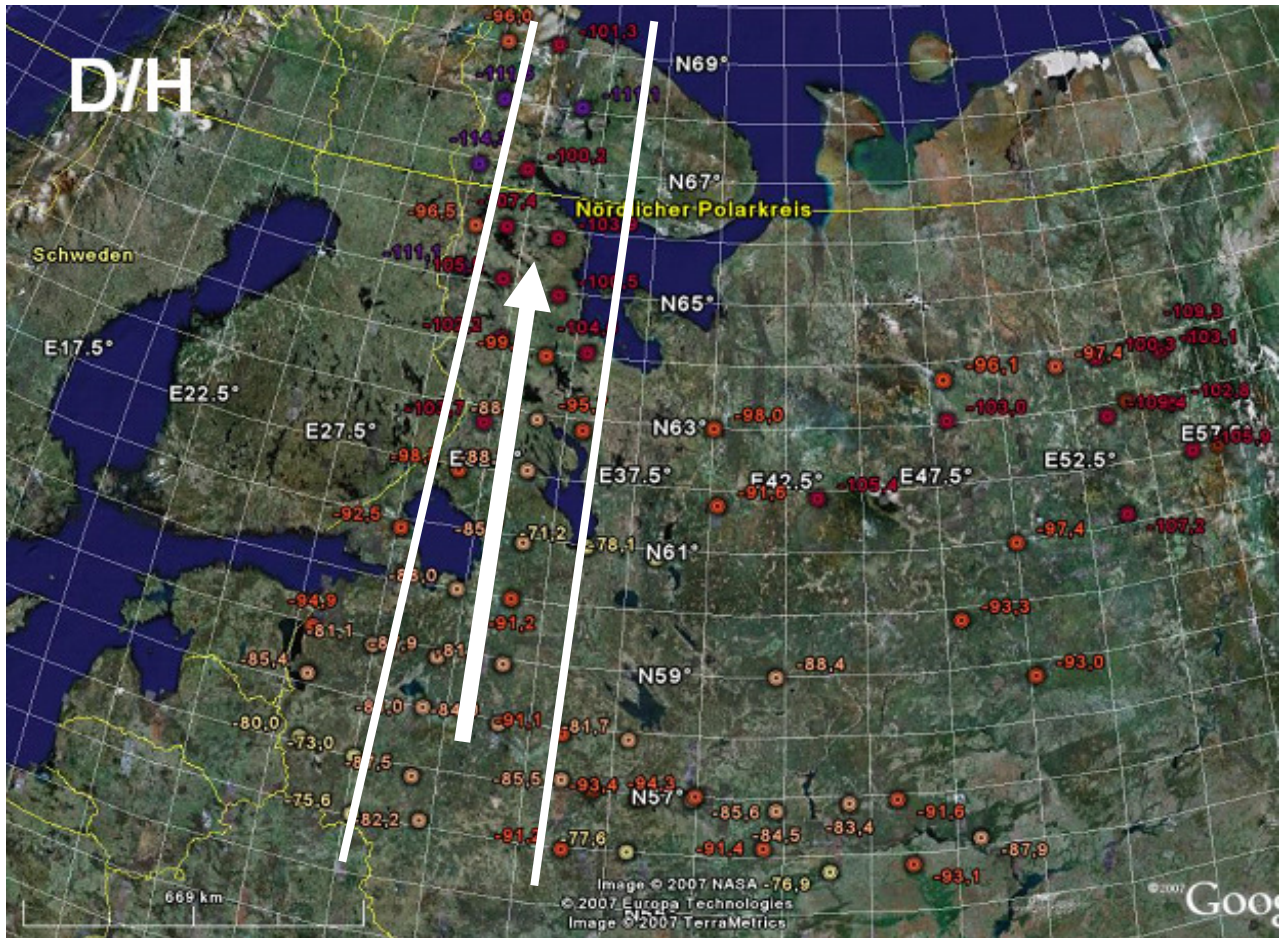


Abbildung 24: Korridor für die D/H-Messwerte, die für eine Betrachtung der Abhängigkeit vom rein geografischen Parameter der Breite ausgewählt worden sind.

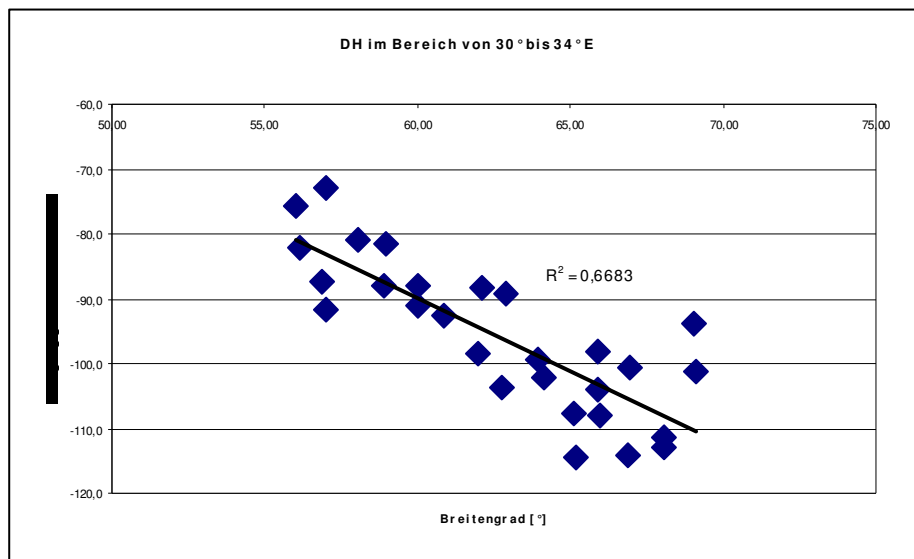


Abbildung 25: Korrelation des D/H- und  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ - Wertes mit der geografischen Position in Russland

#### 5.4.8 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Russland

Die  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Werte, die an den russischen Holzproben gemessen worden sind, entsprechen denen von Schweden. Sie haben einen Wertebereich zwischen  $-24,0\text{‰}$  und  $-27,3\text{‰}$  bei einer mittleren Standardabweichung von  $\pm 1,2\text{‰}$ . Die Ergebnisse entsprechen den bisherigen Befunden, aber nicht in deren Deutlichkeit, da offenbar die örtlichen physiologischen Bedingungen und der Einfluss des aus dem Boden austretenden Kohlendioxids mit anderer isotoper Zusammensetzung das Resultat beeinflussen. Darauf weist die größere Spannweite der Messwerte hin.

Dieser Parameter kann zur Identifizierung von Chargen herangezogen werden, ist aber nach derzeitiger Auffassung für geografische Zuordnungen weniger brauchbar.

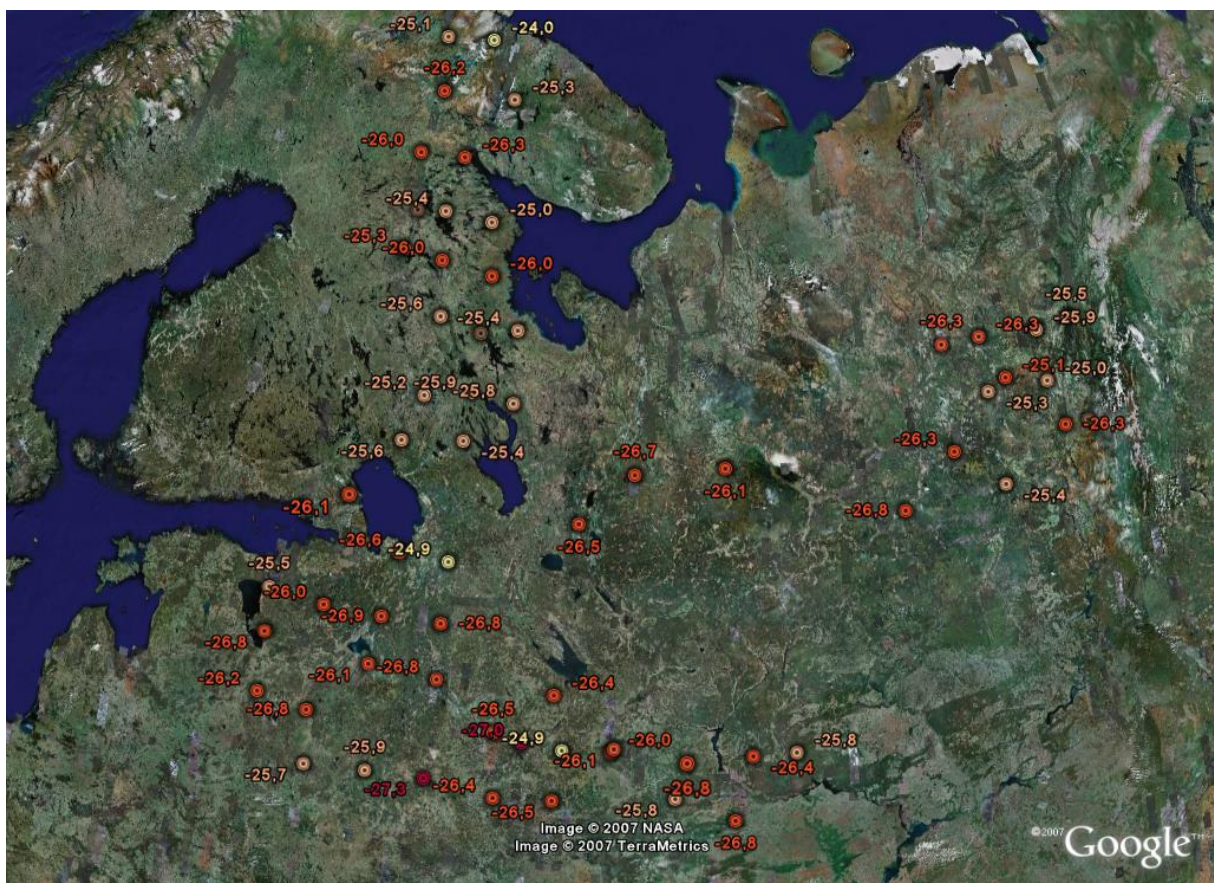


Abbildung 26:  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse der russischen Fichtenproben

## 5.5 Vergleich boreale und gemäßigte Wälder

Zunächst werden noch einmal in Tabelle 6 die Ergebnisse miteinander verglichen. Dabei wird die Abreicherung in Richtung Osten deutlich, ebenso die Verschiebung der D/H-Werte durch die Abtrennung des an die OH-Gruppen gebundenen Wasserstoffs.

**Tabelle 6:** Vergleich der Messbereiche der meist beprobten Länder.

<b>Land</b>	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{organisch}}$	$\text{D}/\text{H}_{\text{organisch}}$	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$
<b>Schweden</b>	19.5 – 22.6 ‰	- 57.5 - - 105.8 ‰	- 25.4 - - 26.8 ‰
<b>Russland</b>	17.6 – 21.1 ‰	- 79.4 - - 136.6 ‰	- 24.0 - - 27.3 ‰
<b>nitriert</b>		- 57.2 - -105.8 ‰	

Um die geografische Tendenz besser herauszuarbeiten, werden auch noch einige Daten aus benachbarten Ländern mit herangezogen, hier aus Finnland und Polen. Dabei wird die Tendenz zur Abreicherung in nördlicher und östlicher Richtung für sowohl die  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ - als auch für die D/H-Werte noch besser verdeutlicht (Abbildung 27 und Abbildung 28).

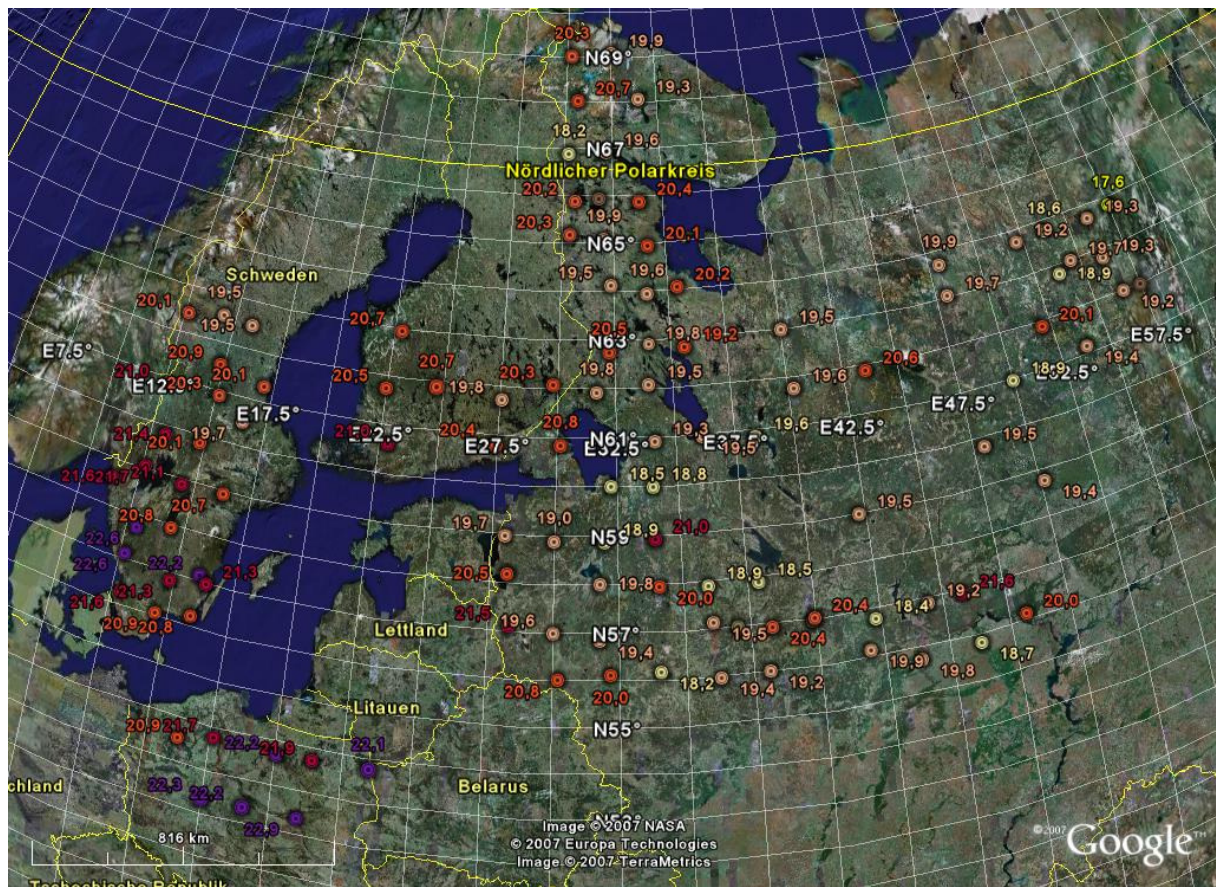


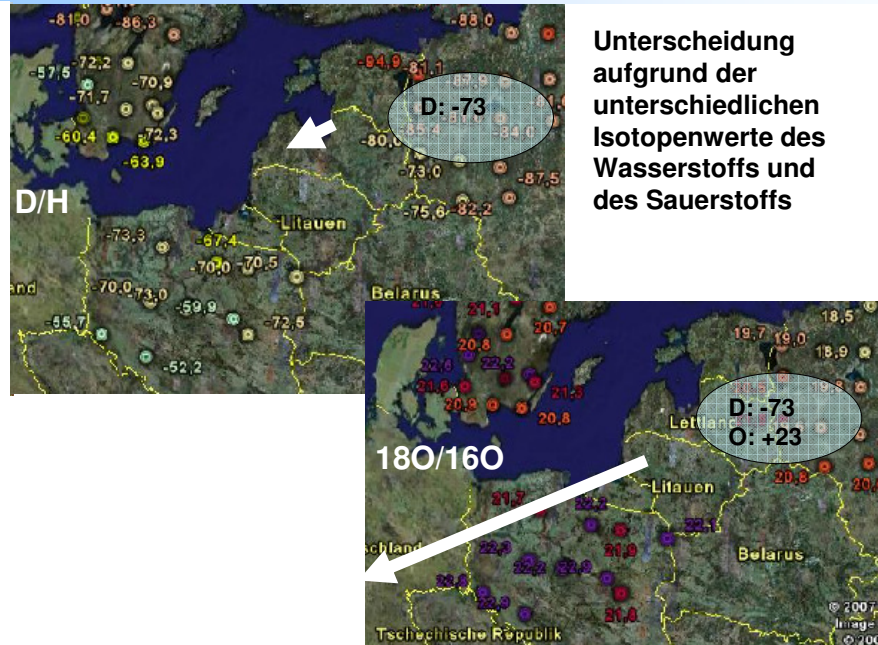
Abbildung 27: Gesamtübersicht der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte von Holzproben aus dem nördlichen Osteuropa



**Abbildung 28:** Gesamtübersicht der D/H-Werte von Holzproben aus dem nördlichen Osteuropa

Vergleicht man die einzelnen Standorte in ihren  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ - und D/H-Werten miteinander, so wird deutlich, dass bestimmte Kombinationen beider Werte keinesfalls gleichmäßig vorkommen. Ein D/H-Wert von  $-73\text{‰}$  wurde sowohl an der russisch-lettischen Grenze als auch in Polen gemessen, aber die zugehörigen  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte unterscheiden sich mit  $+21.5\text{‰}$  und  $+22.5\text{‰}$ .





Unterscheidung  
aufgrund der  
unterschiedlichen  
Isotopenwerte des  
Wasserstoffs und  
des Sauerstoffs

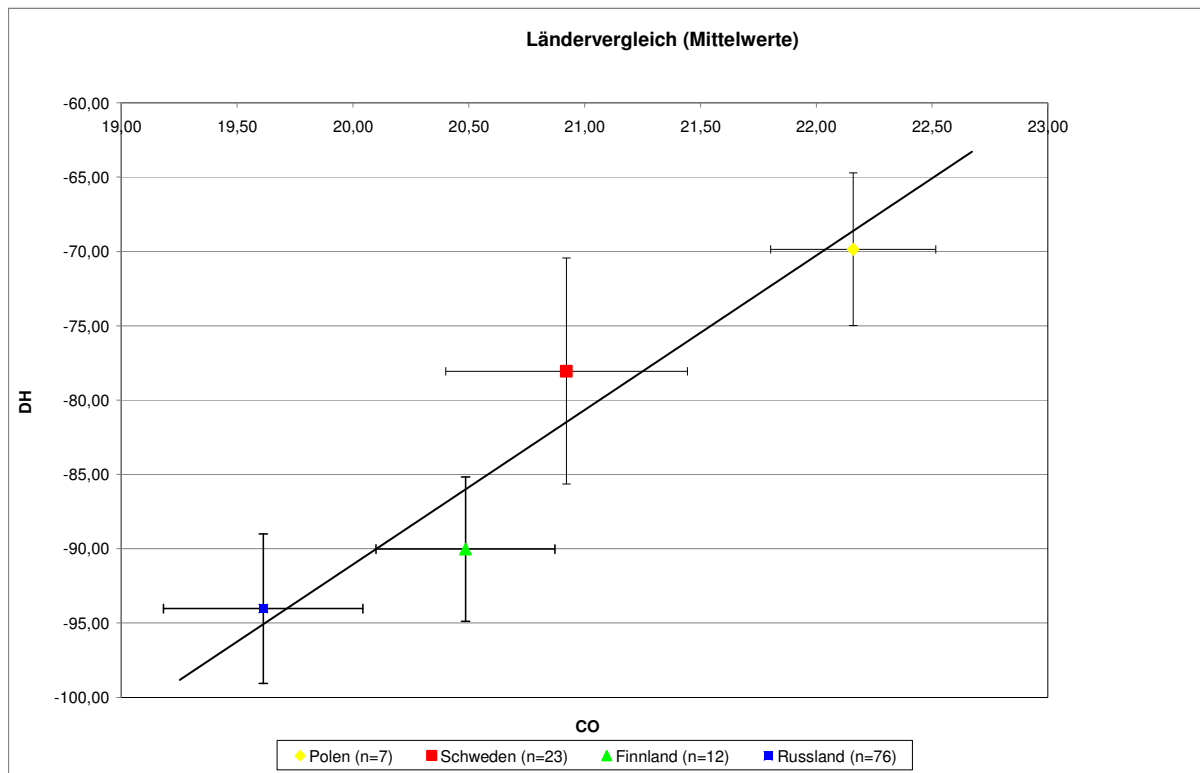
**Abbildung 29:** Die Kombination der beiden Isotopenpaare des Wasserstoffs und des Sauerstoffs ermöglicht eine genauere geografische Zuordnung

Dabei war auch zu erwarten, dass aufgrund der „meteoric water line“, der engen natürlichen Korrelation zwischen dem D/H- und  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis im Niederschlag, dies wenn auch nicht mit so strengem Maß, so doch in dem Verhältnis der beiden Isotopenpaare niederschlägt. Dabei ist allerdings zu beachten, dass sich das D/H- und das  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis zueinander im Gewebewasser der Blätter bzw. Nadeln als Orten der Photosynthese nicht mehr auf der „meteoric water line“ bewegt, sondern auf der sogenannten Verdunstungsgeraden, deren Steigung von der Craig-Gleichung mit der Steigung 8 abweicht. Wird aus den Mittelwerten in Abbildung 30 eine Ausgleichsgerade errechnet, so schlägt sich dies in der Steigung nieder. Die Gleichung errechnet sich zu:

$$\delta (\text{D/H}) \text{‰} = 10 \delta \text{ } ^{18}\text{O}/^{16}\text{O} - 294$$

$$r^2 = 0.67.$$

Das Bestimmtheitsmaß sagt aus, dass nur zwei Drittel des Stabilisotopengehaltes in der Biomasse, meist Zellulose, von der Zusammensetzung des Wassers bestimmt wird. Dies entspricht Messungen aus dem Stoffwechsel. Der Schnittpunkt mit der x-Achse weist auf die Fraktionierung im Stoffwechsel hin.



**Abbildung 30:** Korrelation der D/H- und  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte von Holzproben aus dem nördlichen Osteuropa (Trendlinie als Orientierung).

In Abbildung 30 wird aber auch die Streubreite innerhalb eines politischen Gebietes deutlich. Dazu muss aber auch betont werden, dass politische Grenzen selten mit physikalischen Grenzen übereinstimmen, und dass die Stabilisotopenwerte sich eben an physikalischen Gradienten orientieren. Einerseits kann diese Variation dazu genutzt werden, um einzelne Herkünfte innerhalb eines Landes zu unterscheiden, andererseits sind aber noch andere Isotopenpaare hinzuzuziehen, um eine weitere Differenzierung zu ermöglichen. Dies wird an einer Zusammenstellung der D/H- und  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte deutlich, die zusammengestellt wurden, um schwedische und russische Proben unterscheiden zu können (Abbildung 31).

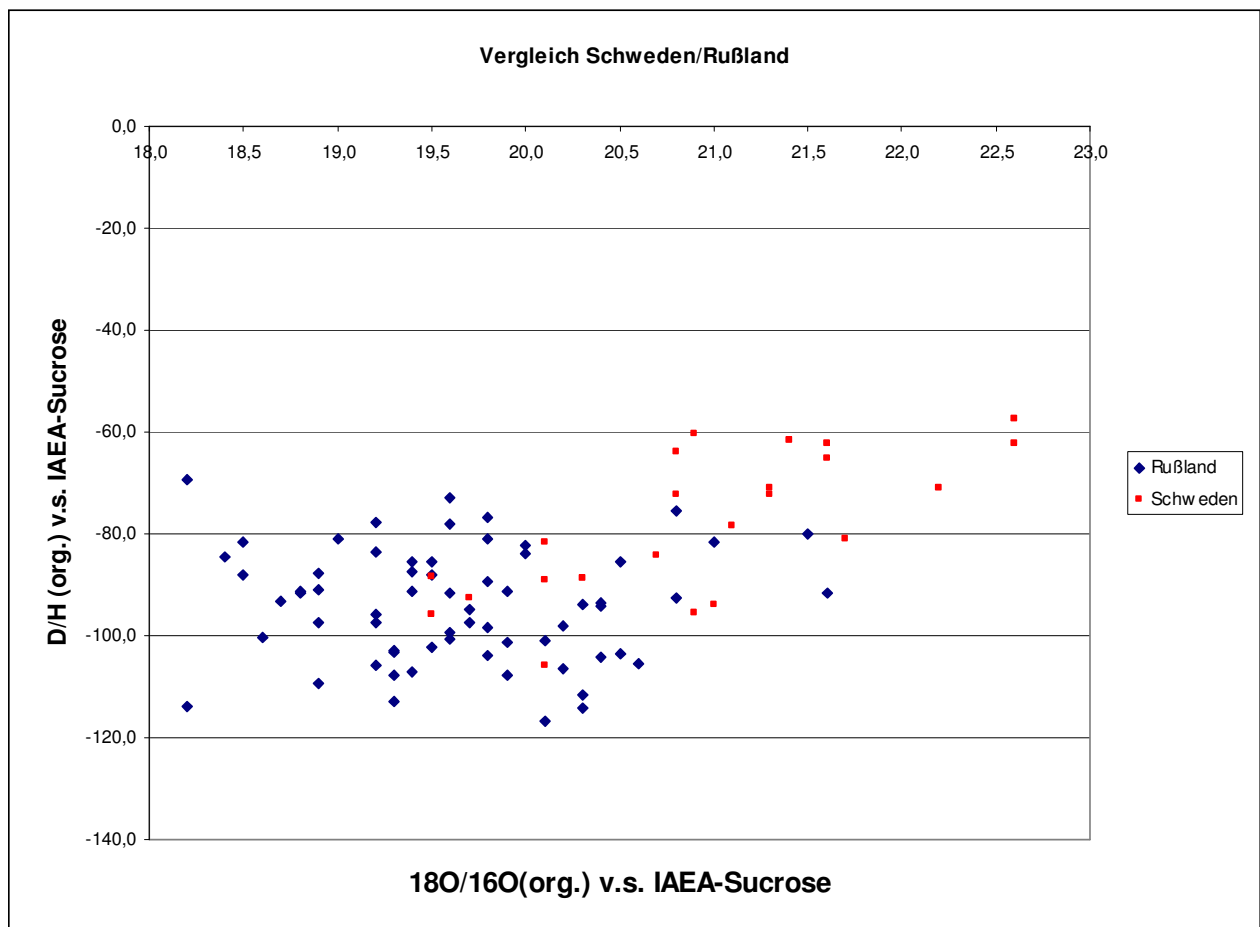
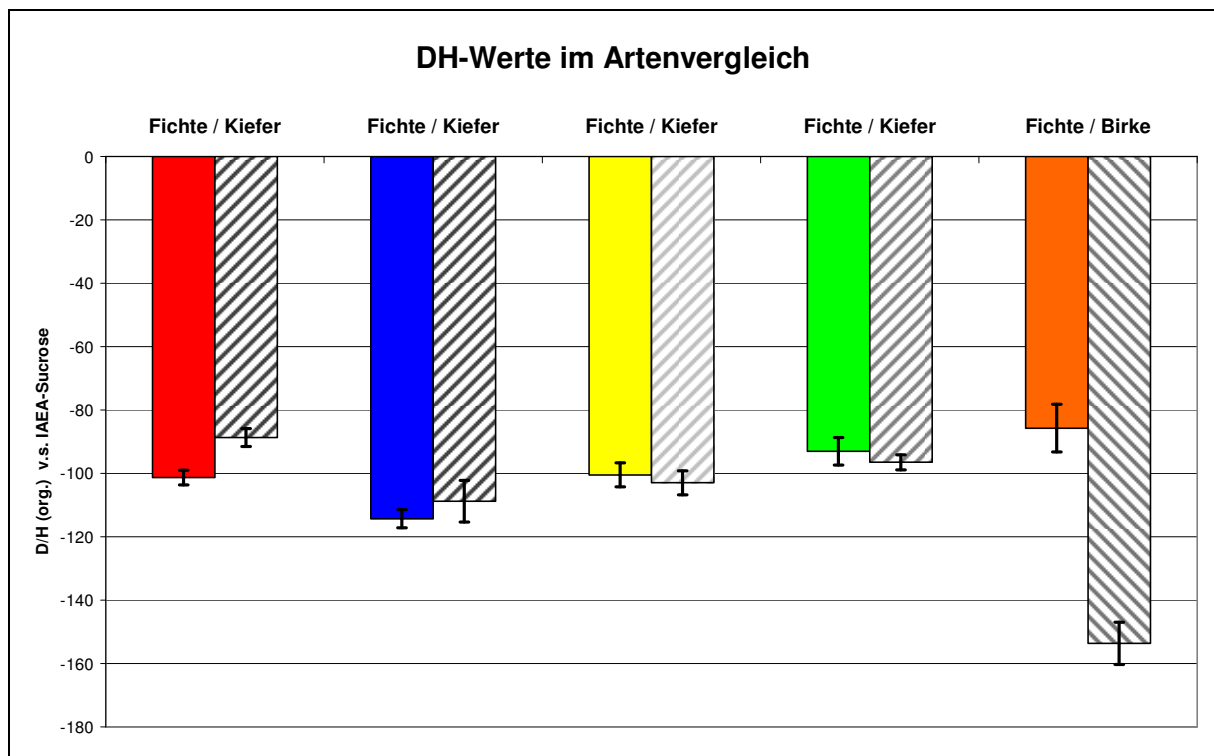


Abbildung 31: D/H- und  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte schwedischer und russischer Holzproben

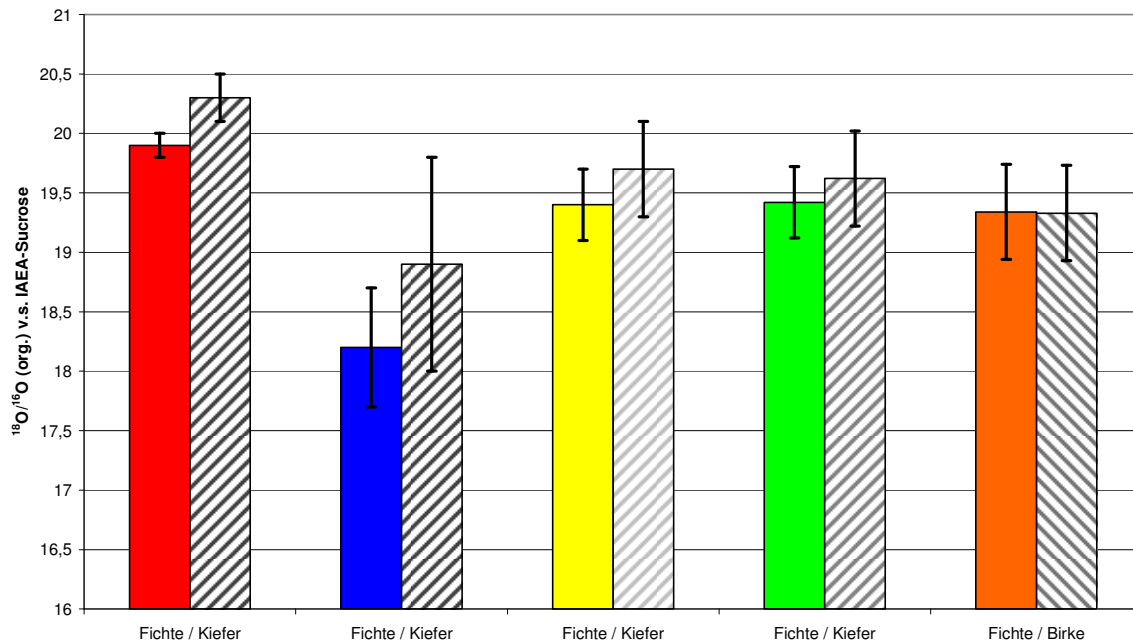
Von Interesse ist dabei auch noch, ob die botanische (systematische) Art des Holzes von Bedeutung ist. Vergleicht man die D/H-Werte von Holz, das an einem Standort, aber von verschiedenen Arten beprobt worden ist, so ist festzustellen, dass zwischen den an den untersuchten Standorten beprobten Nadelbäumen praktisch kein Unterschied festzustellen ist, dass die Werte zwischen Nadel- und Laubbäumen dagegen deutlich differieren (Abbildung 32). Das sind zwar nur erste Messwerte, doch sind sie im Einklang mit den bisherigen Erfahrungen der Isotopenfraktionierung in den Nadeln und Blättern der Pflanzen. Die Nadeln der *Coniferopsida* (Nadelbäume) verfolgen eine andere Strategie des Wasserhaushaltes als die meisten der *Angiospermen* (Blütenpflanzen). Gerade unter den Bedingungen des borealen Waldes sind die immergrünen Nadelhölzer zu einem sparsamen Wasserhaushalt auch in den Zeiten des gefrorenen Wassers gezwungen, während die sommergrünen *Angiospermen*, wie die Birke, in der Vegetationsperiode aus dem Vollen schöpfen können. Sie öffnen sich dabei auch mehr dem Austausch mit der Luftfeuchte und die Anreicherung hängt mehr von den jeweiligen Umgebungsbedingungen ab, wie dem Tagesgang der Luftfeuchte.



**Abbildung 32:** D/H-Werte verschiedener Arten an einem Standort.

Die  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte zwischen den Arten am selben Standort dagegen unterscheiden sich nach diesen ersten Ergebnissen nicht (Abbildung 33). Dies kann seine Ursache im Einfluss des mit eingebauten Luftsauerstoff haben, doch sind das natürlich nur erste Beobachtungen, die einer weiteren Untersuchung bedürfen.

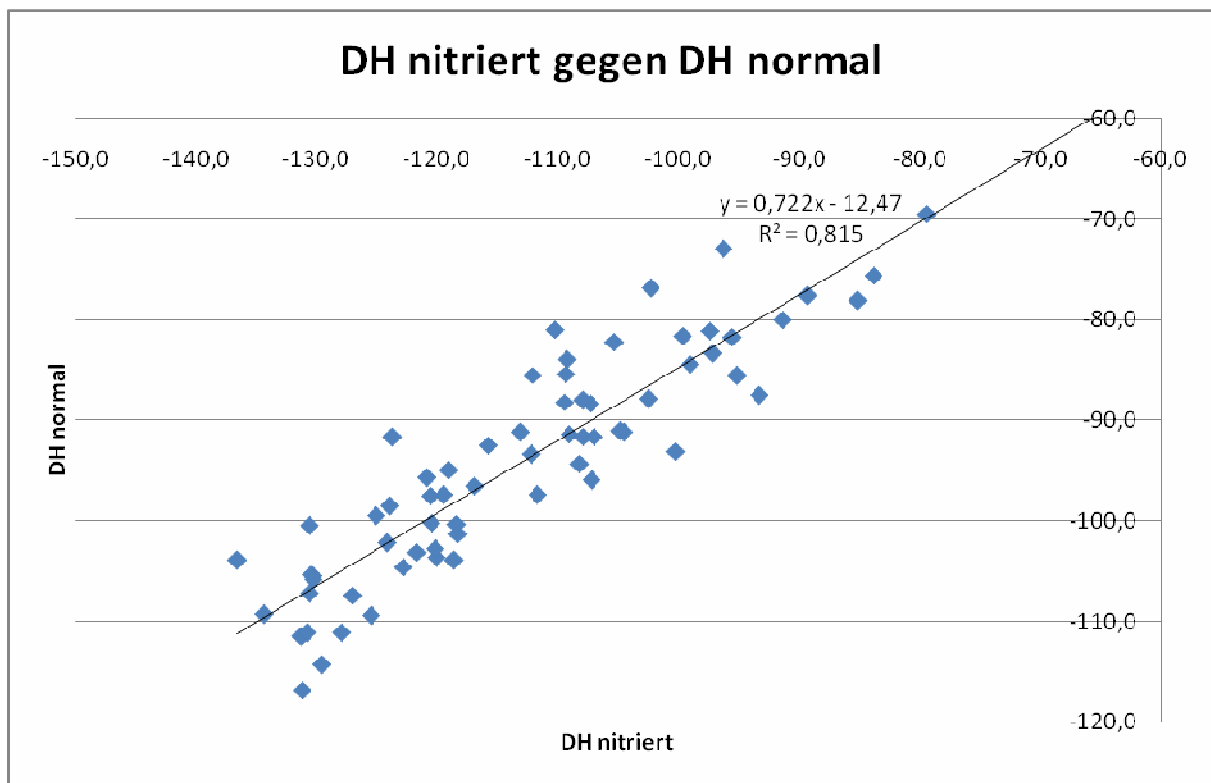
### CO-Werte im Artenvergleich



**Abbildung 33:**  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte verschiedener Arten am selben Standort

In weiteren Untersuchungen ist noch zu klären, inwieweit die Nitrierung wirklich notwendig ist, und ob dieser Arbeitsschritt ausgelassen werden kann. Nach den derzeitigen Ergebnissen sind die D/H-Werte ohne und nach Nitrierung eng miteinander korreliert (

Abbildung 34) Obwohl das Bestimmtheitsmaß mit  $r^2 = 0.82$  hoch ist, so kann doch ein Einfluss auf die austauschbaren OH-Gruppen nicht ausgeschlossen werden. Darauf weist auch die von 1 abweichende Steigung hin. Doch die Verschiebung der Gerade kann durch die unterschiedliche Bindung des Wasserstoffs und den dabei auftretenden Isotopieeffekten verursacht werden.



**Abbildung 34:** Vergleich der D/H-Werte nitrierter und nicht-nitrierter Proben

## 5.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die D/H- und die  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte des organisch-gebundenen Wasserstoffs und Sauerstoffs zeigen über das nördliche Osteuropa großräumig die Tendenz zur Abreicherung.

Besonders ausgeprägt gilt dies für den Wasserstoff, der am Besten die Abreicherung im weltweiten Wasserkreislauf im organischen Material widerspiegelt und damit eine regionale Zuordnung ermöglicht.

Dabei überlagern allerdings lokale Einflüsse diese Tendenz. Zum Teil können sie mit der besonderen hydrologischen Situation erklärt werden, z.B. durch die Wasserzufuhr aus höheren Gebirgslagen. In anderen Fällen liegen dazu keine Informationen vor.

Die lokale Variation kann allerdings dazu genutzt werden, Proben aus einzelnen Gebieten kleinräumiger abzugrenzen.

Die Kombination von D/H- und  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werten ermöglicht es, die Abgrenzung zu verbessern, da sie im untersuchten Material Holz nicht so streng miteinander korreliert sind, wie sich das aus den Daten der Niederschläge ergeben sollte.

Es ist zu empfehlen, weitere Isotopenpaare mit hinzuzunehmen, die die lokale Situation des Bodens und von Emissionen widerspiegeln, zum Beispiel Schwefel als mariner Einfluss.

Nach den derzeitigen Ergebnissen zeigen Nadelbäume an einem Standort übereinstimmende Werte. Unterschiedliche Isotopenwerte zwischen Nadel- und Laubbäumen wären mit deren verschiedenen physiologischen Verhalten zu erklären, doch muss dies durch weitere Beobachtungen abgesichert werden.

Es ist dringend zu empfehlen, bei den Probenahmen das GPS einzusetzen, damit die Standorte genau erfasst werden können. Das erleichtert auch die Übersicht mit Hilfe von Google Earth® und kann helfen, besondere Standortbedingungen zu erkennen.

## 6 Studienarbeit Tropenholz

### 6.1 Besonderheiten tropischer Hölzer

Zwischen den tropischen und den borealen Wäldern besteht rein äußerlich der Unterschied darin, dass im tropischen Regenwald Laubbäume den Bestand bilden, während sich die borealen Wälder im Wesentlichen aus Nadelbäumen zusammensetzen. Die Nadelwälder werden praktisch nur von *Picea abies* und *Larix decidua* gebildet, wobei *Picea* das eigentliche Nutzholz liefert. Aufgrund der jahreszeitlichen Periodik ruht der Baum im Nordwinter und beginnt erst mit Anbruch des Frühjahres mit der Anlage neuer großporiger Leitgefäße im Xylem. Diese werden im Laufe der Vegetationsperiode enger und ihre Bildung hört dann im Herbst endgültig auf. Auf diese Weise entstehen Jahresringe, deren Breite Aufschluss über die jeweiligen klimatischen Bedingungen am Standort gibt. Dabei wird sowohl der Ende der letzten Vegetationsperiode über die Speicherung des Materials mit einbezogen. Die Reduktion auf die Temperatur als bestimmenden Parameter allein vernachlässigt andere Faktoren wie zum Beispiel die Wasserversorgung. Dennoch können die Baumringe, die nur in wenigen Jahren mit extremen klimatischen Bedingungen ausfallen können, als eine Art datiertes Archiv betrachtet werden.

Sind die jahreszeitlichen Schwankungen bestimmend für die borealen Wälder, so gilt dies gerade nicht in diesem Maße für die tropischen. Dort bleibt das Klima mit Temperaturen von mindestens 24 °C, mindestens 1500 mm jährlichem Niederschlag und einer relativen Luftfeuchte von wenigstens 75 % weitgehend konstant. Das hat einmal zur Folge, dass nur unter bestimmten Bedingungen Jahresringe ausgebildet werden, z.B. in regelmäßigen Überschwemmungsgebieten wie bei Manaus / Brasilien, und dass zum anderen durch diese Bedingungen keine Baumart einseitig bevorzugt wird. Tropenhölzer zeigen daher in der Regel keine Jahresringe. Vertreter einer Species stehen weit verstreut voneinander entfernt. Es liegt daher nahe, die begehrten wenigen Nutzhölzer in Plantagen zu kultivieren.

Die tropischen Regenwälder sind die artenreichsten Landökosysteme der Erde. Schätzungsweise 70 % aller landgebundenen Arten leben in der tropischen Regenwaldzone. Allein auf sechs Quadratkilometern Regenwald leben im Durchschnitt 1.500 verschiedene blühende Pflanzen- und 750 Baumarten, 400 Vogel-, 150 Schmetterlings-, 100 Reptilien- und 420.000 Insektenarten. Insgesamt wird die Anzahl der verschiedenen Baumarten in Regenwäldern auf 50.000 geschätzt. Im Vergleich dazu gibt es in Mitteleuropa etwa 50 Baumarten. Tropische Regenwälder im Sinne der Florenreiche findet man nur in fünf Regionen: in Südostasien zwischen Thailand/Vietnam und Australien, im Kongobecken, an der Nordküste des Golfes von Guinea, im Amazonasbecken und in Teilen Mittelamerikas.

Wie die meisten der Ökosysteme ist der tropische Regenwald schichtenförmig aufgebaut, wobei für jede Art eine bestimmte Wuchshöhe physiologisch begründet ist. Diese Schichtung wird durch die Absorption des Lichtes, das Abfangen des Niederschlages, sowie das Bremsen von Luftbewegungen und den Transport von Nährstoffen bestimmt. In der Regel weist der Gradient von oben nach unten. Wirtschaftlich von Interesse sind vor allem die höchsten Bäume. Werden sie gefällt, so wird dadurch das gesamte System beeinflusst.



Es war schon allein wegen der Größe der Stämme der tropischen Bäume nur möglich, mit Bohrkernen zu arbeiten.

## 6.2 Artenspektrum

Aufgrund der großen Artvielfalt und der großen Entfernung von zwei gleichen Baumarten untereinander erschien es für diese Studie zunächst nicht sinnvoll, sich bei der Probenziehung nur auf einige wenige Baumarten zu konzentrieren. Es ist außerdem nicht einfach, die Baumarten zu bestimmen, da dazu viel Erfahrungen und Kenntnisse notwendig sind. Zum einen sind von den geschätzten 50.000 Arten viele noch nicht erforscht, zum anderen sind die Unterschiede zwischen verschiedenen Arten oft zu gering, um sie unterscheiden zu können. Daraus resultiert, dass nur bei 59 % der gezogenen Holzproben eine Familie (nicht die Art) zugeordnet werden konnte. 27 % der Bohrkernsamen konnten nicht systematisch identifiziert werden. Bei den restlichen 14 % war eine Familien-Zuordnung nicht möglich, da die übermittelten Namen entweder falsch oder in einer Sprache angegeben waren, die nicht übersetzt werden konnte. In Abbildung 56 wird die Verteilung der Holzproben auf die bestimmmbaren Familien angegeben.

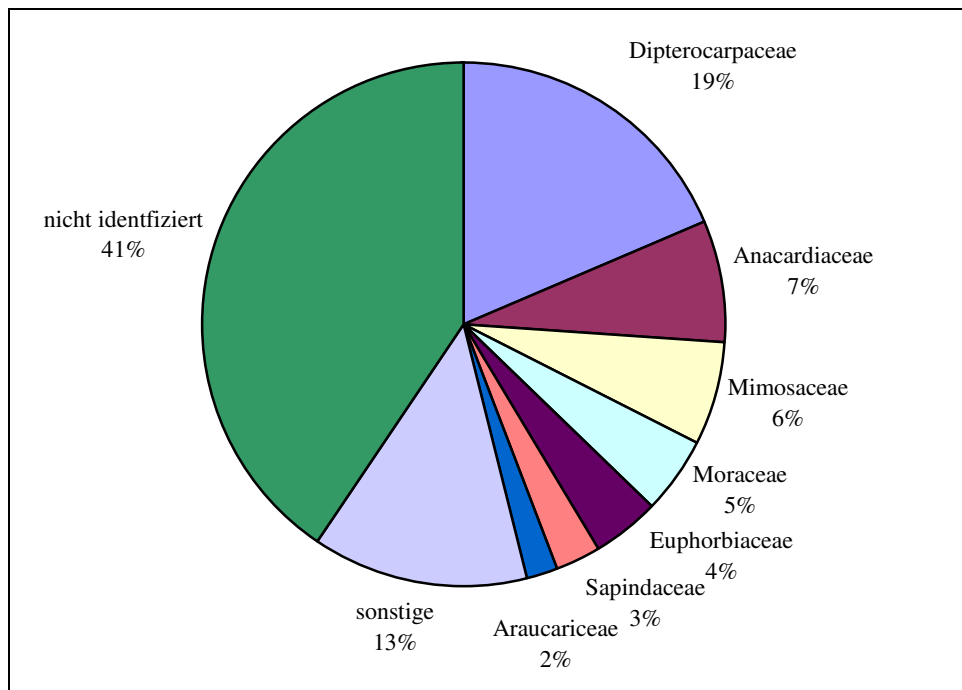


Abbildung 35: Verteilung der Familien von den Proben tropischer Hölzer

Der größte Teil der Proben stammt aus der Familie der *Dipterocarpaceae* (Flügelfruchtgewächse). Daher wird auf diese Familie noch kurz eingegangen, zumal Vertreter dieser Familie bei uns nicht vorkommen.

Die Familie der *Dipterocarpaceae* gehört zur Ordnung der *Malvales* und ist gegliedert in drei Unterfamilien, 17 Gattungen und 680 Arten. Einige Gattungen sind *Anisoptera*, *Dipterocarpus*, *Hopea*, *Parashorea* und *Shorea*. Die *Dipterocarpaceae* sind im tropischen Südostasien eine weit verbreitete Laubholzfamilie, sie dominieren die asiatischen Regenwälder, und kommen nur in Südostasien und Afrika vor.

Typisch für *Dipterocarpaceae* ist ein hoher, grader, mindestens 10 m hoher, unverzweigter Stamm. Manche Arten bilden mit einer Höhe von 40 – 70 m die oberste Etage der Regenwälder. Die meisten Arten dieser Familie sind immergrüne Bäume mit meist großen, fünfzähligen, zwittrigen Blüten.

*Dipterocarpaceae* spielen in der Holzbranche eine große Rolle. So machen die Hartholz bildenden Bäume etwa 85 % des indonesischen Holzexportes aus. Manche Arten der Familie sind sehr harzhaltig. Das Harz findet Verwendung als Bindemittel und wird zum Färben benutzt.

Tabelle 7 gibt eine Übersicht die identifizierten Baumarten des Probenkollektivs.

### 6.2.1 Familie der *Dipterocarpaceae*

Der größte Teil der Proben stammt aus der Familie der *Dipterocarpaceae* (Flügelfruchtgewächse). Daher wird auf diese Familie noch kurz eingegangen, zumal Vertreter dieser Familie bei uns nicht vorkommen.

Die Familie der *Dipterocarpaceae* gehört zur Ordnung der *Malvales* und ist gegliedert in drei Unterfamilien, 17 Gattungen und 680 Arten. Einige Gattungen sind *Anisoptera*, *Dipterocarpus*, *Hopea*, *Parashorea* und *Shorea*. Die *Dipterocarpaceae* sind im tropischen Südostasien eine weit verbreitete Laubholzfamilie, sie dominieren die asiatischen Regenwälder, und kommen nur in Südostasien und Afrika vor.

Typisch für *Dipterocarpaceae* ist ein hoher, grader, mindestens 10 m hoher, unverzweigter Stamm. Manche Arten bilden mit einer Höhe von 40 – 70 m die oberste Etage der Regenwälder. Die meisten Arten dieser Familie sind immergrüne Bäume mit meist großen, fünfzähligen, zwittrigen Blüten.

*Dipterocarpaceae* spielen in der Holzbranche eine große Rolle. So machen die Hartholz bildenden Bäume etwa 85 % des indonesischen Holzexportes aus. Manche Arten der Familie sind sehr harzhaltig. Das Harz findet Verwendung als Bindemittel und wird zum Färben benutzt.

**Tabelle 7:** Identifizierte Baumarten des Probenkollektivs

Probenbezeichnung	Familie	wissenschaftl. Name
Mango ( <i>Mangifera indica</i> )	Anacardiaceae	<i>Mangifera indica</i>
Pulai ( <i>Alstonia angustiloba</i> )	Apocynaceae	<i>Alstonia</i>
Agatis borneensis	Araucariaceae	<i>Agathis borneensis</i>
conifer	Araucariaceae	
Pine ( <i>Pinus</i> )	Araucariaceae	<i>Pinus</i>
Durian ( <i>Durio zibethius</i> )	Bombacaceae	<i>Durio zibethinus</i>
Kapuk	Bombacaceae	<i>Ceiba pentandra</i>
Neesia syriandra	Bombacaceae	
Merbau	Caesalpiniaceae	<i>Intsia palembnica</i>
Asam Kandis ( <i>Garcinia Globulosa</i> oder <i>Parvifolia</i> )	Clusiaceae	<i>Garcinia globulosa</i>
Bintangur	Clusiaceae	<i>Calophyllum inophyllum</i>
Terminalia Ketapa	Combretaceae	<i>Terminalia catappa</i>
Anisoptera costata	Dipterocarpaceae	<i>Anisoptera costata</i>
Bankirai ( <i>Shorae laivis</i> )	Dipterocarpaceae	<i>Shorea laevis</i>
Hopea odorata	Dipterocarpaceae	<i>Hopea odorata</i>
Ironwood ( <i>Eusiderylon zwangeri</i> )	Dipterocarpaceae	<i>Eusideroxylon zwageri</i>
Kapur ( <i>Dryobalanops</i> )	Dipterocarpaceae	<i>Dryobalanops</i>
Kerving ( <i>Dipterocarpus lowii</i> )	Dipterocarpaceae	
Meranti puti. ( <i>Shorea sp.</i> )	Dipterocarpaceae	<i>Shorea leprosula</i>
Parashorea tomentela	Dipterocarpaceae	
<i>Shorea macrophylla</i>	Dipterocarpaceae	
Tangkawang ( <i>Shorea pinanga</i> )	Dipterocarpaceae	<i>Shorea pinanga</i>
Arang ( <i>Diospyros sp.</i> )	Ebenaceae	<i>Diospyros</i>
Macaranga conifera	Euphorbiaceae	<i>Macaranga conifera</i>
Macaranga gigantea	Euphorbiaceae	<i>Macaranga gigantea</i>
Macaranga personii	Euphorbiaceae	
Angsana	Fabaceae	<i>Pterocarpus indicus</i>
Dedap Coral Tree ( <i>Erythrina Indica</i> )	Fabaceae	<i>Erythrina indica</i>
Dubdub ( <i>Erythrina variegata</i> )	Fabaceae	<i>Erythrina variegata</i>
<i>Lithocarpus sp.</i>	Fagaceae	<i>Lithocarpus</i>
<i>Quercus argentata</i>	Fagaceae	
Alpokot	Lauraceae	<i>Persea americana</i>
Litsea	Lauraceae	
Medang, Family Lauraceae	Lauraceae	
Tembusu ( <i>Fagraea Fragans</i> )	Loganiaceae	<i>Fagraea Fragans</i>
Aglaiia sp.	Meliaceae	<i>Aglasia</i>
Asoka ( <i>Acacia</i> )	Mimosaceae	<i>Acacia</i>
Raintree ( <i>Samanea Saman</i> )	Mimosaceae	<i>Samanea saman</i>
Artocarpus	Moraceae	<i>Artocarpus</i>
Artocarpus altilis (Breadfruit)	Moraceae	<i>Artocarpus altilis</i>
Benjamin ficus	Moraceae	<i>Ficus Benjamina</i>
Ficus sp.	Moraceae	<i>Ficus</i>
Jackfruit ( <i>Artocarpus heteropyllus</i> )	Moraceae	<i>Artocarpus heterophyllus</i>
Jambu ( <i>Eugenia aquae</i> )	Myrtoideae	
Esche	Oleaceae	<i>Fraxinus</i>
Starfruit ( <i>Averrhoa carambola</i> )	Oxalidaceae	<i>Averrhoa carambola</i>
Bamboo	Poaceae	Bamusoideae
<i>Nuclea subnita</i>	Rubiaceae	
<i>Neolamarickia cadamba</i>	Rubiaceae	<i>Anthocephalus cadamba</i>
Rambutan ( <i>Nephelium lappaceum</i> )	Sapindaceae	<i>Nephelium lappaceum</i>
Nyatoh	Sapotaceae	<i>Palaquium</i>
Palaquium	Sapotaceae	
Duabanga mulocara	Sonneratiaceae	<i>Duabanga moluccana</i>

### 6.3 Probenübersicht

Durch den WWF Deutschland (World Wide Fund For Nature) konnte ein Probenkollektiv tropischer Hölzer aus Südostasien (Vietnam, Malaysia und Indonesien) gezogen werden. Abbildung 36 zeigt eine Übersicht der Probenstandorte. Dabei stammen 40 Proben aus dem Süden von Vietnam, die dankenswerterweise Professor Finkeldey von der Universität Göttingen zur Verfügung gestellt hat. Die anderen 447 Proben wurden vom WWF aus den malayischen Provinzen Sabah und Sarawak auf Borneo, aus Kalimantan (indonesisches Borneo), Westmalaysia und aus Sumatra gewonnen.

An jedem Standort wurden in der Regel fünf Proben im Zeitraum zwischen Februar 2006 und Februar 2007 gezogen. Die insgesamt 102 Holzproben können mittels der GPS-Angaben geografisch sehr genau zugeordnet werden. Wie oben beschrieben gestaltete sich die systematische Zuordnung schwierig.



Abbildung 36: Entnahmeorte der tropischen Holzproben in Südostasien

**Tabelle 8:** Übersicht der in der Studie verwendeten Holzproben

	<b>Proben</b>	<b>Standorte</b>
• Kalimantan	39	203
• Brunai Sarawak	8	32
• Westmalaysia	7	34
• Sabah	16	78
• Sumatra	18	80
• Abschnittsanalyse / Kalimantan	10	20
• Vietnam	4	40
<b>Gesamt</b>	<b>102</b>	<b>487</b>

Das Probenkollektiv wurde von einem Mitarbeiter des WWF in Form von Bohrkernen von lebenden Bäumen gezogen. Jede Holzprobe wurde sicher verpackt und gut beschriftet angeliefert. Auf einem Begleitschreiben waren zu jeder Holzprobe eine Beschreibung des Probenstandortes, die GPS-Daten, das Datum der Probenziehung und, wenn bekannt, die Baumart aufgelistet. Die Bohrkern waren im Durchschnitt etwa 10 cm lang, hatten alle einen Durchmesser von 5 mm und wogen ca. 1 g. In Abbildung 37 wird ein Bohrkern abgebildet.



**Abbildung 37:** Beispiel angelieferter Bohrkern

Die Aufarbeitung erfolgte wie unter Kapitel 5.2 beschrieben. Allerdings wurde nur ein Teil der Proben nitriert, da nach der Studie an borealen Hölzern keine neuen Informationen

erwartet worden waren. Um den Schwefel mit einbeziehen zu können, wurden nur diejenigen Proben herangezogen, bei denen ausreichend Material zur Verfügung stand, und ein erster Test mit der zu entwickelten Methode durchgeführt.

In Abbildung 38 wird ein Bohrkern in verschiedenen Zuständen vom Aufteilen bis zum Feinvermalen abgebildet.



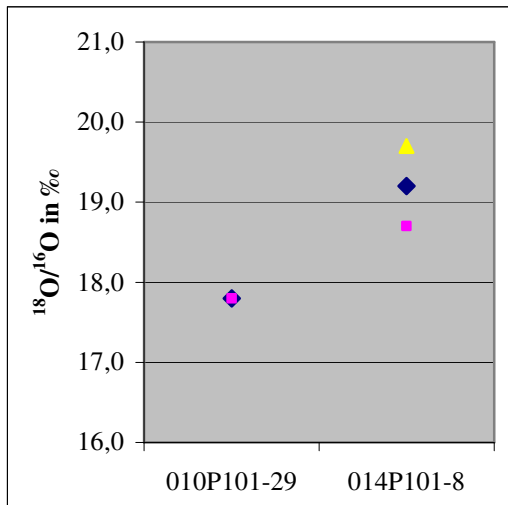
**Abbildung 38:** Bohrkern: gebrochen, grob und fein gemahlen

Damit die akzessorischen Bestandteile im Holz bei der Messung keine störenden Einflüsse darstellen, mussten die Holzproben extrahiert und so von den Extraktstoffen befreit werden. Es wurde angestrebt, möglichst nur Zellulose in den Messungen einzusetzen.

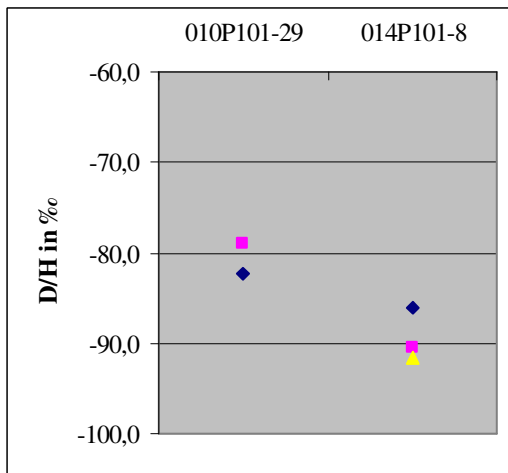
#### **6.4 Varianz innerhalb eines Baumstammes**

Die Isotopenverhältnisse können innerhalb eines Baumstammes unterschiedlich variieren, wenn das Material zu verschiedenen Zeiten der Wachstumsperiode eingelagert wird. Um die Schwankungen innerhalb eines Baumstammes zu bestimmen, wurden die Isotopenverhältnisse des organischen Sauerstoffs und Wasserstoffs sowie des Kohlenstoffs untersucht. In dem zur Verfügung stehenden Probenkollektiv waren fünf Proben dabei, die in verschiedenen Höhen von zwei verschiedenen Bäumen gezogen worden waren. Von einem Baum aus Kalimantan (Probe 010P101-29) gab es zwei Bohrkern, die in einem Abstand von 110 cm entnommen waren. Von dem zweiten Baum aus Sumatra (Probe 014P101-8) gab es drei Bohrkern, die jeweils 100 cm voneinander entfernt gezogen worden waren.

Die ermittelten Sauerstoff-Isotopenverhältnisse ergaben beim Baum aus Kalimantan eine Standardabweichung von  $\pm 0,0 \text{ ‰}$  und beim Baum aus Sumatra  $\pm 0,5 \text{ ‰}$ . Der Wasserstoff lieferte Standardabweichungen von  $\pm 2,4$  bzw.  $\pm 2,9 \text{ ‰}$ . Die Standardabweichungen beim Kohlenstoff waren  $\pm 0,4$  bzw.  $\pm 0,1 \text{ ‰}$ . In den Abbildungen 33 – 35 werden die einzelnen Werte graphisch dargestellt.

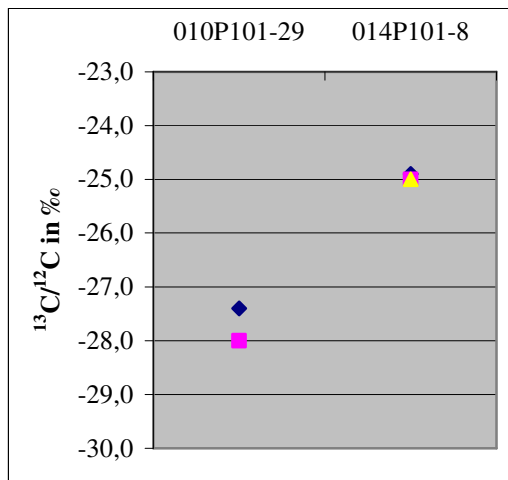


**Abbildung 39:**  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte von Proben aus verschiedenen Baumhöhen (links 2 Proben eines Baumes aus Kalimantan, rechts 3 Proben eines Baumes aus Sumatra)



**Abbildung 40:** D/H-Werte von Proben aus verschiedenen Baumhöhen (links 2 Proben eines Baumes aus Kalimantan, rechts 3 Proben eines Baumes aus Sumatra)





**Abbildung 41:**  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Werte von Proben aus verschiedenen Baumhöhen (links 2 Proben eines Baumes aus Kalimantan, rechts 3 Proben eines Baumes aus Sumatra)

Die Messwerte lassen den Schluss zu, dass es innerhalb eines Baumstammes unter den tropischen Bedingungen keine großen Unterschiede gibt. Allerdings kann hier noch keine abschließende Aussage über die Varianz innerhalb eines Baumstammes gemacht werden. Dazu müssten Proben über einen längeren Teil des Stammes entnommen und die Probenanzahl erhöht werden.

## 6.5 Variation innerhalb eines Bohrkernes

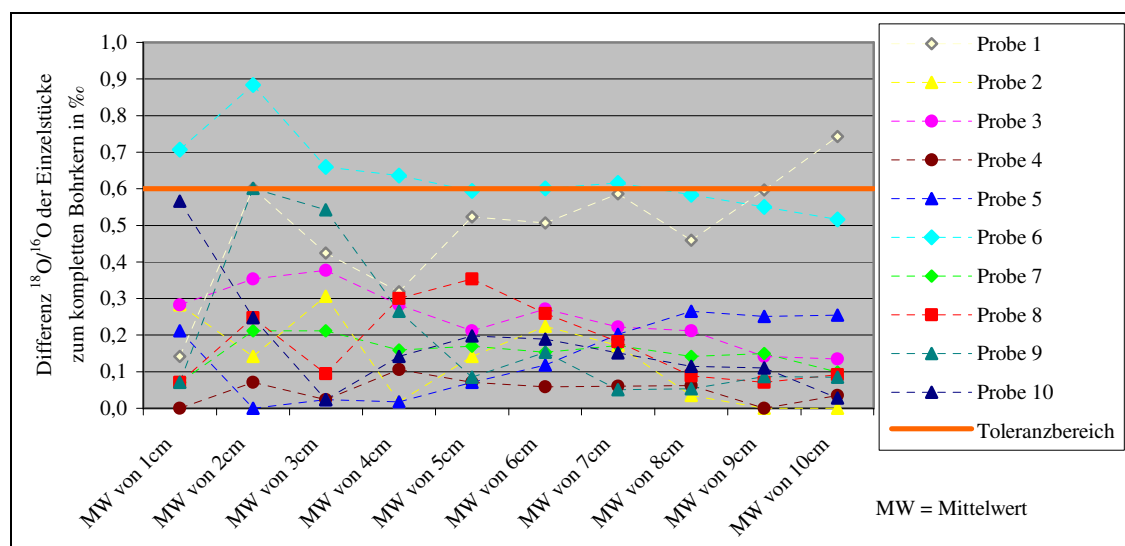
Um die Variation innerhalb eines Bohrkernes abschätzen zu können, wurden an zehn verschiedenen Standorten die Bohrkern- abschnittsweise analysiert. Es standen jeweils zwei Bohrkern- Paare zur Verfügung, die in einem sehr geringen Abstand voneinander vom selben Baum gezogen worden waren. Die Bohrkern- Paare wurden deshalb als identisch angesehen. Jeweils ein Bohrkern des Paares wurde in 1 cm lange Abschnitte unterteilt und der verbleibende zweite Bohrkern als Mischprobe komplett homogenisiert.

Von den Proben wurden die Isotopenverhältnisse des organischen Sauerstoffs und des organischen Wasserstoffs gemessen und dann von den Einzelstücken je Probe und Isotop die gleitenden Mittel berechnet. Als gleitendes Mittel wird hier der Mittelwert bezeichnet, der vom Teilstück 1 ausgehend jeweils für einen weiteren Mittelwert den Messwert des nächsten Teilstückes des Bohrkerns mit einbezieht. Daran ist dann zu sehen, wie viele Teilstücke des Bohrkerns ausreichend sind, um einen repräsentativen Mittelwert zu ergeben.

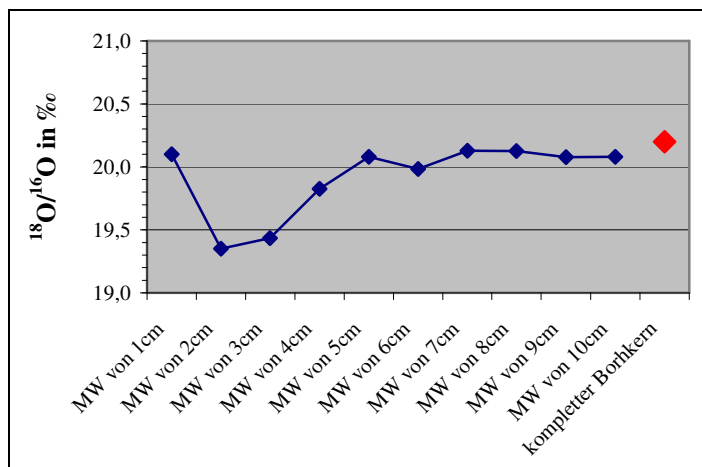
In Abbildung 42 sind die Differenzen der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte der kumulierten Mittel zu den  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werten der kompletten Bohrkern- Paare aufgetragen worden. Bis auf einen Ausreißer liegen alle Proben spätestens bei einer Bohrkern- Größe von 8 cm im Toleranzbereich von

<0,6 ‰, Dieser Toleranzwert ergab sich aus Messreihen des Labors und wurde im Qualitätsmanagement-Handbuch gemäß der Akkreditierung als Qualitätskriterium festgelegt. Dies gilt in gleicher Weise für den Toleranzwert des D/H-Verhältnisses.

In Abbildung 43 sind die  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  -Werte von Probe 9 stellvertretend zu sehen. Auch hier ist zu erkennen, dass ab einer Bohrkern-Größe von 8 cm ein stabiler und damit repräsentativer Mittelwert für den gesamten Bohrkern erwartet werden kann. In dieser Abbildung wird allerdings nicht die Differenz zum Wert des als Ganzes aufgearbeiteten Bohrkernes gezeigt, sondern die zunehmend gebildeten Mittel der tatsächlichen Messwerte angegeben. Damit wird für spätere Beprobungen gleichzeitig auch ein Minimalmaß für Bohrkern aus kompaktem Holz vorgegeben. Andererseits dürfte es auch nicht möglich sein, ohne Schäden für das angelieferte Material größere Probenmengen zu entnehmen.

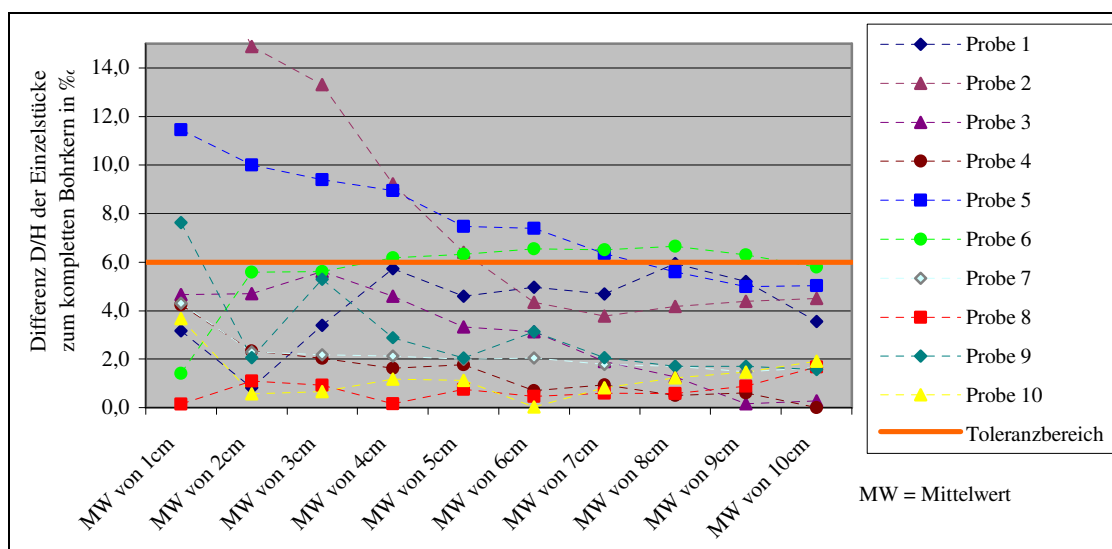


**Abbildung 42:** Differenz der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  -Werte der Einzelstücke zu den  $\delta\text{-}^{18}\text{O}$ -Werten des kompletten Bohrkerns, aufgetragen worden sind die Mittelwerte der Einzelstücke mit zunehmender Gesamtlänge im Vergleich zum parallel gezogenen und als Ganzes verarbeiteten Bohrkern. Der orangefarbene Balken gibt den methodisch vorgegebenen Toleranzbereich an.



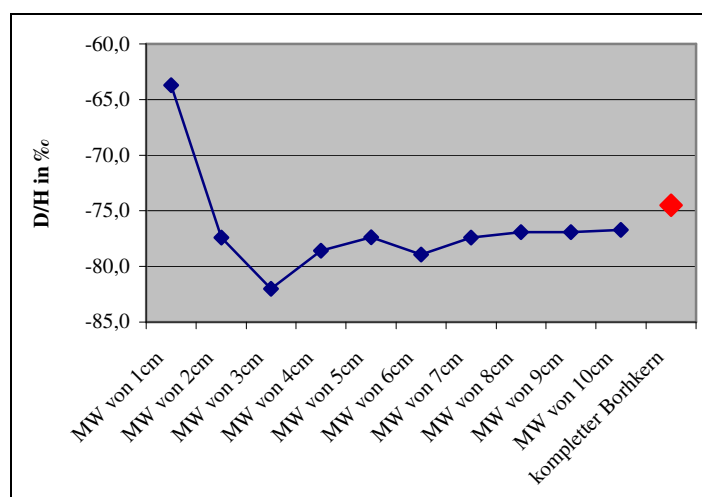
**Abbildung 43:**  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte der zunehmend aufsummierten Mittelwerte der Einzelstücke von Probe 9 im Vergleich zum Ergebnis des unzerlegt homogenisierten Bohrkerns

Abbildung 48 und Abbildung 49 entsprechen in ihrer Darstellung den Abbildungen 46 und 47, nur dass hier die Differenzen der D/H-Werte in entsprechender Weise zu den D/H-Werten der kompletten Bohrkern aufgetragen sind. Auch hier liegen die Proben bis auf einen Ausreißer ab einer Bohrkern-Größe von 8 cm im Toleranzbereich von <6,0 ‰. Der Mittelwert über die gesamten 10 cm liegt sogar bei jeder Probe unter 6,0 ‰.



**Abbildung 44:** Differenz der D/H-Werte der Einzelstücke zu den D/H-Werten des kompletten Bohrkerns, aufgetragen worden sind die Mittelwerte der Einzelstücke mit zunehmender Gesamtlänge im Vergleich zum parallel gezogenen und als Ganzes verarbeiteten Bohrkern. Der orangefarbene Balken gibt den methodisch vorgegebenen Toleranzbereich an.

Abbildung 45 zeigt stellvertretend die D/H-Werte der Probe 9. Beim Wasserstoff ergibt sich gleichermaßen wie beim Sauerstoff, dass sich ab einer Bohrkern-Größe von mindestens 8 cm ein stabiler Mittelwert bildet.



**Abbildung 45:** D/H-Werte der zunehmend aufsummierten Mittelwerte der Einzelstücke von Probe 9 im Vergleich zum Ergebnis des unzerlegt homogenisierten Bohrkerns

Die Isotopenverhältnisse variieren zwar innerhalb eines Bohrkernes. Allerdings kann gesagt werden, dass bei einer Bohrkern-Größe von mindestens 8 cm die Messwerte repräsentativ und stabil sind. Da die Bohrkern-Größen der gezogenen Holzproben alle etwa 10 cm lang waren und als Gesamtprobe homogenisiert worden sind, kann zur Analyse der Ergebnisse die Variation innerhalb eines Bohrkernes vernachlässigt werden.

## 6.6 Vergleichbarkeit von Baumarten

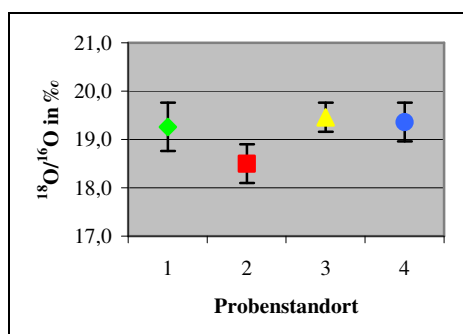
Aufgrund der großen Artenvielfalt im tropischen Regenwald enthält das Probenkollektiv mehrere verschiedene Baumarten. Um alle Holzproben miteinander vergleichen zu können, muss geklärt werden, ob die Isotopendaten zwischen den Baumarten variieren.

Dazu wurden in einem ersten Versuch Holzproben verglichen, die von unterschiedlichen Arten, aber von der gleichen Familie stammen. Aus Vietnam standen 40 Holzproben von vier verschiedenen Standorten zur Verfügung. Bei den Hölzern handelt es sich um insgesamt fünf verschiedene Baumarten, die alle zur Familie der *Dipterocarpaceae* gehören. Die Arten waren an den Standorten jeweils doppelt vertreten.

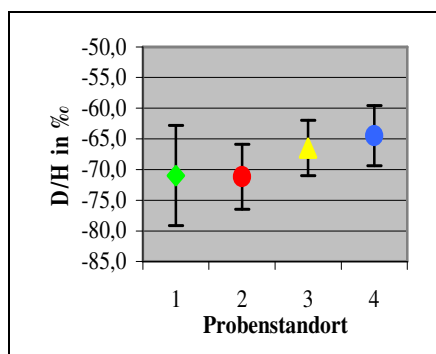
Bei der Messung der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte schwanken die Standardabweichungen der Mittelwerte der verschiedenen Arten pro Standort zwischen  $\pm 0,3$  und  $\pm 0,5$  ‰. Beim Wasserstoff liegen

die Standardabweichungen zwischen  $\pm 4,5$  und  $\pm 8,2$  ‰. Die hohe Standardabweichung von  $\pm 8,2$  ‰ wird an einem Standort durch den Ausreißer einer Art verursacht. Dass an den anderen Standorten die Abweichungen nicht so hoch sind, bestätigt eher die Annahme, dass bei den *Dipterocarpaceae*, jedenfalls den entsprechenden Vertretern, die hohe Bäume ausbilden, die Artzugehörigkeit nur eine untergeordnete Rolle spielt. Um diese Aussage weiter abzusichern, müsste das Probenkollektiv jedoch vergrößert werden.

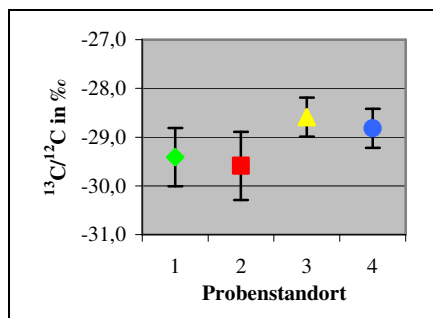
Die Standardabweichungen bei den  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Werten liegen zwischen  $\pm 0,4$  und  $\pm 0,7$  ‰. In den Abbildungen 40 – 42 sind die Mittelwerte der einzelnen Isotope mit ihren jeweiligen Standardabweichungen zu sehen.



**Abbildung 46:**  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Mittelwerte und Standardabweichungen der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte an 4 vietnamesischen Standorten mit 5 verschiedener Artender *Dipterocarpaceae*



**Abbildung 47:** D/H-Mittelwerte und Standardabweichungen der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte an 4 vietnamesischen Standorten mit 5 verschiedener Artender *Dipterocarpaceae*

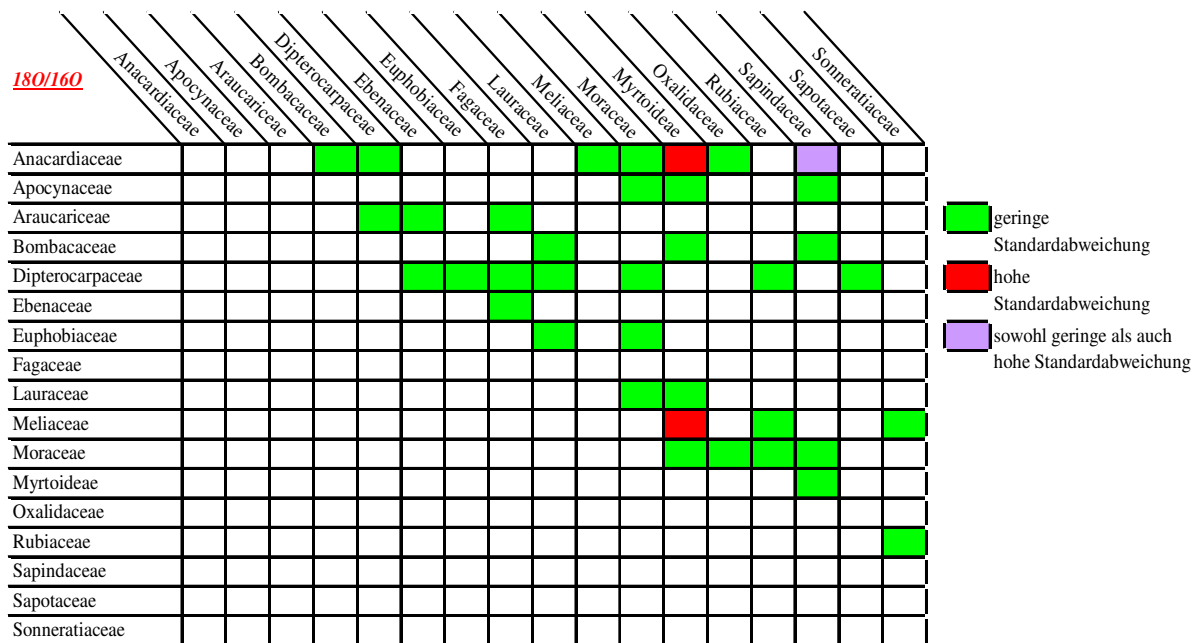


**Abbildung 48:**  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Mittelwerte und Standardabweichungen der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte an 4 vietnamesischen Standorten mit 5 verschiedener Artender *Dipterocarpaceae*

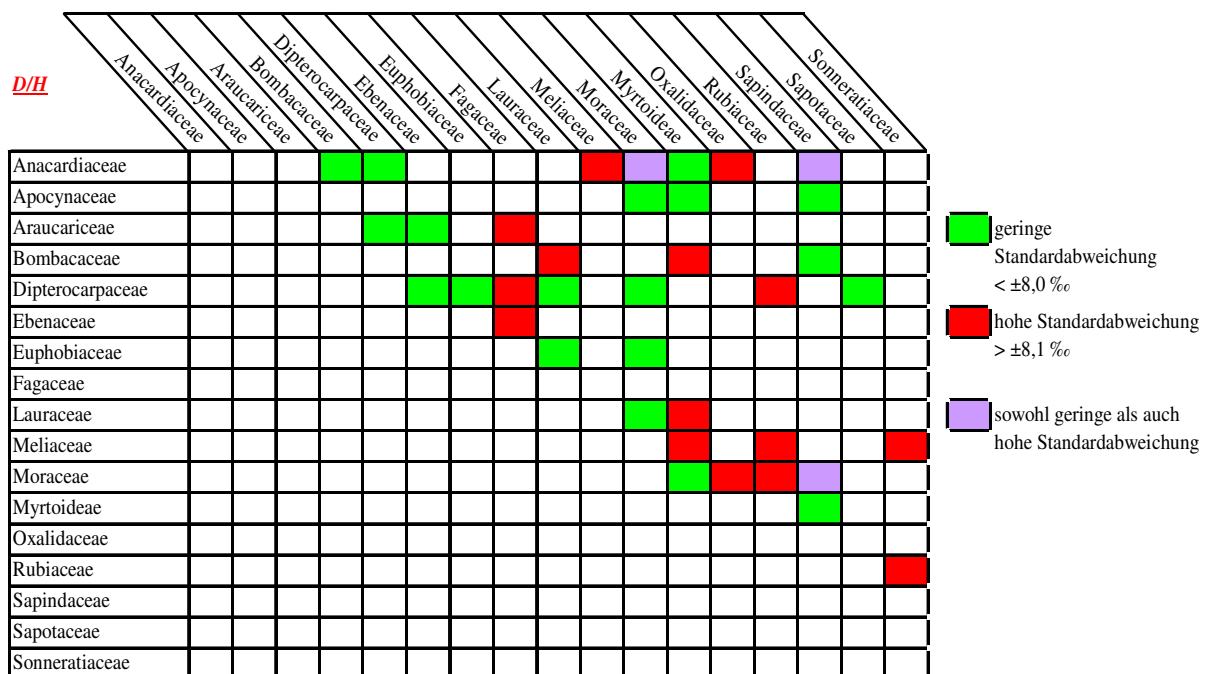
Die ermittelten Standardabweichungen beim Sauerstoff und beim Kohlenstoff liegen alle in einem Bereich, dass man davon ausgehen kann, dass die Isotopenverhältnisse bei gleicher Familie nicht von der Baumart abhängen. Bei den D/H-Werten des Wasserstoffs fällt lediglich ein Wert heraus. Da aber die restlichen Standardabweichungen in einem relativ geringen Bereich liegen, kann auch hier eine Abhängigkeit der Isotopenverhältnisse von der Baumart bei gleicher Familie ausgeschlossen werden.

Diese Beobachtung erfüllt insofern die Erwartungen, da die untersuchten stabilen Isotopenpaare im Wesentlichen von den physikalischen Bedingungen der Umgebung abhängig sind. Es ist nicht bekannt, dass die *Dipterocarpaceae* CAM- oder C4-Vertreter besitzen, also auch das  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis vom Verhalten der Stomata und damit von der Diffusion des Kohlendioxids ins Blatt bestimmt wird. Alle  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Ergebnisse sollten über den Austausch zwischen der Luft innerhalb des Bestandes und oberhalb des Kronenraumes beeinflusst worden sein.

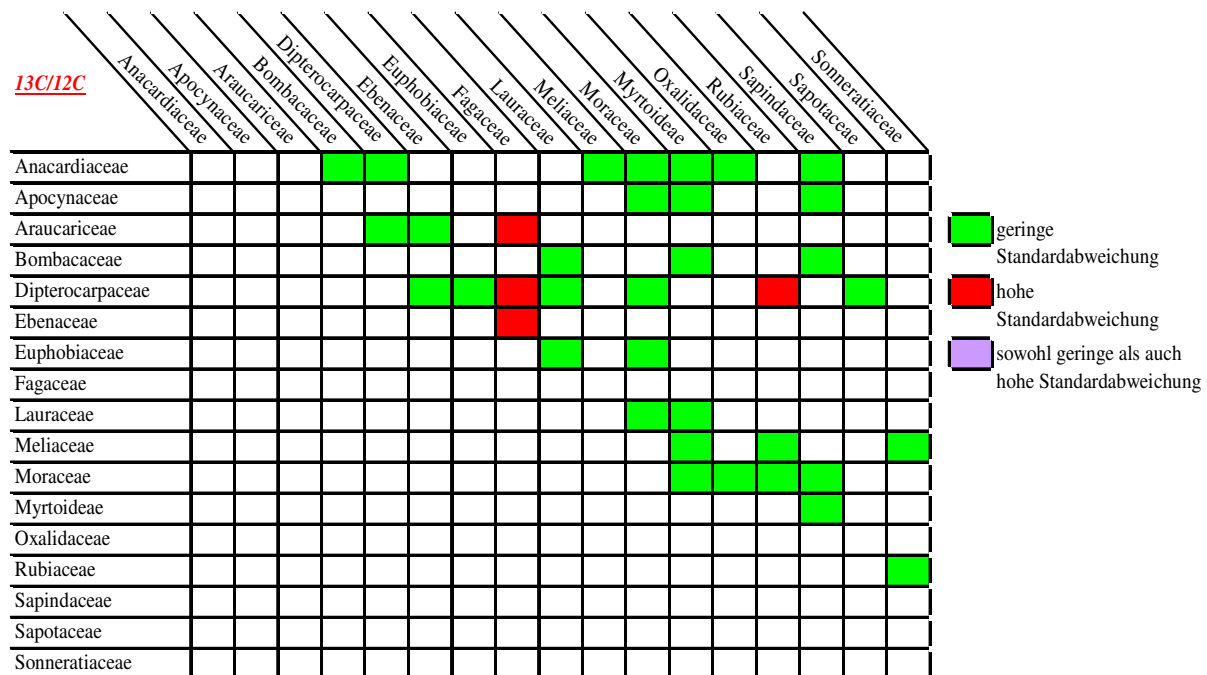
Des Weiteren wurden Probenstandorte untersucht, von denen verschiedene Baumarten aus unterschiedlichen Familien zur Verfügung standen. In den Abbildung 49 - Abbildung 51 ist zu sehen, bei welchen Familien die jeweiligen Isotopenverhältnisse mit denen einer anderen Familie am gleichen Probenstandort übereinstimmen, bzw. voneinander abweichen. Entsprechend der geringeren Spezifität der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte stimmen die Messwerte zwischen den Arten häufiger überein, als dies für das D/H-Verhältnis der Fall ist. Entsprechendes gilt für das  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis, das weniger sensitiv ist, da es nur in begrenztem Maße von den physikalischen Bedingungen der Umgebung abhängt.



**Abbildung 49:** Vergleich der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte unterschiedlicher Familien am selben Standort



**Abbildung 50:** Vergleich der D/H-Werte unterschiedlicher Familien am selben Standort



**Abbildung 51:** Vergleich der  $\delta\text{-}^{13}\text{C}$ -Werte unterschiedlicher Familien von Laubbäumen

In Einzelnen ergibt sich folgendes Bild, wobei zu beachten ist, dass die meisten Ergebnisse allerdings nur auf jeweils einem Probenpaar beruhen.

Beim Sauerstoff ergibt sich an den meisten Standorten beim Vergleich verschiedener Familien untereinander eine Standardabweichung unter  $\pm 0,8 \text{ ‰}$ . Lediglich drei Messwerte fallen mit höheren Standardabweichungen auf. In Bezug auf die Isotopenverhältnisse des Sauerstoffs kann somit angenommen werden, dass diese unter den beobachteten tropischen Verhältnissen unabhängig der Baumart und ihrer Familie sind.

Die Standardabweichungen der gemittelten D/H-Werte liegen nur bei etwa der Hälfte der Proben unter  $\pm 8,0 \text{ ‰}$ . Aufgrund der Tatsache, dass die Ergebnisse auch hier nur durch jeweils einen Standort pro Baumart-Kombination zustande kommen, muss der Vergleich mit Vorsicht betrachtet werden. Allerdings muss in Zukunft zumindest damit gerechnet werden, dass bei der Probenahme für das D/H-Verhältnis die systematische Einordnung des Materials beachtet werden muss. Allerdings wird nur Holz einer begrenzte Anzahl von Arten (einschließlich der bewusst falsch deklarierten Chargen) importiert. Auf die ist in Zukunft das Augenmerk zu richten. Hier war bei der Vorgabe einer flächigen Probenahme aufgrund der großen Artenvielfalt am Entnahmeort nur Material aus verschiedenen systematischen Gruppen verfügbar.

Beim Vergleich der  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Werte zeigt der größte Teil wieder Standardabweichungen unter  $\pm 0,8 \text{ ‰}$ . Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass die Isotopenverhältnisse des Kohlenstoffs ebenso wie die des Sauerstoffs unter den hier beobachteten Verhältnissen nicht von der Baumart und ihrer Familie abhängen.



## 6.7 D/H-Verhältnisse nitrierter Holzproben

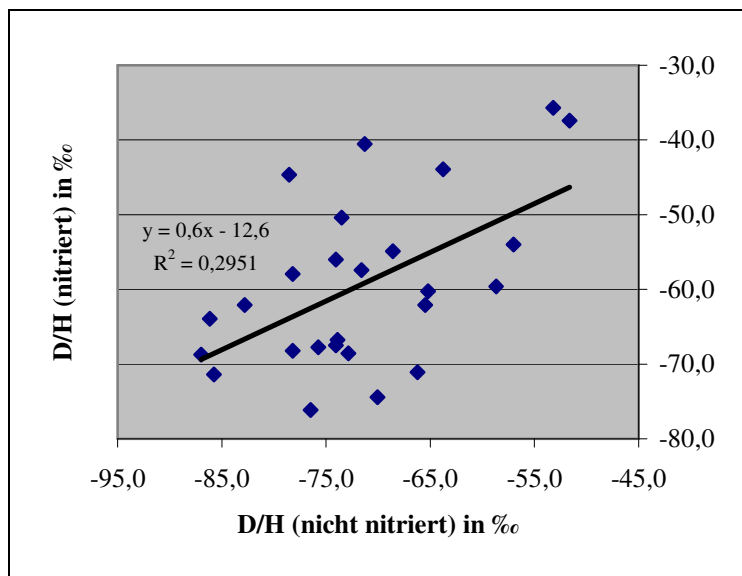
Um bei der Herkunftskontrolle von Tropenholz einen weiteren möglichen Parameter zu erhalten, wurde die nach der Literatur in der Paläotemperatur-Bestimmung gängige Methode der Nitrierung zum Entfernen des gebundenen austauschbaren Wasserstoffs angewandt. Dazu wurde ein Teil des Probenkollektivs (n=116) nitriert. Ziel war es, den Einfluss von Fremdwasser auszuschließen und stabilere Werte des Wasserstoffs zu erhalten (siehe auch Kapitel 5.3).

Die D/H-Werte der nitrierten Proben liegen zwischen -99,0 und -25,0 ‰. Die nicht-nitrierten Holzproben besitzen im Vergleich dazu eine geringere Spannweite von -95,6 bis -45,7 ‰.

Bei den nitrierten Proben sind dabei viel mehr Ausreißer zu erkennen als bei den nicht-nitrierten Proben. So besitzen die Mittelwerte pro Probenstandort bei den nicht-nitrierten Hölzern Standardabweichungen von  $\pm 1,8$  bis  $\pm 18,0$  ‰. Bei den nitrierten Proben dagegen liegen die Standardabweichungen mit  $\pm 3,3$  bis  $\pm 22,1$  ‰ deutlich höher. So ist die Standardabweichung im direkten Vergleich in 80 % der Fälle nach der Nitrierung größer als vorher. Danach zeigen die Holzproben entgegen der Annahme nach der Nitrierung mehr Ausreißer und das Ergebnis wird damit instabiler.

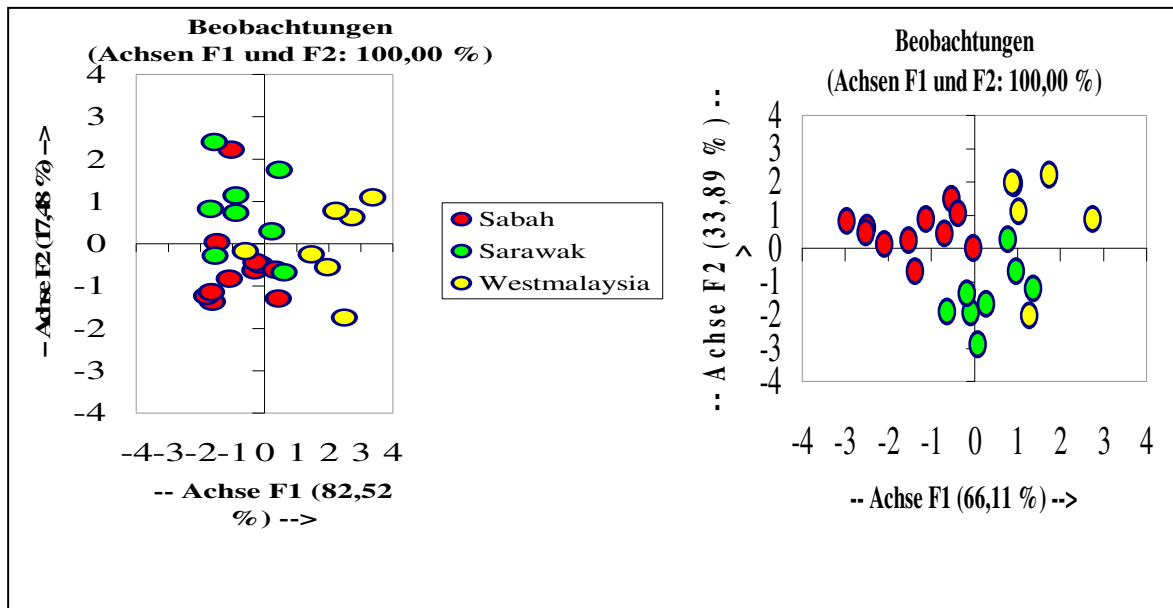
Andererseits kann dieser Effekt auch genutzt werden, wenn die Resultate der D/H-Messungen der nitrierten Proben nicht mit denen der nicht-nitrierten Proben korrelieren. Dies wird in Abbildung 52 widerlegt ( $r^2 = 0.3$ ). Daraus kann geschlossen werden, dass die Bindung des Wasserstoffs als -C-H-Bindung einen anderen Isotopieeffekt aufweist als die -OH-Bindung. Bei der Vermessung der europäischen Proben war aus der Tatsache, dass sich die Streuung nach Nitrierung vergrößert hatte geschlossen worden, die Nitrierung nicht anzuwenden, da sie keine Verbesserung brachte. Die enge Korrelation zwischen den Ergebnissen nitrierter und nicht-nitrierter Proben für die untersuchten europäischen Nadelhölzer ergibt keinen neuen differenzierenden Parameter, während das Fehlen einer engen Korrelation zwischen den Werten aus den tropischen Regenwäldern eine solche Möglichkeit eröffnet.

Um dies zu testen, wurde die Diskriminanzanalyse eingesetzt.



**Abbildung 52:**  $\delta$ -D-Werte (nitriert) aufgetragen gegen  $\delta$ -D-Werte (nicht nitriert)

In Abbildung 53 ist eine Diskriminanzanalyse der Proben zu sehen, die auch nitriert wurden. Die Diskriminanzanalyse ordnet als statistisches Analyseverfahren Messwerte bzw. Objekte zwei oder mehreren getrennten Kollektiven zu. Diese Trennung erfolgt durch Erfassung einer bestimmten Anzahl von messbaren (zufälligen) Merkmalen dieser Objekte und durch Aufstellung einer so genannten Trennfunktion (Diskriminanzfunktion). Es wird dabei angestrebt, durch diese Trennfunktion Entscheidungen über die Zuordnung der betrachteten Objekte zu bestimmten Kollektiven herbeizuführen. In die Analyse wurden einmal die  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte, die  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Werte sowie die D/H-Werte des nicht-nitrierten und in einem zweiten Schritt des nitrierten Materials einbezogen.



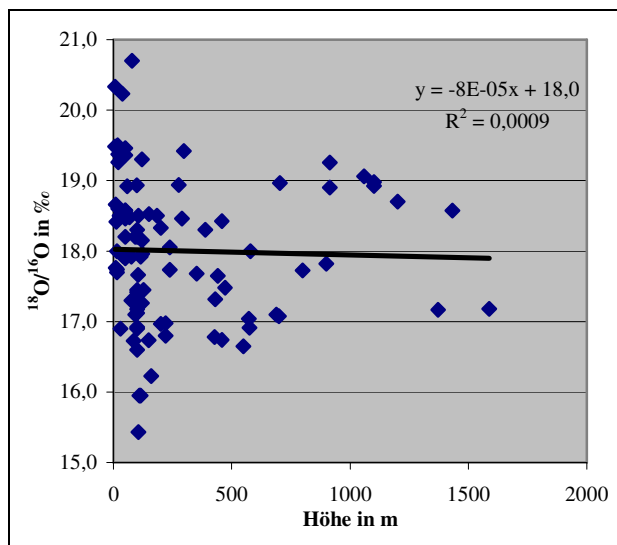
**Abbildung 53:** Vergleich des Ergebnisses der Diskriminanzanalyse unter Ausschluss und unter Einbeziehung der nitrierten Holzproben

Bei den untersuchten Holzproben ist zu erkennen, dass eine Aufteilung innerhalb Malaysias unter Einbeziehung der nitrierten Proben besser zu erreichen ist. Daraus lässt sich schließen, dass zumindest bei Tropenholz die Nitrierung einen weiteren Parameter bei der Herkunftsbestimmung liefert. Somit wäre es zu empfehlen, im weiteren Verlauf des Projektes alle Proben tropischer Hölzer zu nitrieren.

## 6.8 Einfluss der Höhe über NN

Neben dem Abstand vom Meer, dem Kontinentaleffekt, der mittleren örtlichen Temperatur spielt auch die Höhe des Standortes über NN allgemein eine Rolle. Dabei sind diese Parameter in der Natur auf eine Weise miteinander verbunden, die nicht in Einzeleffekte aufzulösen ist. So sinkt mit steigender Höhe über dem Meeresspiegel auch die mittlere Jahrestemperatur. Da die Holzproben in Höhen zwischen 7 und 1600 m über Normalnull gezogen worden sind, sollte sich dieser Effekt auch zeigen.

Tatsächlich kann weder für das  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  noch für das D/H-Verhältnis eine Korrelation zwischen dem Isotopenverhältnis und der Höhe erkannt werden ( $r^2 = 0.0009$ ). Abbildung 54 zeigt dies am Beispiel von  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ .



**Abbildung 54:**  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte aufgetragen gegen die Höhe des Sammelortes über NN.

Ein Einfluss der geographischen Höhe auf die Isotopenverhältnisse kann aufgrund der erhaltenen Ergebnisse für tropische Hölzer im untersuchten Bereich somit ausgeschlossen werden. Dies könnte seine Ursache in den hydrologischen Verhältnissen mit dem intensiven Wasserumsatz bei hohen relativen und absoluten Luftfeuchten seine Ursache haben.

## 6.9 Ergebnisse Isotopenverhältnisse tropische Wälder

### 6.9.1 Westmalaysia

In Westmalaysia wurden 34 Holzproben von insgesamt 7 Standorten gezogen. Bis auf einen Standort waren die Baumarten nicht identifiziert worden.

Die  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte liegen in Westmalaysia (Abbildung 55) zwischen +17,7 und +21,2 ‰. Die Standardabweichungen der verschiedenen Holzproben pro Standort schwanken dabei von  $\pm 0,2$  bis  $\pm 1,4$  ‰. Die D/H-Werte (Abbildung 56) verlaufen von -95,6 bis -53,5 ‰ mit Standardabweichungen an den einzelnen Standorten zwischen  $\pm 3,8$  und  $\pm 12,6$  ‰. Die hohen Standardabweichungen werden durch einzelne Ausreißer an den jeweiligen Standorten verursacht, möglicherweise als Folge unterschiedlicher systematischer Arten.



Abbildung 55: Für jeden Standort gemittelte  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte in Westmalaysia



Abbildung 56: Für jeden Standort gemittelte D/H-Werte in Westmalaysia

Ob es aufgrund der geringen Anzahl von Probenstandorten möglich ist, einen Höheneffekt von der Küste ins gebirgige Landesinnere ableiten zu können, erfordert eine höhere Dichte der Probenahmestellen.

Die  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Werte (Abbildung 57) liegen in Westmalaysia zwischen -30,3 und -26,6 ‰, mit den Standardabweichungen an den Orten der Probenahme von  $\pm 0,4$  bis  $\pm 1,2$  ‰. Auch hier reicht die geringe Anzahl an Probestandorten nicht aus, um den Effekt zwischen Küste und Landesinnerem abzusichern.



**Abbildung 57.** Für jeden Standort gemittelte  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Werte in Westmalaysia

## 6.9.2 Sumatra

Vom benachbarten Sumatra standen 80 Holzproben von insgesamt 18 Standorten zur Verfügung, von denen etwa 49 % (39 Hölzer) systematisch identifiziert werden konnten.

Die  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte (Abbildung 58) liegen auf Sumatra zwischen 15,8 und 20,7 ‰, mit Standardabweichungen an den einzelnen Standorten zwischen  $\pm 0,1$  und  $\pm 1,7$  ‰. Die D/H-Werte (Abbildung 59) variieren zwischen -108,0 bis -44,4 ‰, mit Standardabweichungen zwischen den Standorten von  $\pm 2,4$  bis  $\pm 16,2$  ‰. Die relativ hohen Standardabweichungen stammen von Standorten, an denen die Holzproben von verschiedenen, überwiegend unidentifizierten Baumarten gezogen wurden und offenbar von verschiedenen Familien stammen.



Abbildung 58: Für jeden Standort gemittelte  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte auf Sumatra

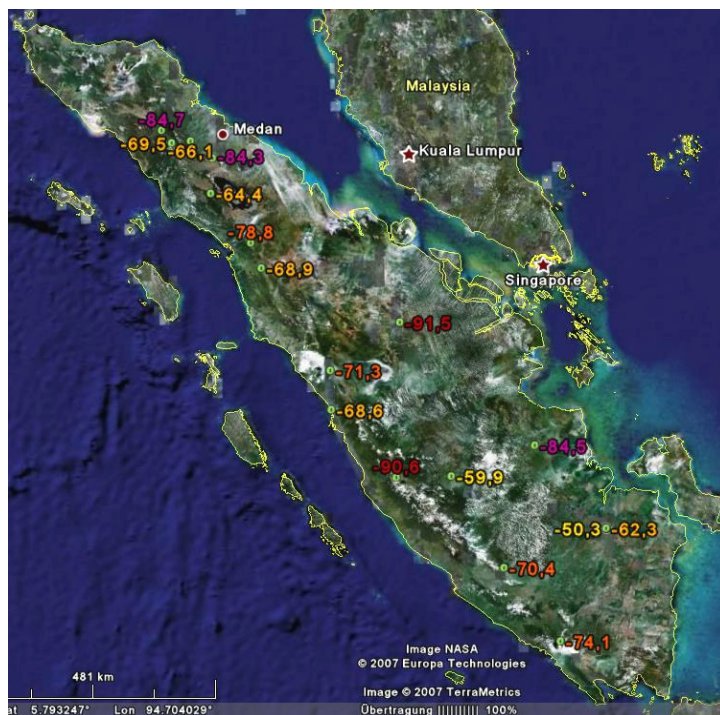


Abbildung 59: Für jeden Standort gemittelte D/H-Werte auf Sumatra

Die  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Werte auf Sumatra (Abbildung 60) schwanken zwischen -31,6 und -24,1 ‰, mit Standardabweichungen der Mittelwerte an den jeweiligen Standorten zwischen  $\pm 0,1$  und  $\pm 1,6$  ‰.



**Abbildung 60:** Für jeden Standort gemittelte  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Werte auf Sumatra

### 6.9.3 Ostmalaysia

Ostmalaysia ist der Teil Malaysias, der auf Borneo liegt und umfasst die Provinzen Sabah und Sarawak. Das Probenkontingent stammt hier aus diesen beiden Provinzen, vier Holzproben (von einem Standort) wurden im Sultanat Brunei gezogen. In Ostmalaysia wurden 24 Standorte beprobt, so dass insgesamt 110 Holzproben zur Verfügung standen. Von diesen Hölzern konnten etwa 57 % (63 Bohrkerne) einer Familie zugeordnet werden.

Die  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte liegen in Ostmalaysia (Abbildung 61) in einem Bereich zwischen +16,1 und +19,9 ‰, mit Standardabweichungen zwischen  $\pm 0,1$  und  $\pm 1,1$  ‰ auf.





Abbildung 61.  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte in Ostmalaysia

Die D/H-Werte in Ostmalaysia (Abbildung 63) schwanken zwischen -92,3 und -45,7 ‰ mit Standardabweichungen zwischen  $\pm 1,8$  und  $\pm 18,0$  ‰. Die z.T. großen Standardabweichungen resultieren offenbar daraus, dass die Proben von verschiedenen Arten stammen.

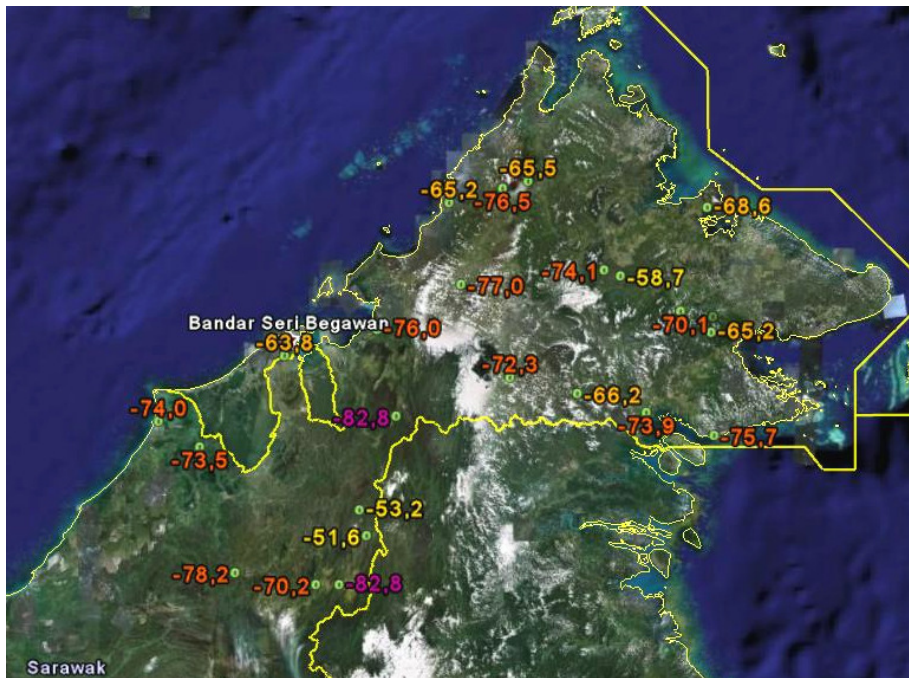


Abbildung 62: D/H-Werte in Ostmalaysia

Die  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  –Werte für Ostmalaysia (Abbildung 63) liegen zwischen -30.7 und -24.3 ‰ bei einer Standardabweichung an den einzelnen Probenahmeorten von  $\pm 0.2$  bis  $\pm 1.5$  ‰.

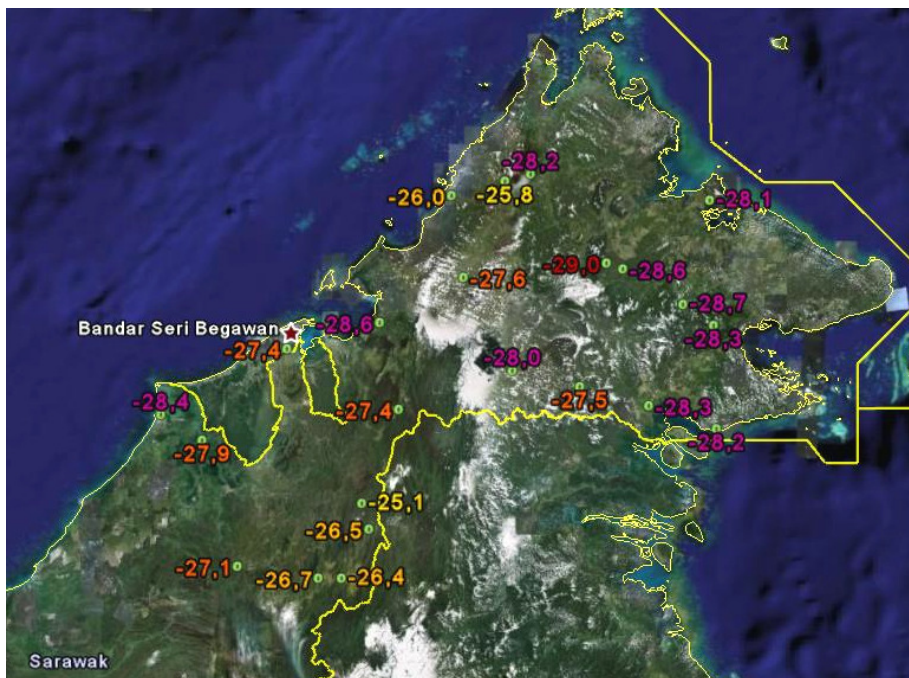


Abbildung 63:  $\delta\text{-}^{13}\text{C}$ -Werte in Ostmalaysia

#### 6.9.4 Kalimantan

In Kalimantan, dem indonesischen Ost- und Südteil Borneos wurden 203 Holzproben gezogen. Diese stammen von 39 verschiedenen Standorten. Etwa 59 % (120 Hölzer) der aus Kalimantan stammenden Holzproben konnten identifiziert bzw. zumindest einer Familie zugeordnet werden.

Die  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte liegen in Kalimantan (Abbildung 64) zwischen +15,1 und +20,9 ‰. Bei Standardabweichungen der Mittelwerte an den einzelnen Standorten zwischen  $\pm 0,0$  und  $\pm 1,5$  ‰. Nur ein Standort fällt mit einer Standardabweichung von  $\pm 3,2$  ‰ heraus. Von diesem Standort gibt es drei Proben, von denen zwei nicht identifiziert sind, darunter auch der Verursacher der hohen Standardabweichung.



Abbildung 64.  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  -Werte in Kalimantan

Die D/H-Werte variieren in Kalimantan (Abbildung 65) von -116,5 und -42,3 ‰, mit Standardabweichungen den jeweiligen Standorten zwischen  $\pm 0,7$  und  $\pm 18,7$  ‰. Auch hier sind die hohen Standardabweichungen zum größten Teil durch unterschiedliche systematische Zugehörigkeiten zu erklären. Allerdings wurden an einigen Standorten auch Ausreißer gemessen, die jeweils zur gleichen Art gehören wie die übrigen Proben vom Standort. Bei diesen Proben ist schwer zu sagen, was der Grund für die hohen Standardabweichungen ist. Da keine weiteren Angaben vorliegen, kann nicht weiter nach möglichen Ursachen nachgesehen werden.

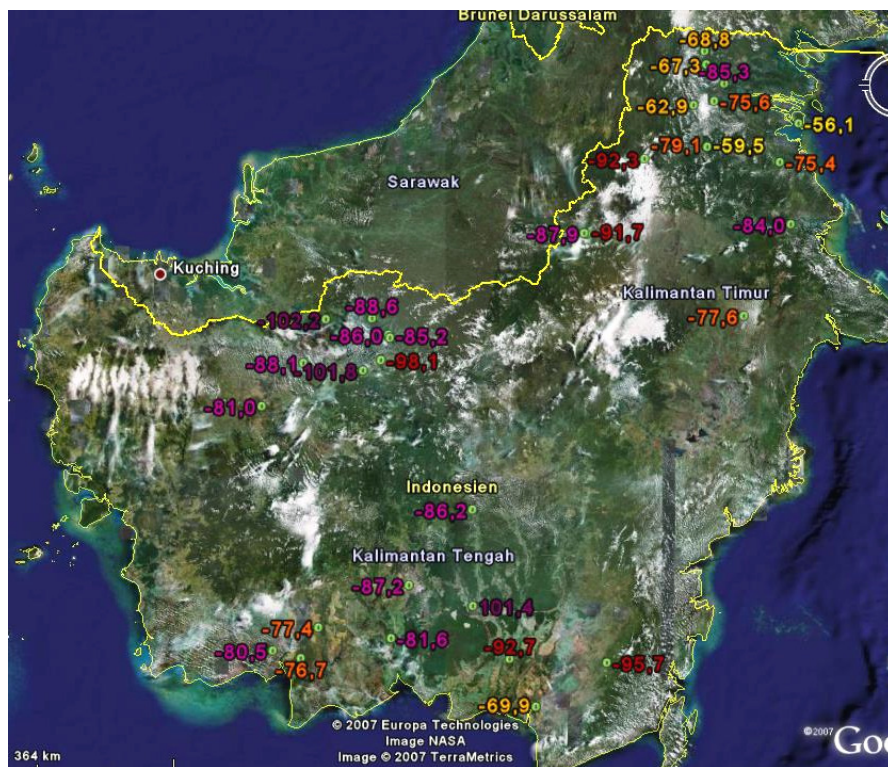


Abbildung 65: D/H-Werte in Kalimantan

Die  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Werte in Kalimantan (Abbildung 66) liegen zwischen  $-32,0$  bis  $-24,6$  ‰ mit Standardabweichungen der gemittelten Proben pro Standort zwischen  $\pm 0,3$  und  $\pm 1,9$  ‰.

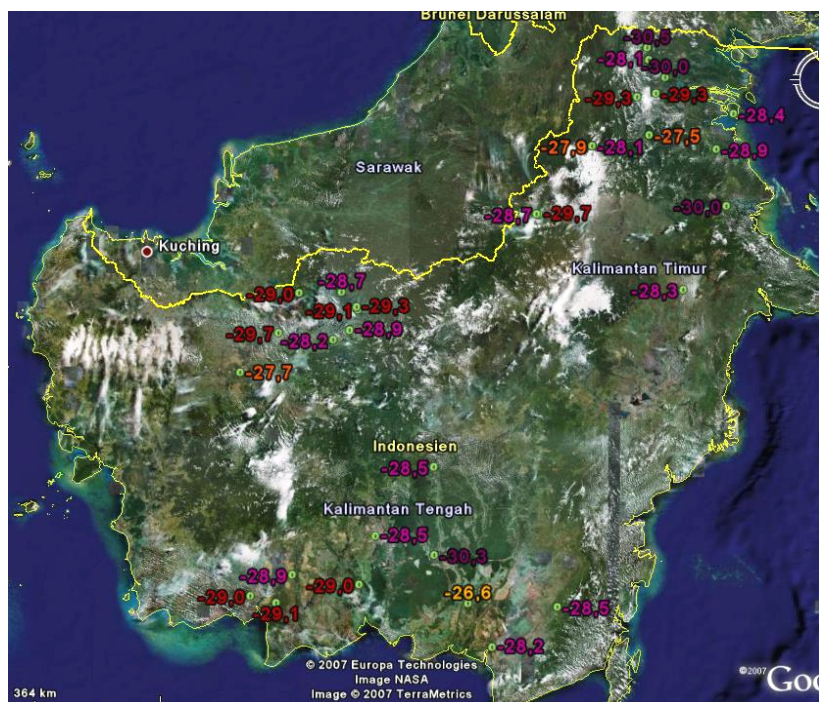
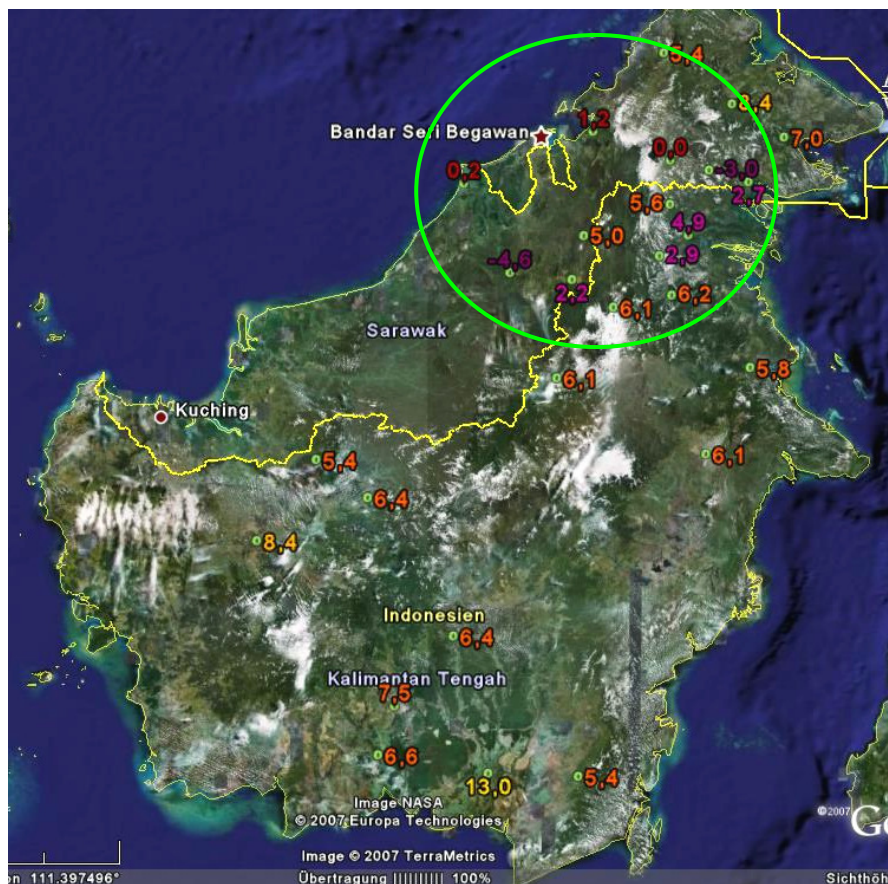


Abbildung 66.  $\delta\text{-}^{13}\text{C}$ -Werte in Kalimantan

### 6.9.5 Streuung der Isotopenverhältnisse des Schwefels

An 30 ausgewählten Standorten (Abbildung 67) wurden zusätzlich zum  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -, D/H- und  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis jeweils von einer Holzprobe die  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Werte des Schwefels gemessen. Dazu wurde die Insel Borneo ausgewählt, da dort vor Kurzem ein Nationalpark eingerichtet worden ist. Die Zahl der möglichen Messungen war dadurch begrenzt, da die Methode neu entwickelt worden ist, allerdings noch validiert werden muss. Mit den bisher bekannten Methoden ist es nicht möglich, die  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Werte des Schwefels im Holz zu messen, da der Schwefelgehalt sehr gering ist. Andererseits ist aus der Lebensmittelanalytik bekannt, dass der Schwefel ein aussagekräftiger Parameter ist, da für Schwefel beim Übergang vom Boden in die Pflanze nur eine geringe Fraktionierung beobachtet wird. Die  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Werte liegen bei diesen Proben zwischen -4,6 und 13,0 ‰.



**Abbildung 67:**  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Werte ausgewählter Standorte auf Borneo. Es wurde jeweils nur eine Probe pro Standort gemessen.

Der Schwefel zeigt im Norden Borneos eine geringere Anreicherung gegenüber dem internationalen Standard als im Süden. Vor allem in den höheren Lagen (siehe Kreis in Abbildung 67) sind die  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Werte stark abgereichert. In Kombination mit den Stabilisotopen-Werten der anderen Isotopenpaare kann der Schwefel somit zur Differenzierung der Herkunft von Holzproben einen wichtigen Beitrag liefern.

### 6.9.6 Differenzierung regional

Zusammenfassend stellt Tabelle 9 die Variationsbereiche der einzelnen Probestandorte zusammen. Plus- und ‰-Zeichen wurden der Übersichtlichkeit weggelassen.

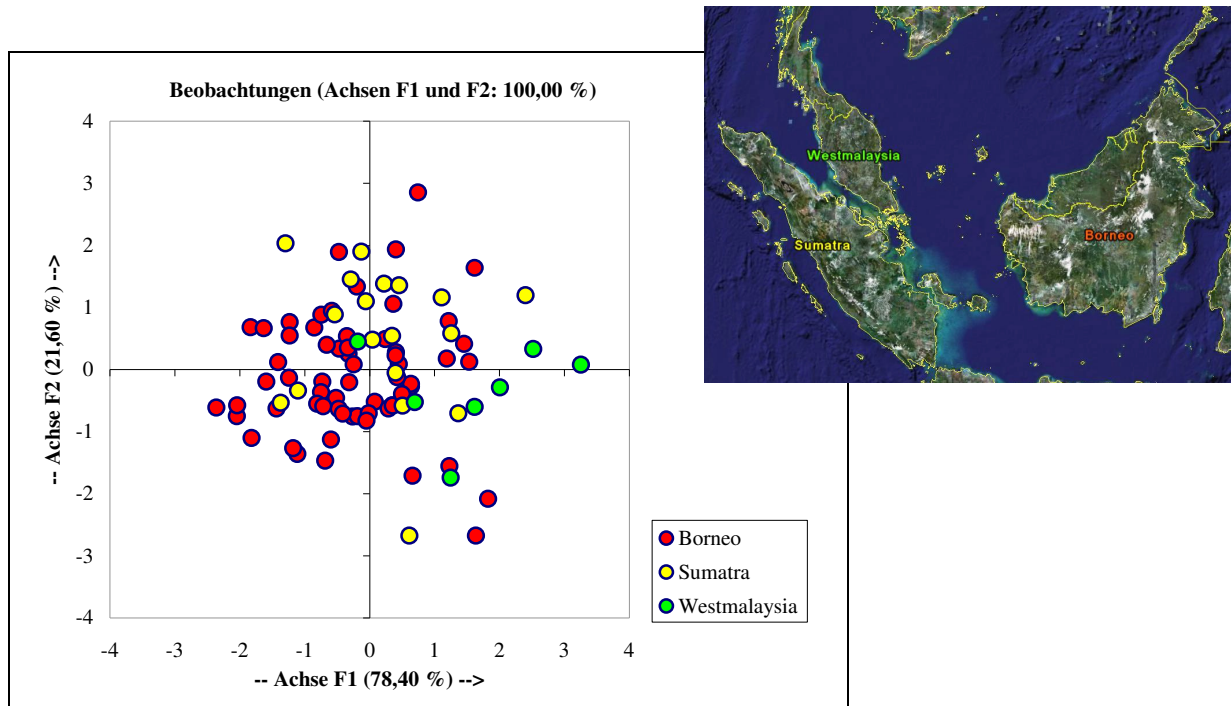
**Tabelle 9:** Zusammenstellung der Variationsbereiche der Untersuchungsgebiete

	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	D/H	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$
Westmalaysia	17.7 / 21.2	-95.6 / -53.5	-30.3 / -26.6
Sumatra	15.8 / 20.7	-108.0 / -44.4	-31.6 / -24.1
Ostmalaysia	16.1 / 18.9	-93.3 / -45.7	-30.7 / -24.3
Kalimantan	15.1 / 20.9	-116.5 / -42.3	-32.0 / -24.6

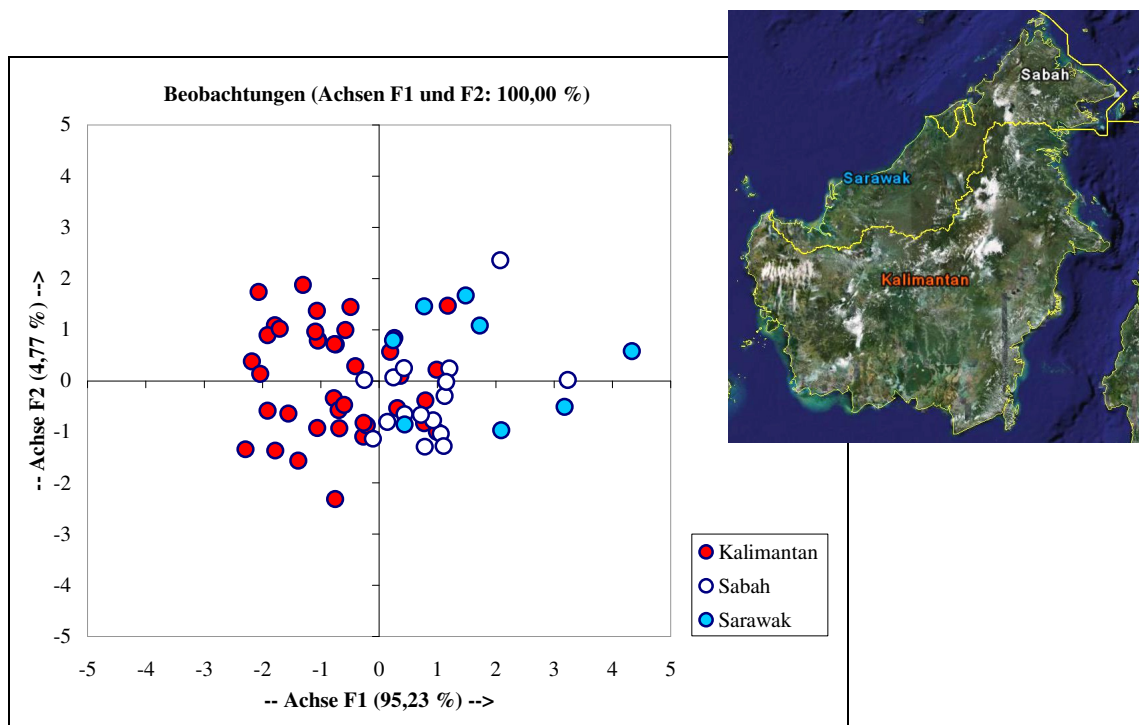
Die Variation ist damit groß genug, um Proben von bestimmter lokaler Herkunft unterscheiden zu und damit rückverfolgen zu können.

Eine wesentlich weitergehende Problemstellung ist die Frage, ob die Methode die großräumige Herkunft unterscheiden kann. Dabei ist allerdings auch zu beachten, dass politische Grenzen nicht immer auf physikalische Gegebenheiten Rücksicht nehmen, sondern historisch bedingt sind. Der in dieser Studie untersuchte Bereich liegt in einem tropischen Bereich mit sehr ähnlichen klimatischen Bedingungen. Hier spielen offenbar lokale Effekte eine größere Rolle.

Abbildung 68 stellt in der Diskriminanzanalyse dar, dass die Werte für D/H,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  und  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  nicht ausreichen, um mit Hilfe dieser Messwerte Proben aus diesem geografischen Raum nach ihrer politischen Herkunft zu trennen. Es muss davon aufgegeben werden, dass nach dem derzeitigen Kenntnisstand eine Differenzierung auf Länderebene nicht möglich ist. In weiteren Arbeiten müsste dazu getestet werden, ob durch Hinzunehmen der Schwefel- und Stickstoffisotope und der Wasserstoffisotope der nitrifizierten sowie nicht-nitrifizierten Proben eine bessere Differenzierung durchführbar ist.



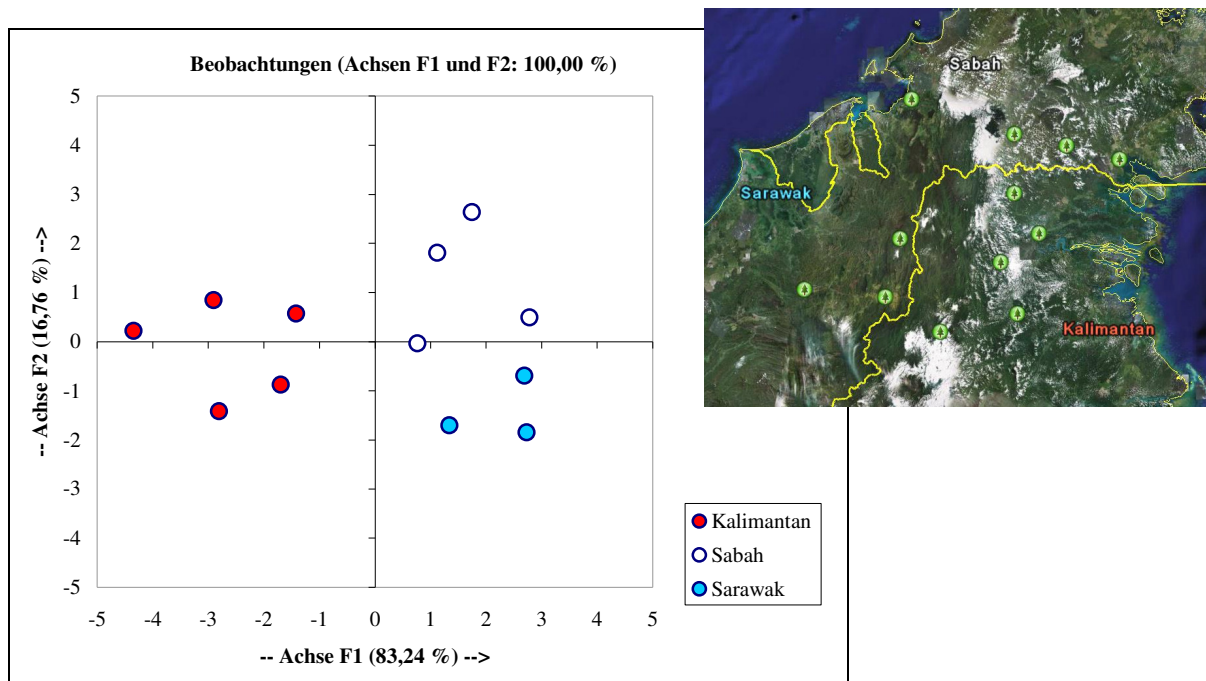
**Abbildung 68:** Diskriminanzanalyse zur Trennung der Proben nach der Herkunft aus den politischen Einheiten (Ländern)



**Abbildung 69:** Diskriminanzanalyse mit Proben von Borneo

In Abbildung 69 wird diese Aussage durch eine Diskriminanzanalyse anhand der Daten aus Borneo veranschaulicht. Mit Hilfe von D/H,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  und  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ist eine Trennung nur bedingt möglich. Auf der Insel Borneo treffen die beiden Länder Indonesien und Malaysia aufeinander. Die Grenze ist weniger physikalisch als historisch zu sehen.

Dabei ist dieses Grenzgebiet, vor allem im Norden Borneos, hinsichtlich des Holzhandels sehr interessant. Eine Analyse dieser kleinräumlichen Region ist in Abbildung 70 zu sehen. Hier wurde allerdings das  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis mit einbezogen.



**Abbildung 70:** Diskriminanzanalyse mit Proben aus dem Norden von Borneo unter Einbeziehung der  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Werte

Eine kleinräumliche Differenzierung ist für dieses Grenzgebiet somit unter Einbeziehung von  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Werten durchführbar. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass eine kleinräumliche Differenzierung von tropischen Hölzern auch in anderen Gebieten möglich ist.



## 6.10 Diskussion und Zusammenfassung

Natürlich ist das Erkennen von Holz aus den Tropen für das geübte Auge unproblematisch, wobei allerdings zu beachten ist, dass auch verarbeitete Produkte, wie z.B. Papier, importiert werden. Dabei behält das Material seine stabil-isotope Zusammensetzung bei. Eine Übersicht aller Proben aus diesem Projekt zeigt einmal, dass mit Hilfe der stabilen Isotope vom Sauerstoff und vom Wasserstoff eine Unterscheidung zwischen den borealen Hölzern aus Russland, Schweden und Polen und den Tropenhölzern möglich ist, und zum anderen dass die Messung mehrerer Isotopenpaare die Aussagefähigkeit wesentlich verbessert. In Abbildung 71 sind die  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte gegen die D/H-Werte der Holzproben aus Südostasien, Russland, Schweden und Polen aufgetragen. Die  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ - und die entsprechenden D/H-Werte der Holzproben aus borealen Wäldern liegen alle auf einer Geraden der Gleichung:

$$\text{D/H} [\text{‰}] = 9.7 \text{ }^{18}\text{O}/^{16}\text{O} - 284$$
$$r^2 = 0.98$$

Erstaunlich hoch ist das Bestimmtheitsmaß  $r^2$ . Tropenhölzer besitzen dagegen komplett andere Verhältnisse. Auf diese Weise ist es möglich, durch Betrachtung des Verhältnisses des Sauerstoffs zu dem des Wasserstoffs, ein Material aus den Tropen von einem Material aus borealen Wäldern zu unterscheiden.

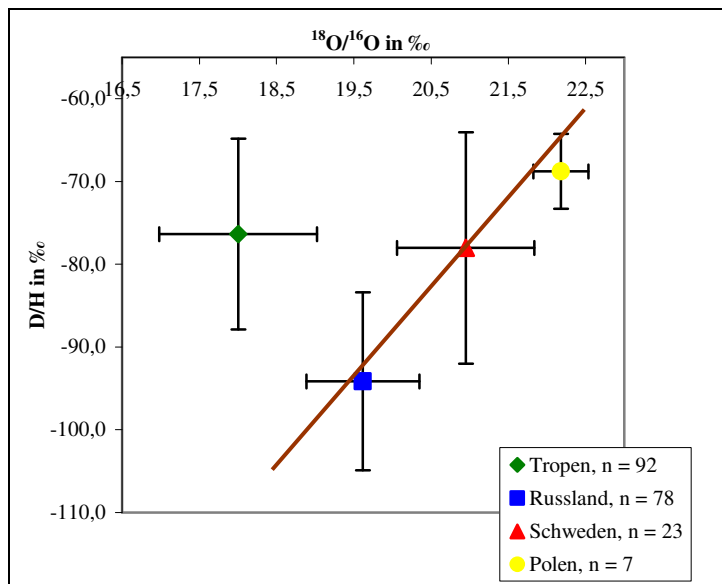


Abbildung 71:  $\delta\text{-}^{18}\text{O}$ -Werte aufgetragen gegen  $\delta\text{-D}$ -Werte von Holzproben verschiedener Herkunft

Für den Bereich der Tropen, der hier untersucht worden ist, den südostasiatischen Raum, brachten die Messungen des  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -, D/H- und  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses nicht die gewünschte Diskriminierung. Allerdings konnte an einem Probenkollektiv gerade aus der interessanten

Grenzregion zwischen Malaysia und Indonesien auf Borneo gezeigt werden, dass bereits die Hinzuziehung des  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisses eine Auftrennung und damit Zuordnung ermöglicht. Ebenso wie diese derzeit offenbar nur bei Agroisolab verfügbare Methode sollte auch noch das  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Verhältnis mit einbezogen werden. Auch hier muss die Methode noch verbessert bzw. entwickelt werden. Nach den Erfahrungen dieser Studie ist zu empfehlen, alle Holzproben zu nitrieren.

## 7 Blindproben tests

### 7.1 Blindproben test BFH I

Im Zuge der Arbeiten zeigte sich, dass es andere Ansätze zur Überprüfung der Herkunft von Holz gab, die vor allem von Seiten der Genetik verfolgt worden sind. So regte das BMELV an, in zwei Tests mit Blindproben zu erproben, welche räumliche Trennschärfe die Stabilisotopenmethode besitzt und vor allem ob sie ein von der genetischen Analyse unabhängiges Verfahren darstellt. Wie zu erwarten zeigte sich dabei, dass verschiedene Klone sich unter denselben physikalischen Bedingungen vollkommen gleich verhielten. Das gleiche Ergebnis wurde auch bei einem von der DFG geförderten Projekt zur Bestätigung der Herkunft von Forstvermehrungsgut, in diesem Falle von Forstsaatgut, in einer Samenplantage für Douglasien (*Pseudotsuga sp.*) erhalten. Sowohl Klone verschiedenen amerikanischen und europäischen Ursprungs zeigten die selbe isotope Signatur, den isotope Fingerabdruck, des Standortes ihrer Kultivierung, unabhängig von ihrer genetischen Disposition. Auch damit wurde bestätigt, dass es sich um zwei, voneinander unabhängige Methoden handelt, die sich sinnvoll ergänzen können.

Die BFH (Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg; heute Johann Heinrich von Thünen Institut) untersuchte Anfang 2006 mittels Analyse der Elementgehalte und mittels Mikrosatelliten-Genmarker, ob Rückschlüsse auf zwei 680 km voneinander entfernten Flächen, die mit geklonten Fichten bestockt waren, getroffen werden können. Die BFH stellte zeitgleich der Agroisolab GmbH Blindproben zur Analyse zur Verfügung, um die gleiche Fragestellung auch mittels Isotopenmethode zu bearbeiten.

Im Abschlussbericht kam die BFH zu folgender Schlussfolgerung (der Bericht kann beim WWF angefordert werden):

Mit Hilfe der Isotopenmethode konnten bei gemeinsamer Betrachtung mehrerer Isotopen die Holzproben richtig den beiden ca. 680 km voneinander entfernten Versuchsflächen zugeordnet werden.

Auch mit Hilfe von Mikrosatelliten-Genmarkern, die parallel von der BFH untersucht wurden, ließen sich die Klone eindeutig voneinander unterscheiden. Die Identität der Klone auf den Versuchsflächen konnte daher zweifelsfrei bestätigt werden

Die Analyse der Elementgehalte (Ba, Cu, K, Mg, Mn, Na, Sr, Zn), die ebenfalls von der BFH als mögliches Verfahren zur Herkunftsbestimmung in Betracht gezogen wurde, zeigte in keinem Fall eine eindeutige Differenzierung zwischen den Proben der beiden Versuchsflächen.

Im Arbeitsbericht der BFH war vermerkt, dass die Analyse der Elementgehalte im Vergleich zur Isotopenmethode weniger für die Holzherkunftsidentifizierung geeignet ist.

## 7.2 Blindprobentest BFH II

Beim zweiten Blindprobentest der BFH wählte das Institut zwei enger beieinander liegende Bestände geklonter Fichten in Deutschland mit einem Abstand von ca. 200 km aus.

Speziell für diese anspruchsvolle Fragestellung wurde von Agroisolab GmbH eine Applikation für die Messung von Schwefel in Holz entwickelt. Damit konnte bereits bei der ersten Anwendung der neuen Applikation bei den Blindproben der BFH die Trennschärfe deutlich verbessert werden.

Unter Berücksichtigung, dass 39 Proben aus einer Probenanzahl von insgesamt 40 Proben richtig differenziert werden konnten, ergab sich eine Differenzierungsgüte von 97,5 %. Damit konnte Agroisolab GmbH in einem offiziellen Blind-Test belegen, dass es mittels Analyse der Isotope von Sauerstoff, Wasserstoff und Schwefel möglich ist, zwei 200 km voneinander entfernte Flächen voneinander eindeutig zu differenzieren.

Da die Verwendung weiterer Isotope wie Stickstoff und Strontium möglich ist, kann davon ausgegangen werden, dass eine weitere Verfeinerung der räumlichen Differenzierbarkeit möglich ist. Erste Messungen mit Strontium konnten bereits durchgeführt werden. Vor dem Hintergrund, dass die Nutzung von „nur“ drei Isotopenpaaren beim zweiten Blindprobentest zur richtigen Zuordnung geführt hat, kann das Ergebnis dieses Tests als großer Erfolg für die Anwendbarkeit der Isotopenmethode gewertet werden.

## **8 Internationaler wissenschaftlicher Workshop (Königswinter)**

Am 8. und 9. Oktober 2007 fand ein gemeinsam vom BMELV (Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz) und WWF Deutschland organisierter internationaler wissenschaftlicher Workshop in Königswinter unter dem Titel Scientific Workshop on „Fingerprinting methods for the identification of timber origin“ statt. Ziel des Workshops war es, Wissenschaftler aus verschiedenen Ländern zusammenzubringen, um den Stand der Forschung zu ermitteln und den Dialog zu fördern.

Bei der Veranstaltung wurden von Agroisolab GmbH und dem WWF die bisherigen Ergebnisse und Möglichkeiten der Stabilisotopenmethode präsentiert. Insbesondere die Aussagen, die durch das von der DBU geförderte Projekt ermittelt werden konnten, spielten dabei eine zentrale Rolle.

Als Ergebnis des Workshops wurde eine Zusammenfassung (siehe Anhang) erstellt, die die Stärken und Schwächen der verschiedenen Methoden aufzeigt. Der Stabilisotopenmethode wird als Methode eingeschätzt, die bei der Überprüfung der Herkunftsdeklaration von Holz eine wichtige Rolle einnehmen kann und wird.

## **9 Datenbank**

Auf dieser Tagung in Königswinter wurde gefordert, dass eine internationale und für die interessierten Gruppen zugängliche Datenbank eingerichtet und von einer neutralen Organisation verwaltet wird. Verschiedene Möglichkeiten, auch die Kombination mit bestehenden Datenbanken wurden diskutiert.

Agroisolab GmbH hat für die Darstellung der Daten eine Verknüpfung mit Google Earth vorgestellt. Damit ergeben sich für die Darstellung der Referenzdaten sehr gute Möglichkeiten. So kann neben der Zuordnung des Probenortes über GPS-Daten das Umland und damit mögliche Umwelteinflüsse auch nachträglich für die Beurteilung der Messergebnisse mit einbezogen werden.

## 10 Diskussion

Die Studienarbeiten haben gezeigt, dass man sowohl für die nordeuropäischen als auch für die südostasiatischen Hölzer aus der Sicht der Anwendung der Stabilisotopen-Methode mit unterschiedlichen Problemen rechnen muss. Aus dem nördlichen Europa kommen nur wenige Hölzer, in der Regel sogar nur die Fichte, auf den Markt. Damit vereinfacht sich das Problem der Bestimmung der Art und verringert sich dieser Einfluss, was auch für die verarbeiteten Produkte gilt.

Im Norden Europas führt die große Landmasse zu einer zunehmenden Abreicherung im Niederschlag von Nordwest zu Südost, die durch den sogenannten „Kontinentaleffekt“ als Abstand von der Quelle des Wasserdampfes, dem Meer, beschrieben wird. Dieser Niederschlag wiederum ist das Substrat der Bildung von Biomasse. Das Wasser aus dem Niederschlag wird von den Wurzeln aufgenommen, beim Transport nicht weiter verändert, dann aber noch einmal in den oberirdischen transpirierenden Organen der Pflanzen angereichert. Dabei bewahrt es die Information der geografischen Position in der gebildeten Biomasse, zum Beispiel der Zellulose. Danach kann der an die organische Substanz gebundene Wasserstoff eher als der entsprechende Sauerstoff diese Information weitergeben, da in die biochemischen Umsätze auch der Sauerstoff der Luft mit seiner eigenen Isotopenzusammensetzung mit einbezogen wird.

Allerdings muss auch noch intensiver untersucht werden, welche lokalen Einflüsse dieses Bild modifizieren. Für einzelne Standorte ergaben sich Hinweise aus der Nachbarschaft von Seen oder Gebirgsflüssen. Doch ein klareres Bild muss noch durch weitere kausale Untersuchungen erarbeitet werden.

Grundsätzlich ist aber auch zu unterscheiden, wie die Fragestellung lautet. Eine geografische Zuordnung ohne jedwede Information über die möglichen Herkunft der Ware ist wesentlich aufwendiger und schwieriger als die Bestätigung unter Zuhilfenahme einer Rückstellprobe oder einer entsprechenden Referenz. Es ist entsprechend der gesetzlichen Regelungen, wie sie für Lebensmittel gelten, auch für Holz und seine Produkte eine Pflicht zur Deklaration des Ursprungs zu fordern. Dabei wird es allerdings aufgrund der großen Landmassen in Nordeuropa kaum sinnvoll sein, lediglich das Land anzugeben. Bei Lebensmitteln grenzen sich die Anbauggebiete schon aufgrund der notwendigen Wachstumsbedingungen innerhalb der einzelnen Länder ein.

In den Tropen gestaltet sich die Zuordnung im südostasiatischen Raum schwieriger, da man eine zerklüftete Inselwelt vorfindet, die sich durch ein entsprechendes jahreszeitlich konstantes Klima auszeichnet. Aufgrund der Insellage sind kaum kontinentale Effekte zu erwarten. Inwieweit sich die Ergebnisse in Afrika und Südamerika davon unterscheiden, muss noch untersucht werden. Selbst die Höhe über NN, die selbst kleinste Erhöhungen in Europa

nachzeichnet, scheint sich in den tropischen Hölzern Südostasiens nicht niederzuschlagen. Dabei ist der intensive Umsatz des Wassers bei den hohen Temperaturen und Luftfeuchten offenbar die Ursache für das Fehlen dieses Effektes. Außerdem sind die doch relativ kleinen Inseln nicht mit Kontinenten zu vergleichen. Dazu kommt noch die Schwierigkeit, in den tropischen Regenwäldern die einzelnen Arten bestimmen zu können, deren Vertreter weit auseinander stehen und keine, wie in der gemäßigten und borealen Zone dichten Bestände einzelner bis weniger Arten bilden. Auch ist zwar der boreale Wald grundsätzlich geschichtet, doch meist aufgrund von menschlichen Eingriffen in seiner Altersstruktur und damit in seinem Höhenaufbau wesentlich gleichförmiger als die unregelmäßigen natürlichen tropischen Regenwälder mit einer Mischung von Bäumen unterschiedlicher Wuchshöhe.

In den tropischen Regenwäldern kann es daher notwendig sein, auch verstärkt auf die stabilen Isotope der anderen „Bioelemente“ zurückgreifen zu müssen, wie denen des Stickstoffs und des Schwefels, um Herkünfte zu überprüfen oder Deklarationen bestätigen oder ablehnen zu können, vor allem um die kleinräumigen Einflüsse ausnutzen zu können.



## 11 Fazit

Das Projekt kann als Erfolg gewertet werden, da das Ziel, die Stabilisotopenmethode für Holz einzusetzen, erfolgreich getestet worden ist. So könnte derzeit beispielsweise ein Stück Holz unbekannter Herkunft mittels Stabilisotopenmethode eindeutig einem der drei Länder: Schweden, Deutschland oder Russland zugeordnet werden. Aber auch in der für die Stabilisotopenmethode schwierigeren Region um den Äquator konnten mit Hilfe der Isotope regionale Unterschiede nachgewiesen und damit die grundsätzliche Einsetzbarkeit der Stabilisotopenmethode belegt werden.

Die zwei während des Projekts durchgeführten Studienarbeiten haben weiter die Vermutung bestärkt, dass authentisches Probenmaterial aus den zu überprüfenden Regionen vorliegen sollte. Ein wichtiges Ergebnis war, dass durch die Auswertung der Holzproben verschiedener Holzarten nachgewiesen werden konnte, dass eine Übertragbarkeit der Ergebnisse zwischen Nadelbäumen möglich ist. Eine Anwendbarkeit der Ergebnisse zwischen Nadelbäumen und Laubbäumen ist durch die unterschiedliche Strategie des Wasserhaushaltes nicht zu erwarten. Weitere Untersuchungen könnten ergeben, dass die Ergebnisse durch einen berechenbaren Faktor miteinander verbunden sind. Durch die Übertragbarkeit der Ergebnisse zwischen Nadelhölzern und vielleicht durch die Übertragbarkeit auch auf andere Arten ergibt sich für die Stabilisotopenmethode ein wichtiger Vorteil, da nicht für jede Holzart an jedem Standort Holzproben entnommen werden müssen, unabhängig von der genetischen Disposition. Genetische Anwendungen müssen diese Unterschiede aber berücksichtigen.

Interessant ist, dass innerhalb dieses Projekts noch nicht alle Möglichkeiten der Methode ausgeschöpft worden sind. Zur regionalen Differenzierung in borealen und gemäßigten Regionen wurden die Isotope des Wasserstoffs und des Sauerstoffs genutzt. Zur weiteren Verfeinerung könnten zusätzlich weitere Isotope der Elemente Strontium, Stickstoff oder Schwefel mit herangezogen werden.

In einem Fall wurde dies während des Projekts durch die zusätzliche Messung von Schwefel, für die eigens eine Applikation entwickelt werden musste, bereits getestet. Beim zweiten Blindproben test (siehe auch Kapitel 7.2), der durch die BFH (Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft; heute: von Thünen-Institut) durchgeführt wurde, konnten mittels Stabilisotopenmethode zwei nur 200 Kilometer voneinander entfernte Flächen eindeutig unterschieden werden. Dies belegt, dass die Stabilisotopenmethode für die Überprüfung der Herkunftsdeklaration von Holz eine sichere Methode darstellt. Im Norden Borneos konnten diese Messungen ebenfalls eine sehr genaue Abgrenzung der Herkunft liefern.

Die Bedeutung der Stabilisotopen-Methode wurde auch auf dem internationalen Workshop in Königswinter bestätigt (siehe auch Kapitel 8). International renommierte Wissenschaftler diskutierten Möglichkeiten der Herkunftsüberprüfung von Holz, wobei die Stabilisotopen mit den genetischen Methoden verglichen wurden. Die bisherigen Erfolge der Stabilisotopenmethode – insbesondere auch die Ergebnisse aus dem hier zusammengefassten Projekt - fanden allgemeine Beachtung.

Eine der wichtigen Gemeinsamkeiten beider Methoden besteht darin, dass sie beide wesentlich exaktere Aussagen treffen können, wenn die Fragestellung nicht die „Bestimmung der Herkunft“, sondern umgekehrt die „Überprüfung der Herkunftsdeklaration“ ist. Einer der wesentlichen Unterschiede der Methoden besteht in der Tatsache, dass die Isotopenmethode einen unveränderlichen Fingerabdruck des Standorts liefert (geprägt durch den globalen Wasserkreislauf und Bodenparameter), wohingegen der genetische Fingerabdruck untrennbar mit der Pflanze verbunden ist und diese eindeutig kennzeichnet – letztendlich aber unabhängig vom Standort.

Wie das Beispiel der gemeinsam vom Ministerium BMELV (Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft) und dem WWF Deutschland durchgeführten internationalen Workshop in Königswinter belegt, nutzte der WWF bereits während des Projekts die bisherigen Erfolge der Methode, um auch auf politischer Ebene über die Notwendigkeit einer Kontrollmöglichkeit und den neuen Möglichkeiten durch die Methode aufzuklären. Dabei empfiehlt der WWF Deutschland eine gesetzliche Regelung für den Import und Handel mit sogenanntem illegalem Holz mit strafrechtlichen Sanktionen für den Händler. Ein solches Gesetz sollte dringend eine Deklarationspflicht für die Herkunft der Holzprodukte enthalten, vergleichbar der Verordnung „(EG) Nr. 178/2002 des europäischen Parlaments und des Rates vom 28. Januar 2002“ aus dem Lebensmittelbereich. Dort wird festgelegt, dass die Unternehmen verpflichtet sind, durch entsprechende Systeme jede Person festzustellen, von denen sie Lebens- und Futtermittel erhalten bzw. Unternehmen, an die sie Lebens- und Futtermittel weitergegeben haben. Weiter sind Lebens- und Futtermittel, die in der EU in Verkehr gebracht werden zu kennzeichnen. Auf Anfrage muss der Anbieter Anbaufläche, Produzent und das Feld benennen können. Eine vergleichbare Regelung hält der WWF für den Holzbereich für machbar und für sehr wichtig. Der WWF vertritt vor dem Hintergrund der neuen Kontrollmöglichkeiten diese Position aktiv gegenüber der Politik.

## 12 Veröffentlichungen / Öffentlichkeitsarbeit

- Infoveranstaltung bei der DBU (25.04.2007), Teilnehmer waren neben den Vertretern des wissenschaftlichen Beirat:
  - Bundesamt für Naturschutz (BfN)
  - Senatsverwaltung für Stadtentwicklung Berlin
- Woche der Umwelt; Schlosspark Bellevue (5. + 6. Juni 2007)
- Infolyer WWF (deutsch, englisch – siehe Anlage 3)
- Pressemitteilungen WWF
  - Licht ins Dunkel des Holzhandels (20.03.2006)
  - „Rasterfahndung“ für Holz steht (24.04.2007)
- TV Filmberichte
  - Faszination Wissen, BR (01.06.2006)
  - Nano, 3sat (18.09.2006)
  - Bericht bei der Verleihung des Deutschen Umweltpreises; 3sat (28.10.2007)
- Fachveröffentlichung in „Forst und Holz“ (3/2008)
- Degen B., Ed. (2008); Schriftenreihe über den wissenschaftlichen Workshop in Königswinter; in press

## 13 Literatur

- Brodersen C.; Pohl S.; Lindenlaub M.; Leibundgut C. (2000) Influence of vegetation structure on isotope content of throughfall and soil water. *Hydrol. Process.* 14, 1439-1448.
- Craig, H. (1961) Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702-1703.
- Dansgaard W. (1964) Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436-467.
- Ehleringer J.R.; Dawson T. E. (1992) Water uptake by plants: perspectives from stable isotope composition. *Plant, Cell and Environment.* 15, 1073-1082.
- Erven, C. (2007) Herkunftskontrolle von Tropenholz mit Hilfe der stabilen Isotope. Diplomarbeit FH-Aachen, Abt. Jülich.
- Förstel, H. (1978) The enrichment of  $^{18}\text{O}$  in leaf water under natural conditions. *Rad Environm. Biophys.* 15, 232-244.
- International Atomic Energy Agency (1995) Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements. IAEA-TECDOC-825.
- Krumbiegel, P. (1970) Isotopieeffekte. *Wiss. Taschenb. Bd. 77*, Akademie Verlag Berlin, Pergamon Press Oxford, Vieweg + Sohn Braunschweig.
- Schmidt H.-L.; Werner R. A.; Rossmann A. (2001)  $^{18}\text{O}$  Pattern and biosynthesis of natural plant products. *Phytochemistry.* 58, 9-32.
- Shearer G.B.; Kohl D.H.; Commoner B. (1974) The precision of determination of the natural abundance of nitrogen-15 in soils, fertilizers, and shelf chemicals. *Soil Science.* 118, 308-314.
- Sommer, T. (2007) Kontrolle der Herkunft von Holz aus Nordeuropa mit Hilfe der Stabilisotopen-Methode. Studienarbeit FH Aachen, Abt. Jülich.
- Thompson, M.; Wood, R. (1993) International harmonized protocol for proficiency testing for (chemical) analytical laboratories. *AOAC Int.* 76, 926-940.
- Winner W.E.; Bewley J.D.; Krouse H.R.; Brown H.M. (1978) Stable sulphur isotope analysis of  $\text{SO}_2$  pollution impact on vegetation. *Oecologia.* 36, 351-361.
- Yapp, C. J.; Epstein, S. (1982) A reexamination of cellulose-bound hydrogen delta-D-measurements and some factors affecting plant-water D/H relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 955-965.



Der WWF Deutschland ist Teil des World Wide Fund For Nature (WWF) - einer der größten unabhängigen Naturschutzorganisationen der Welt. Das globale Netzwerk des WWF ist in mehr als 100 Ländern aktiv. Weltweit unterstützen uns fast fünf Millionen Förderer.

Der WWF will der weltweiten Naturzerstörung Einhalt gebieten und eine Zukunft gestalten, in der Mensch und Natur in Harmonie leben. Deshalb müssen wir gemeinsam

- die biologische Vielfalt der Erde bewahren,
- erneuerbare Ressourcen naturverträglich nutzen und
- die Umweltverschmutzung verringern und verschwenderischen Konsum eindämmen.

#### **WWF Deutschland**

Rebstöcker Straße 55  
60326 Frankfurt am Main

Tel.: 069 / 7 91 44 - 0

Fax: 069 / 61 72 21

