

Unterschrift des Betreuers



DIPLOMARBEIT

Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie zur Identifizierung von Pechen auf historischen Keramikfunden

Ausgeführt am Institut für

Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Techn. Biowissenschaften

der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Leopold Puchinger

durch

Julian David Schrattenecker

Jörgerstraße 15/8, 1170 Wien

Datum

Unterschrift (Student)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mir diese Diplomarbeit ermöglicht und mich dabei auch tatkräftig unterstützt haben.

Zuallererst möchte ich mich bei Prof. Dr. Leopold Puchinger für die Betreuung dieses Arbeit und die tatkräftige Unterstützung bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt Dr. Irmtraud Hellerschmid und Dr. Monika Griehl von der österreichischen Akademie der Wissenschaften für die Bereitstellung der archäologischen Proben, wodurch diese Arbeit erst möglich gemacht wurde.

Ein weiterer Dank gilt Dr. Kurt Varmuza für die Unterstützung bei der statistischen Auswertung der Untersuchungsergebnisse.

Des Weiteren geht ein großes Dankeschön an meine Familie und meine Freundin, die mich während meinem Studium unterstützt haben.

Zu guter Letzt noch ein großes Danke an all jene, mit denen ich fachlich diskutieren konnte und meine Arbeit Korrektur gelesen haben.

Abstract

Teere und Pech sind seit prähistorischer Zeit ein wichtiger Bestandteil unserer Kultur und daher auf den unterschiedlichsten Kultur- und Nutzobjekten zu finden. Auch bei Grabungen in Stillfried (Niederösterreich) wurden verschiedenste Objekte mit schwarzen, vermutlich organischen Rückständen entdeckt. Ob es sich bei diesen Ablagerungen um ein Pech handelt und, wenn dem so sei, welcher Baumart es zugeordnet werden kann, ist eine wichtige Frage für die Archäologen. Mit Hilfe der Pyrolyse-GC/MS wurden die verschiedenen archäologischen Funde aus der späten Urnenfelderzeit aus Stillfried untersucht. In Vorversuchen wurden die Trennmethode optimiert, die optimale Pyrolyse-Methode ermittelt und der Einfluss der Matrix auf die Pyrolyse von Betulin untersucht. Durch Identifikation von Markersubstanzen konnten die archäologischen Proben in Pech und Nicht-Pech unterschieden werden. Außerdem waren die Pechproben mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse eindeutig einzelnen Baumarten zuordenbar.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	I
1.1	Definitionen	1
1.2	Herstellung von Teer und Pech	3
1.3	Markersubstanzen von Pechen	3
1.3.1	Taxonomie der Laubbäume und der Koniferen	4
1.3.2	Markersubstanzen von Koniferen	4
1.3.3	Markersubstanzen von Laubbäumen	7
1.4	Reaktionen bei der Pyrolyse	9
1.4.1	Eliminationsreaktionen bei der Pyrolyse	10
1.4.2	Substitutionsreaktionen bei der Pyrolyse	10
1.4.3	Additionsreaktionen bei der Pyrolyse	10
1.4.4	Umlagerungen bei der Pyrolyse	11
1.5	Stand der Technik der Pechanalytik	11
2	Problemstellung	13
3	Material und Methodik	15
3.1	Referenzproben	15
3.2	Archäologische Proben	16
3.2.1	Keramikfragmente	16
3.2.2	Pechknollen	17
3.3	Analysenmethoden	17
3.3.1	GC-Programme	18
3.3.2	MS-Programm	20
3.3.3	Pyrolysator-Programme	21
3.4	Statistische Methoden	21
4	Ergebnisse	23
4.1	Vorversuche	23
4.1.1	Auswahl der Pyrolysemethode	23

4.1.2	Optimierung des GC-Programmes	23
4.1.3	Optimierung der Pyrolysetemperatur	25
4.1.4	Referenzteer vs. Referenzteerfraktionen	25
4.1.5	Pyrolyse von Betulin	26
4.2	Referenzproben	27
4.2.1	Birkenteer B	27
4.2.2	Birkenteer Bi	30
4.2.3	Eichenteer Ei	32
4.2.4	Hainbuchenteer Hb	35
4.2.5	Hainbuchenteer Hc	37
4.2.6	Rotbuchenteer R	39
4.2.7	Erlenteer E	40
4.2.8	Haselteer H	43
4.2.9	Salweidenteer W	45
4.2.10	Kiefernteer K	47
4.2.11	Blaufichtenteer Bf	49
4.2.12	Fichtenteer F	50
4.2.13	Schwarzföhrenteer Sf	53
4.2.14	Weißstannenteer T	56
4.2.15	Birkenteer-Mischproben	57
4.3	Archäologische Proben	58
4.3.1	Objektnummer V0841 - Fundnummer 13354 - Probe 001 bis 008	62
4.3.2	Objektnummer V29 (F4) - Fundnummer 1035, 1208, 1049, 826 - Probe 009 bis 014	64
4.3.3	Objektnummer 890 - Fundnummer 21419 - Probe 015	66
4.3.4	Objektnummer 834 (1988/L7) - Fundnummer 21395 - Probe 016 und 017	67
4.3.5	Objektnummer V52 (F1/F2) - Fundnummer 1158 und 944 - Probe 018 bis 022	67
4.3.6	Objektnummer 1134 - Fundnummer 97 - Probe 023 bis 027	68
4.3.7	Objektnummer 787 - Fundnummer 21232 und 20981 - Probe 028, 029, 032, 033	69
4.3.8	Objektnummer 1138/1212 - Fundnummer 7555 (Pechknollen) - Probe 030 und 031	70
4.3.9	Objektnummer 1154 - Fundnummer 159 - Probe 036	70
4.3.10	Objektnummer V524 - Fundnummer 5358, 5343, 5329 - Probe 039 bis 042	71
4.3.11	Objektnummer V879 - Fundnummer 21504 - Probe 043	72

4.3.12	Objektnummer 616 - Fundnummer 8677 - Probe 044	72
4.3.13	Objektnummer V1133 - Fundnummer 130 und 164 - Probe 045 bis 047 .	73
4.3.14	Objektnummer WW SPEI 1969 - Fundnummer 55 - Probe 037	73
4.3.15	Objektnummer o.F. - Fundnummer 99, 107, 4840 - Probe 034, 035, 048, 049	73
4.3.16	Fundnummer unleserlich - Probe 038	73
4.4	Ergebnisse der PCA	74
5	Diskussion	79
5.1	Optimierung der Analysenmethode	79
5.2	Vorversuche	79
5.3	Pyrolysierten Referenzteere	80
5.3.1	Einfluss der Herstellungsmethode auf den Fingerprint von Teeren . . .	80
5.3.2	Fingerprints von Laubbaumpechen	80
5.3.3	Fingerprints von Koniferenpechen	81
5.3.4	Vergleich der Fingerprints von Laubbäumen mit Koniferen	81
5.3.5	Birkenteer-Mischproben	81
5.4	Diskussion der PCA-Ergebnisse	81
6	Zusammenfassung	87
7	Ausblick	89

Abbildungsverzeichnis

1.1	Grubenmeilerverfahren	3
1.2	Doppelmeilerverfahren	3
1.3	Einteilung der Koniferen	5
1.4	Einteilung der Laubbäume	5
1.5	Abietinsäure	6
1.6	Neoabietinsäure	6
1.7	Pimarsäure	6
1.8	β -Sitosterol	8
1.9	Stigmasterol	8
1.10	Betulin	8
1.11	Pyrolytischer E ₁ -Mechanismus	10
1.12	Pyrolytische Fragmentierung	10
1.13	Nukleophile Substitution	10
1.14	Diels-Alder-Reaktion	10
1.15	Positionsänderungen bei der Pyrolyse	11
1.16	Zyklisierung von 1,3,5-Triene	11
3.1	Tontopf, Fundnummer 13354, Objekt Nummer V0841, mit Markierung der Orte der Probenahme	18
3.2	Pechknollen, Fundnummer 7555, Objekt Nummer 1138/1212	19
3.3	Pyrolyse-GC/MS-System; Pyrolysator: „Double-Shot Pyrolyzer PY-2020iD“; GC: „Thermo Trace GC Ultra“; MS: „Thermo DSQ II Single Quadrupole Mass Spectrometer“	20
4.1	Pyrogramme der unterschiedlichen Pyrolyse Methoden, GC Methode 1; von oben nach unten: SS-Pyrolyse, DS-Thermische Desorption, DS-Pyrolyse	24
4.2	Pyrogramme der unterschiedlichen GC-Ofenprogramme, Pyr.Temp. 600 °C; von oben nach unten: Methode 1, Methode 2, Methode 3, Methode 4	25

4.3	Pyrogramme der Probe Birke B bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen, GC Methode 4; von oben nach unten: 250 °C, 300 °C, 450 °C, 600 °C und 750 °C . . .	26
4.4	Vergleich von Referenzteer mit zwei verschiedenen Referenzteerfraktionen, GC-Methode 4, Pyr.Temp. 600 °C; oben: Referenzpech B ₁ , Mitte: Referenzpech B ₂ , unten Referenzteer B	27
4.5	Vergleich von Betulin und Betulin-Birkenteer-Mischung mit Birkenteer, GC-Methode 4, Pyr.Temp. 600 °C; oben: Betulin, Mitte: Betulin mit Birkenteer gemischt, unten: Birkenteer B	28
4.6	Referenzprobe Birkenteer B, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C; oben: Birkenteer B Nr ₄ , Mitte: Birkenteer B Nr ₅ , unten: Birkenteer B Nr ₆	30
4.7	Referenzprobe Birkenteer Bi, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Birkenteer Bi Nr ₁ , Mitte: Birkenteer Bi Nr ₂ , unten: Birkenteer Bi Nr ₃	34
4.8	Referenzprobe Eichenteer Ei, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Eichenteer Ei Nr ₁ , Mitte: Eichenteer Ei Nr ₂ , unten: Eichenteer Ei Nr ₃	34
4.9	Referenzprobe Hainbuchenteer Hb, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Hainbuchenteer Hb Nr ₁ , Mitte: Hainbuchenteer Hb Nr ₂ , unten: Hainbuchenteer Hb Nr ₃	35
4.10	Referenzprobe Hainbuchenteer Hc, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Hainbuchenteer Hc Nr ₁ , Mitte: Hainbuchenteer Hc Nr ₃ , unten: Hainbuchenteer Hc Nr ₄	37
4.11	Referenzprobe Rotbuchenteer R, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C; oben: Rotbuchenteer R Nr ₁ , Mitte: Rotbuchenteer R Nr ₂ , unten: Rotbuchenteer R Nr ₃	41
4.12	Referenzprobe Erlenteer E, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Erlenteer E Nr ₁ , Mitte: Erlenteer E Nr ₂ , unten: Erlenteer E Nr ₃	43
4.13	Referenzprobe Haselteer H, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Haselteer H Nr ₁ , Mitte: Haselteer H Nr ₃ , unten: Haselteer H Nr ₄	45
4.14	Referenzprobe Salweidenteer W, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Salweidenteer W Nr ₁ , Mitte: Salweidenteer W Nr ₂ , unten: Salweidenteer W Nr ₃	51
4.15	Referenzprobe Kiefernteer K, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Kiefernteer K Nr ₁ , Mitte: Kiefernteer K Nr ₂ , unten: Kiefernteer K Nr ₃	51

4.16	Referenzprobe Blaufichtenteer Bf, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Blaufichtenteer Bf Nr1, Mitte: Blaufichtenteer Bf Nr2, unten: Blaufichtenteer Bf Nr3	52
4.17	Referenzprobe Fichtenteer F, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Fichtenteer F Nr1, Mitte: Fichtenteer F Nr2, unten: Fichtenteer F Nr3	54
4.18	Referenzprobe Schwarzföhrenteer Sf, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Schwarzföhrenteer Sf Nr1, Mitte: Schwarzföhrenteer Sf Nr3, unten: Schwarzföhrenteer Sf Nr4	54
4.19	Referenzprobe Weißstannenteer T, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Weißstannenteer T Nr1, Mitte: Weißstannenteer T Nr2, unten: Weißstannenteer T Nr3	56
4.20	Pyrogramme von Koniferenteer- und Birkenteer-Mischproben, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Blaufichten- und Birkenteer-Mischung, Fichten- und Birkenteer-Mischung, Kiefern- und Birkenteer-Mischung, Schwarzföhren- und Birkenteer-Mischung, Weißstannen- und Birkenteer-Mischung	59
4.21	Pyrogramme von Laubbaumteer- und Birkenteer-Mischproben, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Eichen- und Birkenteer-Mischung, Erlen- und Birkenteer-Mischung, Hb Hainbuchen- und Birkenteer-Mischung, Hc Hainbuchen- und Birkenteer-Mischung, Hasel- und Birkenteer-Mischung, Rotbuchen- und Birkenteer-Mischung, Salweiden- und Birkenteer-Mischung	60
4.22	Pyrogramme der archäologischen Proben 001 bis 005, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe 001, Probe 002, Probe 003, Probe 004, Probe 005	64
4.23	Pyrogramme der archäologischen Proben 006 bis 010, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe 006, Probe 007, Probe 008, Probe 009, Probe 010	65
4.24	Pyrogramme der archäologischen Proben 011 bis 015, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe 011, Probe 012, Probe 013, Probe 014, Probe 015	66
4.25	Pyrogramme der archäologischen Proben 016 bis 020, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe 016, Probe 017, Probe 018, Probe 019, Probe 020	67

Abbildungsverzeichnis

4.26	Pyrogramme der archäologischen Proben 021 bis 025, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe 021, Probe 022, Probe 023, Probe 024, Probe 025	68
4.27	Pyrogramme der archäologischen Proben 026 bis 030, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe 026, Probe 027, Probe 028, Probe 029, Probe 030	69
4.28	Pyrogramme der archäologischen Proben 031 bis 035, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe 031, Probe 032, Probe 033, Probe 034, Probe 035	70
4.29	Pyrogramme der archäologischen Proben 036 bis 040, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe 036, Probe 037, Probe 038, Probe 039, Probe 040	71
4.30	Pyrogramme der archäologischen Proben 041 bis 045, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe 041, Probe 042, Probe 043, Probe 044, Probe 045	72
4.31	Pyrogramme der archäologischen Proben 046 bis 049, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe 046, Probe 047, Probe 048, Probe 049	74
4.32	Archäologische Probe mit unleserlicher Fundnummer, Außenseite, Probe 038	78
5.1	Ergebnis der PCA: 1.HK gegen 2.HK	83
5.2	Ergebnis der PCA: 1.HK gegen 2.HK, Zoom in Probencluster	83
5.3	PCA - Loading-Plot der P _{vI}	84

I Einleitung

Seit Jahrtausenden sind Teere und Peche ein essentieller Bestandteil der menschlichen Zivilisation. Bereits in der Prähistorie wurden Peche als ein vielseitig einsetzbares Produkt verwendet. Der Anwendungsbereich erstreckt sich von Keramiken über Pfeilspitzen bis zur Verwendung als „Kaugummi“. [1]

Aufgrund der häufigen Verwendung der Teere und Peche sind auch in der heutigen Zeit Rückstände dieser Substanzen auf vielen archäologischen Funden auszumachen. Auch bei den Grabungen in der alten Siedlung aus der späten Urnenfelderzeit bei Stillfried wurden unzählige Keramiken gefunden. Auf mehreren dieser Stücke konnten auch schwärzliche Ablagerungen beobachtet werden. Doch nicht bei jedem dunklen oder schwärzlichen Rückstand auf archäologischen Proben handelt es sich zwangsweise um Peche. Daher ist es für Archäologen äußerst wichtig herauszufinden, um welche Substanz es sich handelt. Weitere wichtige Punkte sind die Verwendung und Funktion dieses chemischen Produktes, z.B. ob es zur Abdichtung oder Reparatur verwendet wurde. Auch die Herkunft der Teere und Peche spielt eine wichtige Rolle, denn es könnte Handel mit Dörfern in der Umgebung betrieben worden sein. Aus diesen wichtigen Gründen wurde schon eine große Anzahl an Untersuchungen von archäologischen Teerfunden durchgeführt. In der Literatur werden diese Materialien meist auch als Urnenharze, Gräberharze und Ähnliches bezeichnet. Die Definitionen und Unterschiede zwischen Harz, Teer und Pech werden im nächsten Abschnitt näher erläutert.

I.1 Definitionen

Harze bzw. Naturharze, sind nach RÖMPP[2] folgendermaßen definiert:

„(Naturharze). Sammelbezeichnung für Harze pflanzlicher oder tierischer – von diesen hat alleine Schellack technische Bedeutung erlangt – Herkunft. Die pflanzlichen natürlichen Harze, basieren auf Ausscheidungen (Exsudaten) von speziellen Pflanzen, meist Bäumen, die nach natürlichen oder künstlich herbeigeführten (Anritzen der Rinde) Verletzungen als meist klebrige Massen ausfließen und an der Luft infolge der Verdunstung flüchtiger Komponenten oder von Polymerisations- oder Oxidationsreaktionen erstarren.“

1.1 Definitionen

Die Definition von Teer nach RÖMPP[2] lautet:

„Flüssiges bis halbfestes, tiefschwarzes oder braunes Produkt, das bei der trockenen Destillation von Steinkohle, Braunkohle, Holz, Torf u. a. fossilen Brennstoffen entsteht und in erster Linie aus Kohlenwasserstoff-Gemischen besteht.“

Näher definiert sind die Holzteere nach RÖMPP[2] wie folgt:

„Bezeichnung für das schwarzbraune, ölige Destillat, das bei der Aufarbeitung des – im allg. aus Buchen gewonnenen – Rohholzsäure (vergleiche Holzgeist) bei den verschiedenen Operationen anfällt.“

Holzgeist ist nach RÖMPP wie folgt definiert:

„Erhitzt man Holz unter Luftabschluß, so entweichen Holzgas und Holzessig (ca. 75 % Wasser, 12 % Essigsäure und Homologe, 2 % Methanol, 1 % Aceton und Methylacetat, sowie 10 % gelöster Teer, sogenannter Holzteer), die sich in den Kühlern wieder verflüssigen. Bei der anschließenden Destillation des Rohholzsäure, nach Abtrennen der freien Essigsäure durch Kalkmilch, entsteht der Holzgeist, der im wesentlichen ein Gemisch aus Methanol, Aceton und Methylacetat ist. Der Holzgeist wird in Kolonnenapparaturen getrennt, wobei Gemische entstehen, die mehr oder weniger Methanol enthalten und die als Lösemittel oder als Denaturierungsmittel für Ethanol geeignet sind.“

Die Definition von Pechen lautet nach RÖMPP[2]:

„Von lateinisch pix abgeleitete Bezeichnung für zähflüssige bis feste, teerartige bzw. bituminöse, schmelzbare Rückstände, die bei der Dest. organ. Materie (Naturstoffe) oder von Stein- bzw. Braunkohlenteer zurückbleiben.“

Näher definiert sind die Holzpeche nach RÖMPP[2] wie folgt:

„Unter H. oder Holzteerpech versteht man den Dest.-Rückstand des Holzteers. Man unterscheidet nach der Herkunft Laubholz- und Nadelholzpech.“

Wie aus den Definitionen hervor geht, handelt es sich bei einem Teer, Harz oder Pech um völlig unterschiedliche Substanzen und daher können diese Begriffe nicht als Synonyme verwendet werden, wie dies z.T. in der Literatur üblich ist.

1.2 Herstellung von Teer und Pech

Die Methode zur Herstellung von Teer und Pech im Neolithikum ist völlig unbekannt. Kurzweil und Todtenhaupt postulierten in verschiedenen Publikationen mögliche Herstellungsprozesse. Diese Prozesse sind das Grubenmeilerverfahren und das Doppeltopfverfahren. Beim Grubenmeilerverfahren, Abbildung 1.1, wird in ein zylindrisches Loch, in einer Grube, ein Auffanggefäß gestellt. Der Rest der Grube wird mit Rinde gefüllt und mit Lehm abgedeckt. Auf der verschlossenen Grube wird danach für mehrere Stunden ein Feuer entfacht. Bei der Alternativmethode, die Doppeltopfmethode aus Abbildung 1.2, wird ein Keramikgefäß, mit einem Loch im Boden, mit Holz oder Rinde gefüllt und auf einem zweiten Keramikbehälter in einer Grube platziert. Anschließend werden die Gefäße mit Lehm gut abgedichtet. Auf dieser zugeschütteten Grube wird wieder für mehrere Stunden ein Feuer geschürt. [3][4][5][6]

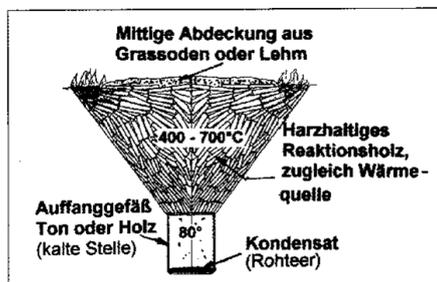


Abbildung 1.1: Grubenmeilerverfahren

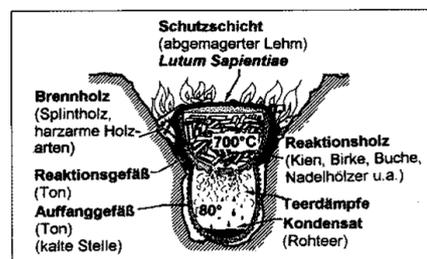


Abbildung 1.2: Doppelmeilerverfahren

1.3 Markersubstanzen von Pechen

Zur Identifizierung und zur Unterscheidung der Pechen nach den verschiedenen Baumarten ist eine genaue Kenntnis der spezifischen Inhaltsstoffe von großer Bedeutung. Untersuchungen auf diesem Gebiet haben gezeigt, dass Pechen, welche aus verschiedensten Baumrinden hergestellt wurden, voneinander unterscheidbar sind. In der Publikation von Puchinger[7] konnten Pechen mit Hilfe der Pyrolyse-GC/FID bereits voneinander unterschieden werden. Die Koniferen, die Laubbäume, die Birken und die Weiden bildeten jeweils eigene Cluster. Diese Unterscheidung wurde durch die Pyrolyse-GC-Fingerprints der verschiedenen Baumpechen ermöglicht und ergab sich durch spezifische Markersubstanzen der Bäume. Je näher die Baumarten miteinander verwandt sind, desto eher werden ähnliche Fingerprints erhalten oder können ähnliche Inhaltsstoffe identifiziert werden. Die wichtigsten Markersubstanzen sind die Di- und Triterpene. Besonders hervorzuheben ist hierbei das Betulin, welches bereits in einer Vielzahl an Arbeiten zur Identifizierung von Birkenpechen von großer Hilfe war.

1.3 Markersubstanzen von Pechen

1.3.1 Taxonomie der Laubbäume und der Koniferen

Wie bereits erwähnt, finden sich in eng verwandten Bäumen sehr ähnliche Substanzen. Deshalb ist eine Kenntnis der Taxonomie von besonderer Bedeutung. Die Einteilung der Koniferen wird in Abbildung 1.3 und die Einteilung verschiedener Laubbäume in Abbildung 1.4 gezeigt. Die Koniferen zählen zur Unterabteilung Coniferophytina und die Laubbäume entstammen der Unterabteilung Magnoliophytina. Eine der wichtigsten Familie der Koniferen ist die der Pinaceae. Zu dieser Familie zählen die Schwarzföhre (*Pinus nigra*), die Blaufichte (*Picea pungens*), die Weißtanne (*Abies alba*), die Gemeine Kiefer (*Pinus sylvestris*) und die Gemeine Fichte (*Picea abies*). Drei der wichtigsten Familien der Laubbäume sind Fagaceae, Betulaceae und Salicaceae. Zur Familie der Fagaceae zählen die Stieleiche (*Quercus robur*) und die Rotbuche (*Fagus sylvatica*) und wichtige Vertreter der Betulaceae sind die Hänge-Birke (*Betula pendula*), die Schwarz-Erle (*Alnus glutinosa*), Hainbuche (*Carpinus betulus*) und die Gemeine Hasel (*Corylus avellana*). Diese zwei genannten Familien entstammen der Ordnung Fagales und der Unterklasse Hamamelididae. Die Salweide (*Salix carpea*) ist Teil der Familie Salicaceae. Diese ist die einzige Familie der Ordnung Salicales, Teil der Unterklasse Dilleniidae. Aufgrund dieser Verwandtschaft der Bäume bestätigt sich die Gruppierung der GC-MS-Fingerprints.[7]. Es können eindeutig die Unterabteilungen Magnoliophytina und Coniferophytina unterschieden werden. Des Weiteren zeigen die Unterklassen Hamamelididae und Dilleniidae eigene Gruppierungen in der Clusteranalyse. Innerhalb der Ordnung oder der Familien konnte, mit Ausnahme der Hänge-Birke, nicht weiter unterschieden werden.[8]

1.3.2 Markersubstanzen von Koniferen

Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, sind die Diterpene und die Triterpene von fundamentaler Bedeutung zur Differenzierung zwischen den Baumarten. In Tabelle 1.1 sind einige der wichtigsten Markersubstanzen der Koniferen *Pinus nigra*, *Pinus sylvestris*, *Picea abies* und der *Abies alba* zusammengefasst. Die Triterpene der Laubbäume *Alnus glutinosa*, *Betula pendula*, *Quercus robur*, *C. avellana* und *F. sylvatica* sind in Tabelle 1.2 dargestellt. Abietinsäure, Abbildung 1.5, Neoabietinsäure, Abbildung 1.6, und Pimarsäure, Abbildung 1.7, kommen in allen vier ausgewählten Koniferen vor. Diese Substanzen können daher nur schwer für eine Unterscheidung zwischen einzelnen Nadelhölzern verwendet werden. Diese Diterpene können jedoch nicht in den Laubbäumen gefunden werden, wie aus Tabelle 1.2 hervorgeht, und sind daher exzellente Marker um zwischen Laub- und Nadelbäume zu unterscheiden. Di- oder Triterpene, die zur Unterscheidung zwischen den verschiedenen Koniferen behilflich sein können, sind nicht wirklich eindeutig identifizierbar. Einzelne Substanzen, wie z.B. Sandaracopimarinsäure, findet sich in der Literatur nur in der *P. abies* wieder. Es könnte sein, dass diese Substanz sich auch in anderen Nadelbäumen

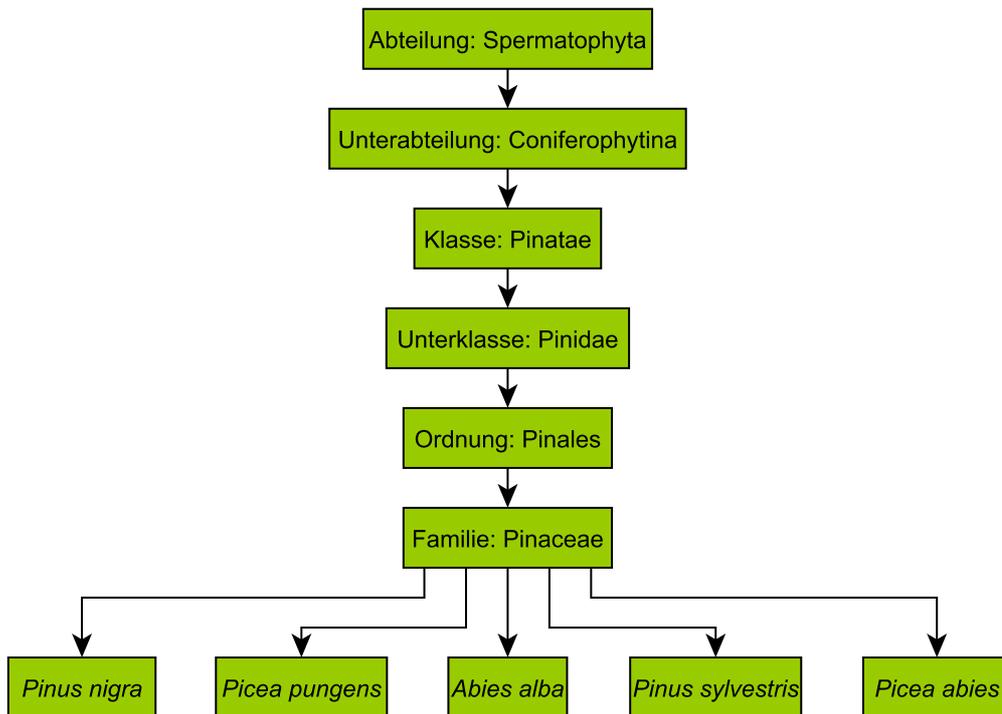


Abbildung 1.3: Einteilung der Koniferen

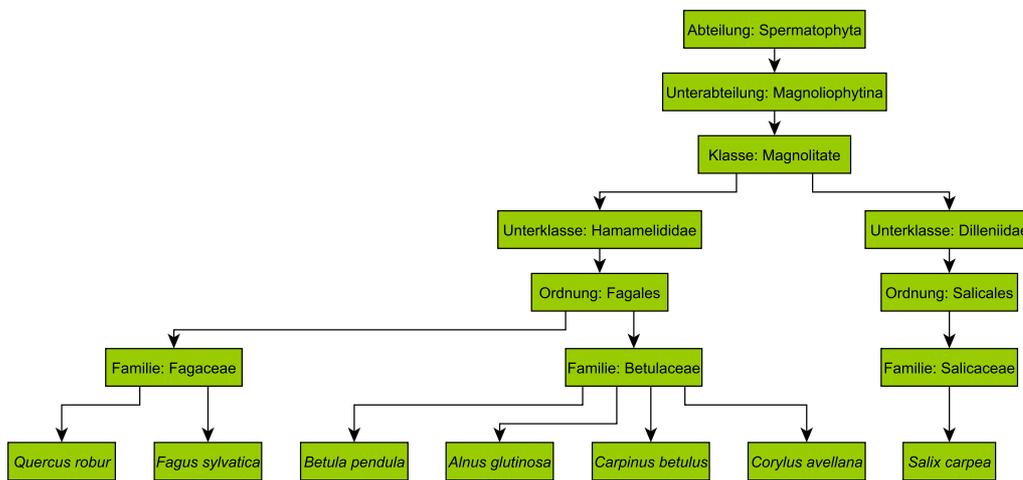


Abbildung 1.4: Einteilung der Laubbäume

1.3 Markersubstanzen von Pechen

finden lassen könnte, und die verschiedenen Bäume noch nicht genau genug in Richtung der Di- und Triterpene untersucht wurden. Eine Unterscheidung könnte nur durch Erstellen eindeutiger Peakmuster, Fingerprints, der verschiedenen Hölzer erreicht werden.

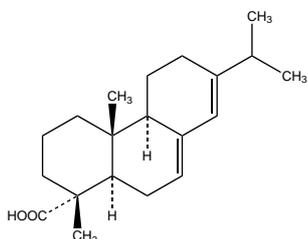


Abbildung 1.5: Abietinsäure

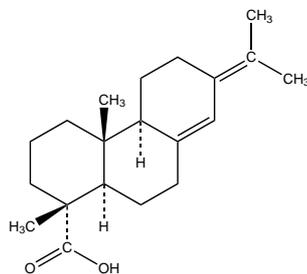


Abbildung 1.6: Neoabietinsäure

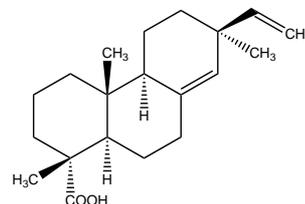


Abbildung 1.7: Pimarsäure

Tabelle 1.1: Übersicht über die Di- und Triterpene in den Koniferen; *P. nigra* [9], *P. sylvestris* [10][11][12], *P. abies* [13], *A. alba* [10][11]

-	<i>P. nigra</i>	<i>P. sylvestris</i>	<i>P. abies</i>	<i>A. alba</i>
Abietanal		X		
Abietinol		X		
Abietinolic-acid				X
Abietinsäure	X	X	X	X
Abietospirone				X
Campesterol	X	X	X	
Cholesterol	X			
Dehydroabietal	X	X		
Dehydroabietane	X	X		
Dehydroabietinsäure	X	X	X	
Dehydroabietol	X			
Dihydro- β -Sitosterol	X	X		
Epimanoiloxide		X		
15-Hydroxy-dehydroabietinsäure			X	
Isopimaradiene	X	X		
Isopimara-7,15-dien-18-al		X		
Isopimarinal		X		
Isopimarinsäure	X	X	X	

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 1.1 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

-	P. nigra	P. sylvestris	P. abies	A. alba
Isopimarol	X			
Levopimarinsäure	X			
3 α -Methoxyserrat-14-en-21- β -ol			X	
21 α -Methoxyserrat-14-en-3one			X	
3 β -Methoxyserrat-14-en-21- β -ol			X	
Methyl-dehydroabietane		X		
Neoabietinsäure	X	X	X	X
18-Nordehydroabiet-4(19)-ene		X		
18-Nordehydroabietan-4- α -ol		X		
18-Nordehydroabiet-4- α -ol		X		
18-Norpimara-8,15-dien-4- α -ol		X		
19-Norisopimara-8,14,15-dien-3-one		X		
19-Norpimara-8(14),15-dien-3-one		X		
Palustrinsäure		X	X	X
Pimaral	X	X		
Pimaradiene	X	X		
Pimar-15-en-4,8-diol		X		
Pimarsäure	X	X	X	X
Pinifolsäure		X		
Pimarol		X		
Sandaracopimarinsäure			X	
Sandaracopimaral	X			
Sandaracopimaradiene	X			
Sitostanol	X			
β -Sitosterol	X	X	X	
Stigmasterol	X			

1.3.3 Markersubstanzen von Laubbäumen

Die Triterpene zählen zu den wichtigsten Markersubstanzen innerhalb der Gruppe der Laubbäume. Wie aus Tabelle 1.2 hervor geht, sind in den meisten Laubbäumen β -Sitosterol, Abbildung 1.8, und Stigmasterol, Abbildung 1.9. In der Rinde der Birke kommt zu einem sehr großen Anteil das

1.3 Markersubstanzen von Pechen

Betulin, Abbildung 1.10, und dessen Derivate vor. Wie erwähnt ist daher dieses Terpen die wichtigste Substanz zur Identifizierung von Birkenpechen. Diterpene kommen kaum in den Laubbäumen vor. Dadurch wird eine Unterscheidung zwischen Laubböhlzern und Koniferenhöhlzern sehr stark vereinfacht.

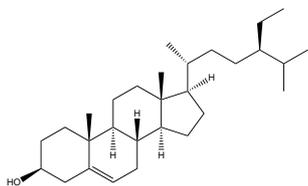


Abbildung 1.8: β -Sitosterol

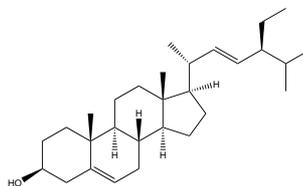


Abbildung 1.9: Stigmasterol

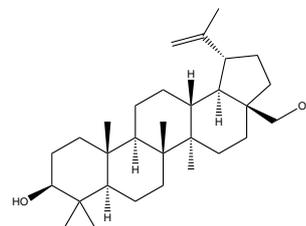


Abbildung 1.10: Betulin

Tabelle 1.2: Übersicht über die Di- und Triterpene in den Laubbäumen; A. glutinosa [10][11], B. pendula [14][15], Q. robur [10][11], C. avellana [10][11], F. sylvatica [16]

-	A. glutinosa	B. pendula	Q. robur	C. avellana	F. sylvatica
Acetyl-methylbetulinate					X
β -Amyrinacetat					X
Alnincanone	X				
Alnulin	X				
Avenasterol				X	
Betulin		X		X	X
Betulinsäure		X			
Brassinolide	X				
Campesterol				X	
Castasterone	X				
Citrostadienol				X	
Dihydrositosterol					X
Erythrodiol		X			
Fortsetzung auf der nächsten Seite					

Tabelle 1.2 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

-	A. glutinosa	B. pendula	Q. robur	C. avellana	F. sylvatica
3-Friedelanone			X		
Friedelin			X		
Friedelinol			X		
Glutinone	X				
Glutin-5(6)-en-3- β -ol			X		
Glutin-5(6)-en-3-on			X		
Gramisterol				X	
2-Hydroxy-dammar-24-en-3-on			X		
Lupeol	X	X			
Moronic acid		X			
Obtusifoliol				X	
Protoalnulin	X				
β -Sitosterol	X		X	X	X
Stigmasterol				X	X
Taraxerol	X				
Taraxerone	X				

1.4 Reaktionen bei der Pyrolyse

Bei der Pyrolyse von organischen Substanzen können aufgrund der hohen Temperaturen viele verschiedene Reaktionen stattfinden. Die häufigsten Reaktionen sind hierbei Eliminations-, Substitutions- und Additionsreaktionen. Des Weiteren kann es auch zur Umlagerung der Molekülstruktur kommen. Im Folgenden werden einige häufige Reaktionstypen aufgelistet. Nähere Details sind im Buch „Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers“ von S. C. Moldoveanu zu finden.[17]

1.4 Reaktionen bei der Pyrolyse

1.4.1 Eliminationsreaktionen bei der Pyrolyse

Die Eliminationsreaktion ist wahrscheinlich die wichtigste und am häufigsten vorkommende Reaktion bei der Pyrolyse. Pyrolytische Eliminationen sind häufig β -Eliminationen. Diese laufen häufig nach dem E_i -Mechanismus, Abbildung 1.11, ab. Des Weiteren können Fragmentationen auftreten, wobei es zur Abspaltung von Kohlenstoffatomen kommen kann, wie in Abbildung 1.12 dargestellt ist. [17]



Abbildung 1.11: Pyrolytischer E_i -Mechanismus



Abbildung 1.12: Pyrolytische Fragmentierung

1.4.2 Substitutionsreaktionen bei der Pyrolyse

Durch die hohen Temperaturen bei der Pyrolyse sind die Substitutionsreaktionen sehr begünstigt. Daher tritt die nukleophile Substitution, Abbildung 1.13, sehr häufig und mit erhöhten Reaktionsraten auf.



Abbildung 1.13: Nukleophile Substitution

1.4.3 Additionsreaktionen bei der Pyrolyse

Die Additionsreaktionen treten bei Mehrfachbindungen von Kohlenstoffatomen oder Heteroatomen auf. Die Addition kann elektrophil oder nukleophil sein, freie Radikale beinhalten, oder in Form von konjugierten Systemen, wie bei der Diels-Alder-Reaktion, Abbildung 1.14, erfolgen.

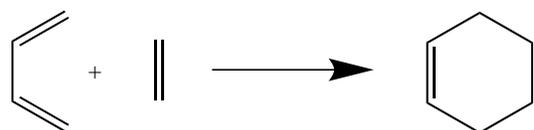


Abbildung 1.14: Diels-Alder-Reaktion

1.4.4 Umlagerungen bei der Pyrolyse

Umlagerungen können bei der Pyrolyse auf verschiedene Arten auftreten. Wie in Abbildung 1.15 gezeigt ist kann es zur Positionsänderung einer ganzen Gruppe kommen. Es kann dabei auch zur Zyklisierung kommen, wenn es sich bei den Edukten um 1,3,5-Triene handelt, wie in Abbildung 1.16 dargestellt ist.

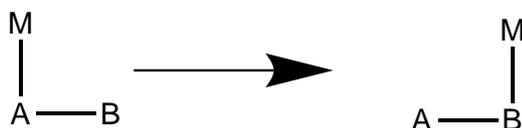


Abbildung 1.15: Positionsänderungen bei der Pyrolyse

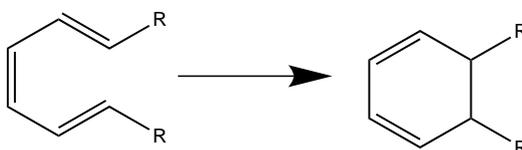


Abbildung 1.16: Zyklisierung von 1,3,5-Triene

1.5 Stand der Technik der Pechanalytik

Das größte Interessensgebiet der Pechanalytik liegt in der Untersuchung von Pechrückständen auf archäologischen Funden, jedoch gibt es auch wissenschaftliche Arbeiten zu anderen Anwendungsbereichen, wie z.B. die Untersuchung von Pyrolyseprodukten bei der langsamen Pyrolyse von Pechen zur Energiegewinnung oder aus Gründen des Umweltschutzes.[18] Die Analyse der Pechrückstände auf den Pfeilspitzen von Ötzi wurde auf einem sehr klassischen Weg durchgeführt. Mit Hilfe der Kugelrohrdestillation wurden von den archäologischen Proben und den Referenzpechen Triterpen-Fractionen angefertigt und mit Hilfe der GC/MS untersucht. Mit Hilfe von chemometrischen Methoden konnten die Referenzproben in Birkenpeche und Nicht-Birkenpeche eingeteilt werden und der archäologische Pechrückstand den Birkenpechen zugeordnet werden.[19]

Eine andere Herangehensweise zur Untersuchung der Peche liefert die NMR-Spektroskopie. Auch hierbei wurden Kugelrohrdestillate von archäologischen Pechrückständen erzeugt und mit der ^{13}C -NMR ein Fingerprint erzeugt. Im Zuge dieser wissenschaftlichen Arbeit wurde die Theorie überprüft, ob auch natürliche Baumharze oder saure Birkenrindeextrakte als Alternative zu Pechen verwendet wurden. Von diesen Produkten wurden ebenfalls Spektrogramme erzeugt. Durch

Vergleich der verschiedenen Peakmuster konnte festgestellt werden, dass weder die Extrakte noch die Harze als Alternativen verwendet wurden.[20]

Die ^{13}C -NMR Spektroskopie wurde auch zur Identifikation von Pechen auf archäologischen Statuen verwendet. Auf einer kleinen Tonfigur eines Pferdes mit Reiter und auf einer kleinen Venus-Statue wurden schwarze Rückstände entdeckt. Von diesen Ablagerungen wurden Proben entnommen und Kugelrohrdestillate angefertigt. Durch Vergleich der Peakmuster von archäologischen Materialien und von Referenzproben, konnte der Rückstand als Birkenpech identifiziert werden.[21][22]

Mit Hilfe der Pyrolyse-GC/FID konnten Fingerprints von verschiedenen Referenzproben und archäologischen Proben angefertigt werden, ohne eine aufwändige Extraktion durchzuführen. Des Weiteren konnten die Peakmuster der Proben mit chemometrischen Methoden in verschiedene Cluster zusammengefasst werden und somit die Birkenpeche, die Koniferenpeche, die Weidenpeche und die Laubbaumpeche voneinander unterschieden werden.[7]

Wie erwähnt, gibt es auch mehrere Publikationen, welche sich mit Pechen und deren Pyrolyse beschäftigen. Es wurde untersucht, welche polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der Pyrolyse entstehen. Dies wurde durchgeführt, um die Umweltbelastung zu erfassen, welche auftritt, wenn Holz für die Energiegewinnung pyrolysiert wird. [18]

2 Problemstellung

Im Zuge dieser Arbeit soll die Tauglichkeit der Pyrolyse-GC/MS zur Analyse von Pechen überprüft werden. Ein weiteres Ziel ist es, die Auftrennung von Referenzpechen nach den Baumsorten zu verbessern. Dies soll durch die Verwendung eines Massenspektrometers als Detektor, im Gegensatz zu einem, wie in der Literatur [7] verwendeten, Flammenionisationsdetektor, erreicht werden. Dadurch könnte vielleicht eine vermehrte Clusterbildung der Referenzpechen bei der Hauptkomponentenanalyse erreicht werden.

Des Weiteren sollen archäologische Keramiken aus der Siedlung Stillfried untersucht werden und dabei die Identität der Ablagerungen auf den Objekten ermittelt werden. Es soll unterschieden werden, ob es sich um Pech oder andere organische Rückstände handelt. Die identifizierten Holzpeche sollen dann, wenn möglich, mit Hilfe von Referenzproben und statistischen Methoden einzelnen Baumarten zugeordnet werden.

Ein weiteres Ziel ist, die Analysenergebnisse verschiedener Fundstücke früherer Untersuchungen zu überprüfen.

3 Material und Methodik

3.1 Referenzproben

Die Referenzproben wurden von Frau Sonja Leder im Zuge ihrer Diplomarbeit hergestellt[23]. Tabelle 3.1 zeigt eine Übersicht der Probenbezeichnungen der verwendeten Referenzteere. Des Weiteren wurden von Fr. Leder Fraktionen der Teere durch Kugelrohrdestillation hergestellt. Die erste Fraktion wurde durch Destillation bis zu einer Endtemperatur von ca. 100 °C gesammelt. Die zweite Fraktion wurde durch weitere Destillation bis zu einer Temperatur von 180 °C bis 190 °C gesammelt.

Probe B und Probe Bi bzw. Probe Hb und Hc wurden jeweils aus der Rinde des selben Baumes auf zwei unterschiedlichen Arten hergestellt. Bei Methode 1 wurde die Rinde unter Luftabschluss innerhalb von 70 bis 80 min auf ca. 500 °C. Die Starttemperatur betrug 100 °C und wurde mit einer Aufheizrate von 5 °C/min aufgeheizt. Die Endtemperatur wurde für ca. 1 h gehalten. Für die 2. Methode wurde der Ofen langsamer aufgeheizt und ca. 50 min lang in einem Temperaturbereich von 250 bis 350 °C gehalten. Danach wurde der Ofen schnell auf 500 °C erhitzt und für einige Minuten die Temperatur gehalten.

Die genauen Herstellungsprozesse sind in der Diplomarbeit von Frau Leder zu finden[23].

Für die Analysen wurde mit Hilfe einer ausgeglühten Präparationsnadel ein kleiner Tropfen des jeweiligen Referenzteeres auf den Probenhalter aufgebracht.

Tabelle 3.1: Übersicht über die Bezeichnungen der Referenzproben

Baumrinde zur Teererzeugung	Probenbezeichnung	Herstellungsmethode
Birke	I	B
Hainbuche	I	Hb
Eiche	I	Ei
Hasel	I	H
Rotbuche	I	Rb
Schwarzerle	I	Er
Schwarzföhre	I	Sf

Fortsetzung auf der nächsten Seite

3.2 Archäologische Proben

Tabelle 3.1 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Baumrinde zur Teererzeugung	Herstellungsmethode	Probenbezeichnung
Fichte	1	F
Weißtanne	1	T
Blaufichte	1	Bf
Kiefer	1	Ki
Birke	2	Bi
Hainbuche	2	Hc

3.2 Archäologische Proben

3.2.1 Keramikfragmente

Es wurden Rückstände auf verschiedenen Keramikfragmenten untersucht. Dazu wurden organische Ablagerungen, je nach Probe, von der Innenseite, der Außenseite und der Bruchstelle entnommen. Eine umfangreiche Auflistung der Proben mit dem Ort der Probenahme ist Tabelle 3.2 zu entnehmen. Das Objekt mit der Nummer Vo841 wurde an mehreren verschiedenen Stellen beprobt. Die genauen Probenahmestellen sind in Abbildung 3.1 eingezeichnet. Von der Innenseite, vom Rand und aus dem Spalt, bei 10 h, wurden Rückstände untersucht. Es wurden ca. je 0,1 mg der Rückstände für die Analysen verwendet.

Tabelle 3.2: Archäologische Keramikproben und Ort der Probenahme

Fundnummer	Objektnummer	Ort der Probenahme	Gewicht [g]
13354	Vo841	Innenseite (9 h, 12 h), Rand (1 h, 3 h, 6 h, 9 h), Spalt (10 h)	1643,4
1035	V29 (F4)	Außenseite	77,1589
1208	V29 (F4)	Außenseite	38,9336
1049	V29 (F4)	Außenseite	100,3949
826	V29 (F4)	Außenseite	22,3600
21419	890	Außenseite	25,0150
21395	834 (1988/L7)	Außenseite, Innenseite	202,8
1158 (Fragment 1)	V52 (F1/F2)	Außenseite	39,2376

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 3.2 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Fundnummer	Objektnummer	Ort der Probenahme	Gewicht [g]
1158 (Fragment 2)	V52 (F1/F2)	Außenseite	13,3718
1158 (Fragment 3)	V52 (F1/F2)	Außenseite	22,1910
944	V52 (F1/F2)	Außenseite	60,9702
97 (Fragment 1)	1134	Außenseite	28,3716
97 (Fragment 2)	1134	Außenseite, Innenseite	64,4890
ST 21232	787	Innenseite, Bruchstelle	86,1384
ST 20981	787	Außenseite	10,6123
ST 99	o.F.	Innenseite	16,3500
ST 107	o.F.	Innenseite	26,5468
ST 159	1154	Innenseite	40,0179
ST 55	WW SPE I 1969	Innenseite	17,1097
unleserlich		Außenseite	69,1043
ST 5358	V524	Außenseite	248,0
ST 5343	V524	Außenseite, Innenseite	504,7
ST 5329	V524	Außenseite	7,6705
ST 21504	879	Innenseite	19,0228
ST 8677	616	Innenseite	268,3
ST 130	V1133	Innenseite	35,0851
ST 164	V1133	Innenseite, Außenseite	39,2439
ST 4840	o.F.	Außenseite, Innenseite	22,9483

3.2.2 Pechknollen

Zusätzlich zu den archäologischen Keramikfunden, wurde noch der Pechknollen aus Abbildung 3.2 analysiert. Der Pechknollen wiegt ca. 530 g, hat eine Länge von ca. 15 cm, eine Breite von ca. 12 cm und eine Höhe von ca. 10 cm.

3.3 Analysenmethoden

Die Analysen wurden mit einer GC/MS-Kombination bestehend aus einem „Thermo Trace GC Ultra“ und einem „Thermo DSQ II Single Quadrupole Mass Spectrometer“ (Abbildung 3.3) durchgeführt. Es war mit einem „Double-Shot Pyrolyzer PY-2020iD“ der Firma Frontier Lab ausgestattet.

3.3 Analysenmethoden

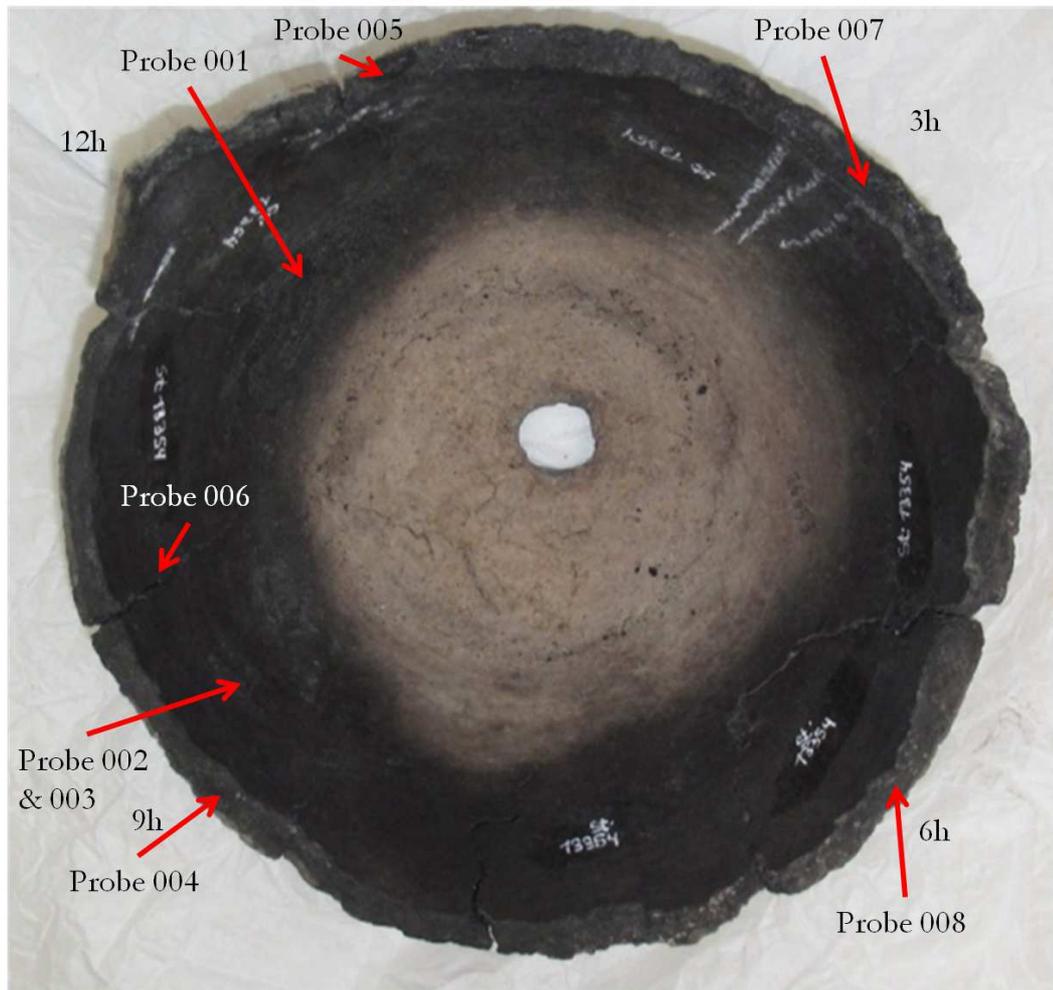


Abbildung 3.1: Tontopf, Fundnummer 13354, Objektnummer Vo841, mit Markierung der Orte der Probenahme

3.3.1 GC-Programme

Die folgende Säule wurde für die Analysen verwendet: Agilent DB-5MS, Länge 15 m , Filmdicke 0,1 μm , Innendurchmesser 0,25 mm

GC/MS-Methode 1

- Starttemperatur 90 °C, Haltezeit 2 min
- Aufheizrate 7,0 °C/min
- Endtemperatur 340 °C, Haltezeit 10 min



Abbildung 3.2: Pechknollen, Fundnummer 7555, Objektnummer 1138/1212

- Trägergas He, konstanter Druck 90 kPa
- Injektortemperatur 330 °C
- Splitless-Mode, Splitless time 2 min, Split-Flow 10 ml/min
- Transfer Line 300 °C
- Jet Separator 260 °C

GC/MS-Methode 2

Beim 2. Ofenprogramm wurde von Splitless-Mode auf Split-Mode, mit einem Split-Flow von 10 ml/min, umgestellt.

GC/MS-Methode 3

Die Aufheizraten wurden für GC-Methode 3 wie folgt verändert:

- Starttemperatur 90 °C, Haltezeit 2 min

3.3 Analysenmethoden



Abbildung 3.3: Pyrolyse-GC/MS-System; Pyrolyзатор: „Double-Shot Pyrolyzer PY-2020iD“; GC: „Thermo Trace GC Ultra“; MS: „Thermo DSQ II Single Quadrupole Mass Spectrometer“

- Aufheizrate 7,0 °C/min bis 200 °C, Haltezeit 0 min
- Aufheizrate 4,0 °C/min bis 290 °C, Haltezeit 0 min
- Aufheizrate 7,0 °C/min bis Endtemperatur 340 °C, Haltezeit 10 min

GC/MS-Methode 4

Die Haltezeit wurde von 10 min auf 3 min verringert.

3.3.2 MS-Programm

- Ionenquelle 250 °C
- Start nach 1 min
- Detector gain $3,01 \cdot 10^5$ min
- Positive Ions, Full Scan (Range 50-650)
- EI 60 eV

- 2,0492 scans/second
- Scan rate 1288,5 amu/s

3.3.3 Pyrolysator-Programme

Double-Shot Methode

- Thermische Desorption: Starttemperatur 90 °C, Haltezeit 2 min Aufheizrate 7 °C/min bis 340 °C, Haltezeit 10 min
- Pyrolyse: Pyrolysetemperatur 600 °C, Haltezeit 1,00 min
- Interfacetemperatur 330 °C

Single-Shot Methode

- Starttemperatur 600 °C, Haltezeit 1 min
- Abkühlrate 20 °C/min bis Endtemperatur 300 °C, Haltezeit 31,5 min
- Interfacetemperatur 330 °C

3.4 Statistische Methoden

Die Hauptkomponentenanalyse (PCA), wurde in Matlab R2013b durchgeführt. Hierfür wurden die Messpunkte aller Chromatogramme als txt-File exportiert und in Matlab in Form von Matrizen importiert. Die Retentionszeitkorrektur wurde vor der Analyse durch einfache Addition des Korrekturfaktors durchgeführt. Danach wurde die relative Intensität der Einzelsignale berechnet, indem durch die Summe aller Signalintensitäten dividiert wurde. Für eine Glättung der Kurve wurde der sogenannte „Savitzky-Golay-Filter“ verwendet, mit einem Polynom 3. Grades und einer Framesize von 11. Alle im Kapitel 4.2 identifizierten Triterpene- oder Diterpene-Peaks wurden als Peaks von Interesse (PvI), Tabelle 3.3, in der statistischen Berechnung aufgenommen, wobei bei fast allen Proben eine leichte Korrektur der Retentionszeit vorzunehmen war. Für diese PvIs wurden die in einem Intervall von +/-0,1 min nach den jeweiligen Maximas gesucht. Wenn kein nächstliegendes Maxima aufzufinden war, wurde die Intensität jenes Peaks durch den Wert der Grundlinie ersetzt. Die Hauptkomponentenanalyse wurde danach von allen PvI aller Pyrogramme durchgeführt.

Tabelle 3.3: Retentionszeiten der PvI

RT [min]			
12,53	19,17	27,07	31,47
12,67	19,60	27,20	31,50
12,80	19,86	27,28	31,56
13,00	21,25	27,58	31,66
13,90	22,36	27,76	31,86
14,03	22,74	28,08	32,06
14,45	24,34	28,68	32,23
15,63	24,69	28,94	32,45
15,99	24,88	29,04	32,52
16,25	24,90	29,14	32,61
16,64	25,49	29,33	33,27
16,95	25,59	29,53	33,66
17,14	25,76	29,83	34,07
17,23	25,83	30,23	35,57
17,73	25,93	30,41	35,63
17,85	26,24	30,49	35,70
18,08	26,28	30,58	35,86
18,20	26,33	30,64	35,97
18,31	26,50	30,96	37,15
18,49	26,59	31,01	37,31
19,00	26,68	31,22	38,61
19,11	26,83	31,42	40,00

4 Ergebnisse

4.1 Vorversuche

4.1.1 Auswahl der Pyrolysemethode

Ein entscheidender Teil war die Wahl der geeigneten Pyrolysemethode. Dafür standen zur Wahl die Double-Shot-Methode (thermische Desorption mit anschließender Pyrolyse) und die Single-Shot-Methode (einfache Pyrolyse). Die Pyrogramme der Pyrolyseverfahren sind für die Referenzprobe B in Abbildung 4.1 gegenübergestellt. Die Thermische Desorption der Double-Shot-Methode ist in der Mitte von Abbildung 4.1 und die anschließende Pyrolyse der Probe im Zuge der Double-Shot-Methode ist in der Abbildung 4.1 im unteren Bereich dargestellt. Die Intensitäten der Peaks bei der Pyrolyse im Zuge der Double-Shot-Methode sind nur minimal größer als die Intensität der Grundlinie. Daher ist der Informationsgewinn durch diese Methode bescheiden. Ebenfalls können die Peaks durch das starke Hintergrundrauschen nicht identifiziert werden. Durch Verzicht auf die Double-Shot-Methode kann jedoch die Analysenzeit halbiert werden.

Nun stellt sich die Frage, ob eine thermische Desorption oder eine Pyrolyse für die Analyse verwendet werden soll. Bei der thermischen Desorption, Abbildung 4.1 Mitte, kommt es im Vergleich zur Pyrolyse, Abbildung 4.1 oben, zu einer Verbreiterung der Peaks. Es lassen sich auch kaum Peaks von Substanzen im Bereich von RT 1 min bis 20 min finden. Außerdem treten kaum Peaks im Bereich über RT 31 min bei der thermischen Desorption auf. Durch den niedrigeren Informationsgehalt und der Peakverbreiterung bei der thermischen Desorption wurde die Single-Shot-Pyrolyse als Methode für die Probenaufgabe gewählt.

4.1.2 Optimierung des GC-Programmes

Zur Optimierung des GC-Programmes wurden die Methoden aus Kapitel 3.3.1 zur Auftrennung der Pyrolyseprodukte der Referenzprobe Birkenteer B ausprobiert. GC-Methode 1 wurde in Anlehnung an die Analysenmethode von Fr. Sonja Leder durchgeführt. Es wurde ebenfalls eine Starttemperatur von 90 °C mit einer Haltezeit von 2 min und eine Endtemperatur von 340 °C gewählt. In der Arbeit von Fr. Leder wurde eine Aufheizrate von 20 °C/min bis 210 °C gefolgt von einer Aufheizrate von 10 °C/min bis 340 °C eingestellt. Für eine mögliche Verbesserung der Auftrennung wurde eine niedrigere und konstante Aufheizrate von 7 °C/min für die Analyse verwendet.

4.1 Vorversuche

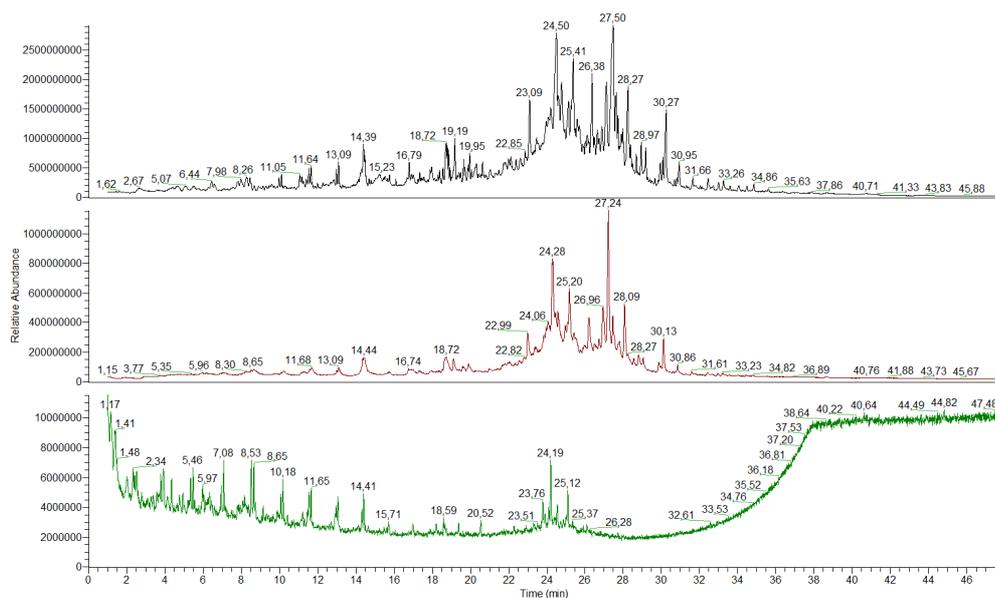


Abbildung 4.1: Pyrogramme der unterschiedlichen Pyrolyse Methoden, GC Methode 1; von oben nach unten: SS-Pyrolyse, DS-Thermische Desorption, DS-Pyrolyse

Das Pyrogramm ist in Abbildung 4.2, GC-Methode 1, dargestellt. Die Peaks vom 1. Pyrogramm sind sehr breit und daher schlecht aufgetrennt. Des Weiteren sind die Intensitäten sehr hoch und der Detektor wird dadurch stärker belastet. Die aufgegebene Probenmenge kann jedoch aufgrund der Methode der Probenaufgabe nicht weiter verringert werden.

Für die GC-Methode 2 wurde die Methode von Splitless auf Split umgestellt. Dadurch wird die Probenmenge, welche über den GC zum Detektor gelangt, und auch die Intensität der Probenpeaks verringert. Das führt auch dazu, dass der Detektor geschont wird und die Peaks schmaler werden, was wiederum zu einer Verbesserung der Auftrennung führt, wie man in Abbildung 4.2, GC-Methode 2, sehen kann. Die Peaks wurden durch die Split-Methode etwas schärfer, jedoch ist die Auftrennung zwischen RT 20 min und 30 min immer noch nicht ausreichend.

Um die Auftrennung zu verbessern, wurde die Aufheizrate von 90 °C bis 200 °C auf 7 °C/min, von 200 °C bis 290 °C auf 4 °C/min und von 290 °C bis 340 °C wieder auf 7 °C/min eingestellt. Diese Aufheizraten wurden gewählt, damit die Auftrennung zwischen RT 20 min und 34 min verbessert wird. Abbildung 4.2, GC-Methode 3, zeigt, dass die Auftrennung sehr stark verbessert wurde und beinahe alle Peaks gut aufgetrennt wurden.

Die Haltezeit der Endtemperatur lag bei 10 min. Das lange Halten der Maximaltemperatur führt zu einer hohen Belastung der Säule und sollte daher minimiert werden. Da ab ca. RT 46 min keine Peaks mehr vorhanden waren, wurde die Haltezeit der Endtemperatur auf 3 min gesenkt, wie in

Abbildung 4.2, GC-Methode 4, dargestellt ist.

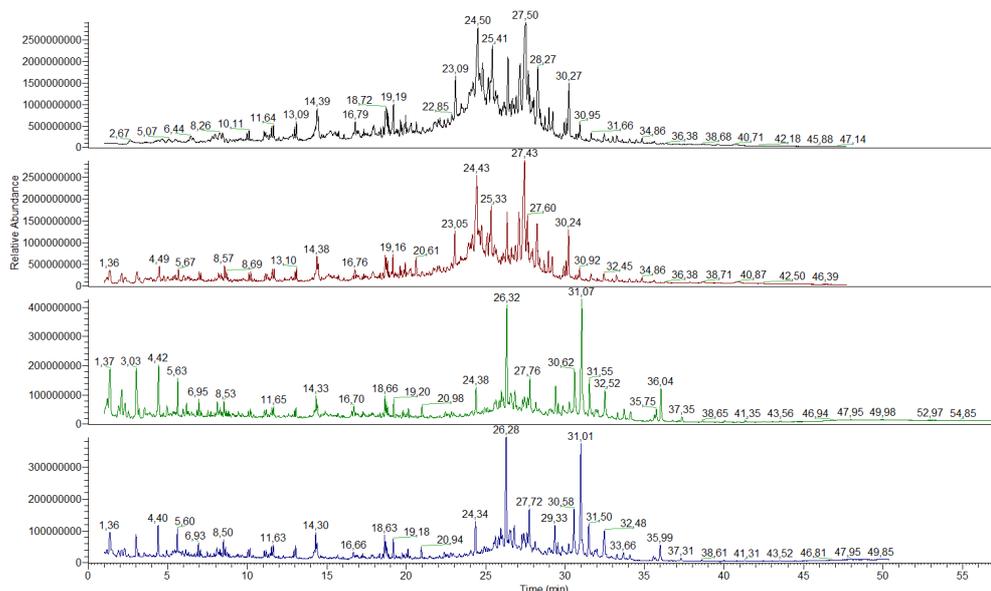


Abbildung 4.2: Pyrogramme der unterschiedlichen GC-Ofenprogramme, Pyr.Temp. 600 °C; von oben nach unten: Methode 1, Methode 2, Methode 3, Methode 4

4.1.3 Optimierung der Pyrolysetemperatur

Zur Ermittlung der optimalen Pyrolysebedingungen wurden Pyrolysen des Birkenteers B bei Temperaturen von 250 °C, bei 300 °C, bei 450 °C, bei 600 °C und 750 °C durchgeführt. Als Trennmethode wurde GC-Methode 4 verwendet. Die Pyrogramme der Pyrolysexperimente sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Bei Temperaturen von 250 °C, 300 °C und 450 °C kommt es im Vergleich zu den höheren Pyrolysetemperaturen zu stärkeren Peakverbreiterungen und daher zu einer schlechteren Auftrennung der Peaks.

Bei einer Pyrolysetemperatur von 750 °C lassen sich kaum Peaks im Bereich unter 11 min finden. Daher ist die optimale Pyrolysetemperatur 600 °C, da sich hier sehr schmale Peaks finden, die Peaks bei niedrigen Retentionszeiten beobachtbar sind und daher das Pyrogramm den größten Informationsgehalt hat.

4.1.4 Referenzteer vs. Referenzteerfraktionen

Die verschiedenen Referenzteerfraktionen wurden von Fr. Leder aus den Referenzteeren hergestellt. Abbildung 4.4 zeigt zwei verschiedene Fraktionen und der Referenzteer Birke B im Vergleich. Alle drei Proben wurden mit den selben Bedingungen pyrolysiert. Beim Vergleich der Bir-

4.1 Vorversuche

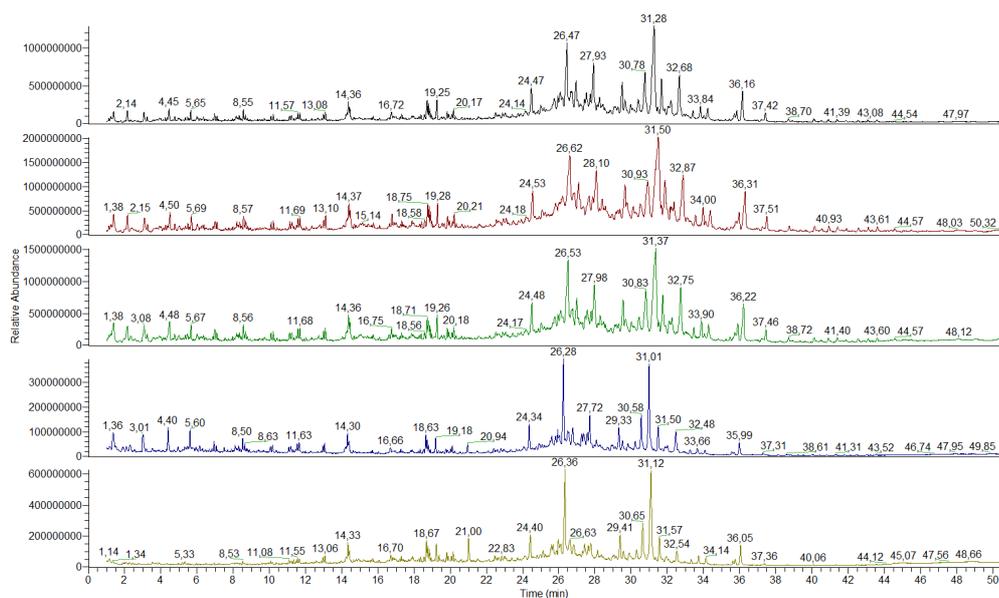


Abbildung 4.3: Pyrogramme der Probe Birke B bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen, GC Methode 4; von oben nach unten: 250 °C, 300 °C, 450 °C, 600 °C und 750 °C

kenteerfraktionen (Abbildung 4.4 oben und in der Mitte) mit dem Birkenteer (Abbildung 4.4 unten) zeigt sich, dass die Birkenteerfraktionen annähernd das selbe Muster ergeben wie der Birkenteer. Nur die Peaks bei den Retentionszeiten größer als 33 min fehlen in der Fraktion 2. Mit der Analyse der Birkenteere lässt sich daher die gleiche Information gewinnen wie aus den Fraktionen. Daher wurde die Entscheidung getroffen nur die Teere zu untersuchen.

4.1.5 Pyrolyse von Betulin

Zur Ermittlung der Pyrolyseprodukte von Betulin und der Einflüsse der Probenmatrix auf die Pyrolyse von Betulin, wurden Betulin und eine Betulin-Birkenteer-Mischung pyrolysiert. Die Pyrogramme sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Oben in dieser Abbildung ist der Pyrolysefingerprint des Betulins abgebildet. Es zeigten sich eine große Anzahl an verschiedenen Pyrolyseprodukten, wobie die meisten zwischen 24 min und 35 min retentieren. In Abbildung 4.4 unten ist der Referenzteer Birke B abgebildet und in der Mitte der Abbildung die Mischung Birkenteer mit Betulin. Es zeigt sich, dass die Matrix einen großen Einfluss auf die Bildung der Pyrolyseprodukte hat, da in der Mischung ein sehr hoher Peak bei ca. 36 min auftritt, in der Referenzprobe aber dieser Peak nur sehr klein ist. Der Peak bei 36 min fehlt in der Betulinprobe. Daher ist anzunehmen, dass die Bildung dieses Pyrolyseproduktes von der Matrix und dem Betulingehalt herrührt. Reine Referenzsubstanzen, wie Betulin oder andere Triterpene, können also Indizien auf Pyrolyseprodukte

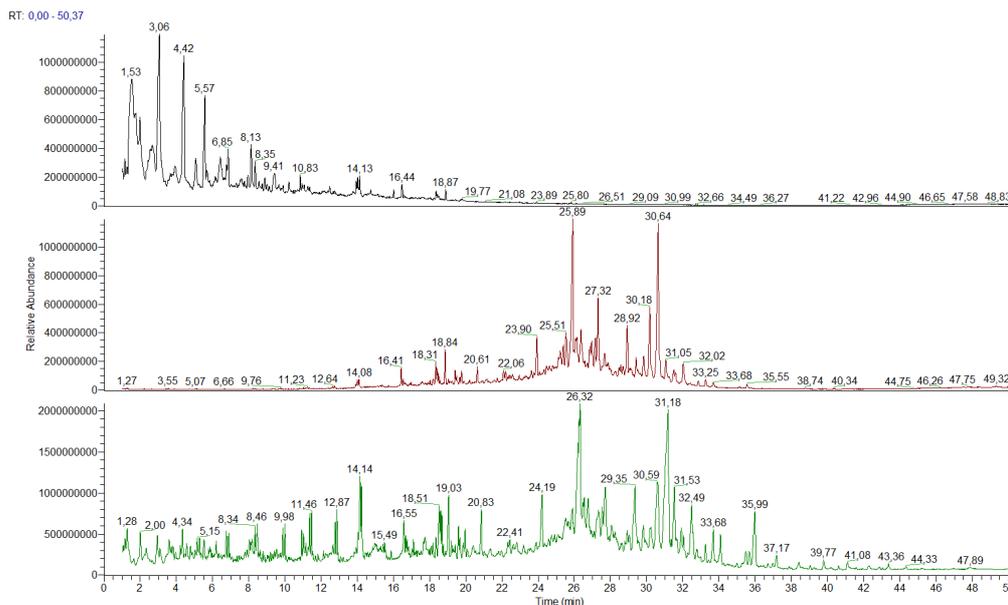


Abbildung 4.4: Vergleich von Referenzteer mit zwei verschiedenen Referenzteerfraktionen, GC-Methode 4, Pyr.Temp. 600 °C; oben: Referenzpech B₁, Mitte: Referenzpech B₂, unten Referenzteer B

liefern, jedoch hat die Matrix ebenfalls einen starken Einfluss auf die Pyrolyse, wodurch eine Zuordnung von Proben zu Gruppen nur mit Hilfe von Referenzproben erfolgen sollte, und nicht allein mit Reinsubstanzen.

4.2 Referenzproben

4.2.1 Birkenteer B

Die Pyrogramme der Referenzprobe Birkenteer B sind in Abbildung 4.6 zusammengefasst. Die Abbildung zeigt eine sehr hohe Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse. Die Peaks mit der höchsten Intensität befinden sich zwischen den Retentionszeiten 24 min und 33 min.

Durch einen Vergleich der Massenspektren der Peaks der Pyrogramme mit den Spektren aus der NIST-Datenbank konnten mehrere Substanzen bzw. Substanzklassen, durch einen Identity- bzw. Similarity-Search, identifiziert werden. Die identifizierten Substanzklassen wurden in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Hierbei zeigt sich, dass sich im genannten Bereich fast ausschließlich Triterpene befinden. Des Weiteren lässt sich ablesen, dass die Triterpene bis zu einer Retentionszeit von fast 38 min zu finden sind. Unterhalb von 24 min waren nur bei 18,63 min und bei 11,17 min Terpene nachweisbar.

4.2 Referenzproben

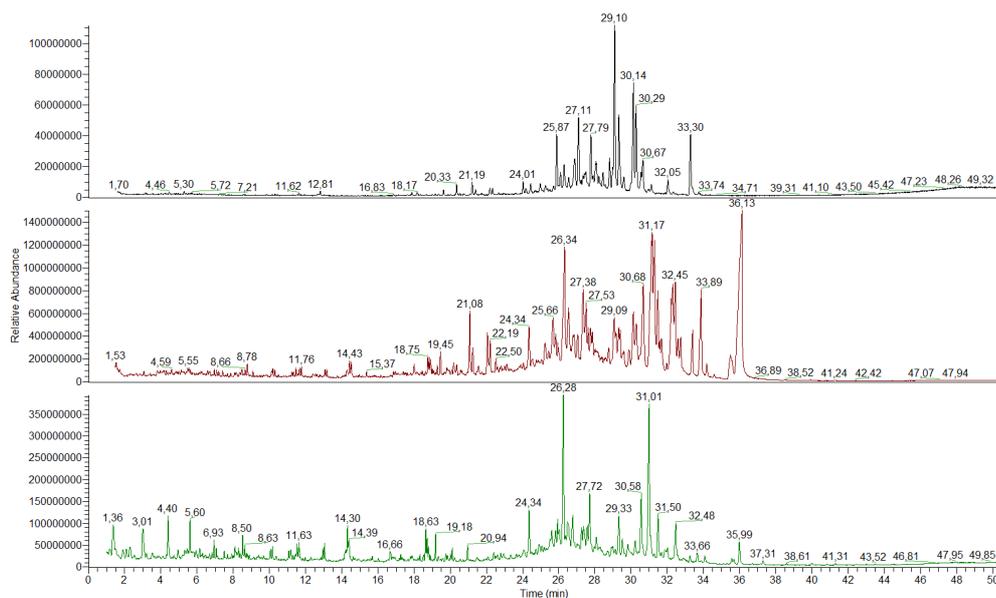


Abbildung 4.5: Vergleich von Betulin und Betulin-Birkenteer-Mischung mit Birkenteer, GC-Methode 4, Pyr.Temp. 600 °C; oben: Betulin, Mitte: Betulin mit Birkenteer gemischt, unten: Birkenteer B

Die Retentionszeitkorrektur wurde bezogen auf Birkenteer B Nr4 bezogen. Für Birkenteer B Nr5 ergab sich eine Korrektur der Retentionszeit von -0,21 min und für Birkenteer B Nr6 ergab sich eine Korrektur der Retentionszeit von 0,05 min.

Tabelle 4.1: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen im Birkenteer B

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
1,36	2-Ethoxy-Phenol
3,01	2,6-Dimethoxy-Phenol,
4,40	4-Methoxy-3-(methoxymethyl)-Phenol
5,60	2,3,5-Trimethoxyamphetamin
8,50	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
10,05	langkettige Fettsäure
10,17	langkettiges Alkan
11,17	Diterpen
11,52	langkettiger Alkohol
11,63	langkettiges Alkan
Fortsetzung auf der nächsten Seite	

Tabelle 4.1 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
12,94	langkettiger Alkohol
13,04	langkettiges Alkan
14,30	langkettiger Alkohol
14,39	langkettiges Alkan
16,66	langkettige Fettsäure
18,63	Terpen
18,71	langkettiger Alkohol
19,18	Fettsäure
20,10	langkettiger Alkohol
24,34	Triterpen
25,59	Triterpen
25,80	Triterpen
25,93	Triterpen
26,05	langkettige Fettsäure
26,28	Triterpen
26,78	Triterpen
27,28	Triterpen
27,58	Triterpen
27,72	Triterpen
29,33	Triterpen
29,53	Triterpen
30,24	Triterpen
30,58	Triterpen
31,01	Triterpen
31,50	Triterpen
32,48	Triterpen
33,27	Triterpen
33,66	Triterpen
34,08	Triterpen
35,57	Triterpen
35,70	Triterpen
35,99	Triterpen
37,31	Triterpen

4.2 Referenzproben

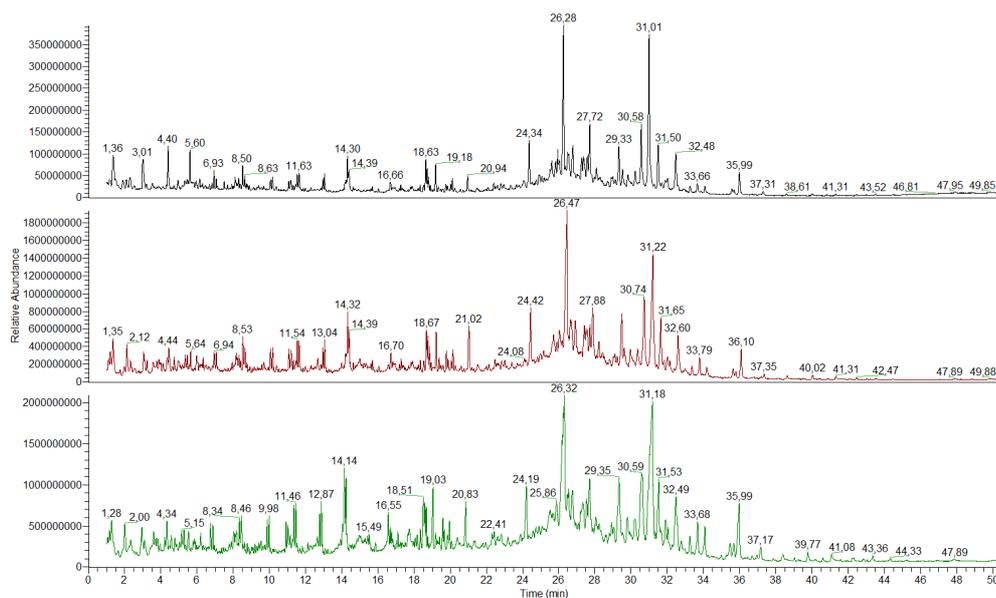


Abbildung 4.6: Referenzprobe Birkenteer B, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C; oben: Birkenteer B Nr4, Mitte: Birkenteer B Nr5, unten: Birkenteer B Nr6

4.2.2 Birkenteer Bi

Abbildung 4.7 zeigt die Pyrogramme der bei 600 °C pyrolysierten Referenzproben Birketeer Bi. Bei der Referenzprobe Birke Bi konnten ähnliche Ergebnisse wie bei der Referenzprobe B beobachtet werden. Ein Unterschied zeigt sich im Bereich der Triterpene. Wie aus Tabelle 4.2 zu entnehmen ist, konnten Peaks im Bereich von 21,57 min bis 38,72 min als Triterpene identifiziert werden. Die Peaks mit den größten Intensitäten befinden sich ebenfalls im Bereich von 24 min und 33 min (Abbildung 4.7). Des Weiteren konnte bei einer Retentionszeit um 11 min kein Terpen identifiziert werden. Die Retentionszeitkorrektur beträgt für Birkenteer Bi Nr1 -0,16 min, für Birkenteer Bi Nr2 0,00 min und für Birkenteer Bi Nr3 0,19 min.

Tabelle 4.2: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen im Birkenteer Bi

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
1,20	3-Ethyl-Phenol
2,14	4-Ethyl-2-methoxy-Phenol
3,16	2,6-Dimethoxy-Phenol
Fortsetzung auf der nächsten Seite	

Tabelle 4.2 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
4,57	4-Methoxy-3-(methoxymethyl)-Phenol
5,49	langkettiges Alkan
5,76	5-tert-Butylpyrogallol
6,39	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
7,11	langkettiges Alkan
8,70	langkettiges Alkan
10,23	langkettiges Alkan
10,44	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
11,69	langkettiges Alkan
12,04	langkettiger Fettsäuremethylester
13,11	langkettiges Alkan
13,30	langkettiges Alkan
13,42	langkettiger Fettsäuremethylester
14,38	langkettiger Alkohol
14,68	langkettiger Fettsäuremethylester
15,73	langkettiger Alkohol
16,07	langkettiger Fettsäuremethylester
16,78	langkettige Fettsäure
17,31	langkettiger Fettsäuremethylester
17,95	langkettige Fettsäure
18,56	langkettiger Fettsäuremethylester
18,72	Diterpen
19,30	langkettige Fettsäure
19,83	langkettiger Fettsäuremethylester
21,57	Triterpen
22,68	Triterpen
23,06	Triterpen
26,62	Triterpen
27,41	Triterpen
28,09	Triterpen
28,39	Triterpen
29,65	Triterpen
30,12	Triterpen
Fortsetzung auf der nächsten Seite	

4.2 Referenzproben

Tabelle 4.2 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
30,54	Triterpen
30,96	Triterpen
31,54	Triterpen
31,88	Triterpen
32,37	Triterpen
32,82	Triterpen
33,59	Triterpen
33,98	Triterpen
34,39	Triterpen
35,95	Triterpen
36,27	Triterpen
37,47	Triterpen
38,72	Triterpen

4.2.3 Eichenteer Ei

Die Pyrogramme der Referenzprobe Eichenteer Ei (Abbildung 4.8) unterscheiden sich von denen der Birkenteere. Die Peaks mit den größten Intensitäten befinden sich zwischen 10 min und 21 min und damit im Bereich der Alkane, Fettsäuren und Fettsäuremethylestern. Der Bereich der Triterpene befindet sich laut Tabelle 4.3 zwischen 24,40 min und 32,67 min und damit in einem viel kleineren Zeitintervall als bei der Referenzprobe Birke B und Birke Bi. Des Weiteren sind die Intensitäten sehr gering und es treten im Vergleich zu den Birkenteeren viel weniger Peaks im Bereich der Triterpene auf. Die Retentionszeitkorrekturen der Pyrogramme sind für die Referenzprobe Ei Nr1 -0,06 min, für Ei Nr2 0,17 min und für Ei Nr3 0,53 min.

Tabelle 4.3: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen im Eichenteer Ei

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
2,12	4-Ethyl-2-methoxy-Phenol
3,04	2,6-Dimethoxy-Phenol
4,44	1,2,4-Trimethoxybenzen
4,98	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-Ethanon
Fortsetzung auf der nächsten Seite	

Tabelle 4.3 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
5,65	1,2,3-Trimethoxy-5-methyl-Benzen
5,99	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
8,55	langkettiges Alkan
8,68	langkettiges Alkan
10,10	langkettiges Alkan
11,57	langkettiges Alkan
11,68	langkettiges Alkan
12,03	langkettiger Fettsäuremethylester
12,70	langkettige Fettsäure
13,01	langkettiges Alkan
14,36	langkettiger Alkohol
14,67	langkettiger Fettsäuremethylester
15,67	langkettiges Alkan
16,77	langkettiger Alkohol
17,22	langkettiger Fettsäuremethylester
18,13	langkettiges Alkan
18,32	langkettiger Fettsäuremethylester
19,24	langkettige Fettsäure
19,90	langkettiger Fettsäuremethylester
20,61	langkettiger Alkohol
21,07	langkettiger Fettsäuremethylester
21,34	langkettiger Fettsäuremethylester
22,05	langkettige Fettsäure
22,86	langkettiger Fettsäuremethylester
24,40	Triterpen
26,32	Triterpen
26,88	Triterpen
30,64	Triterpen
31,03	Triterpen
31,92	Triterpen
32,67	Triterpen
38,07	Wachsester
40,68	Wachsester

4.2 Referenzproben

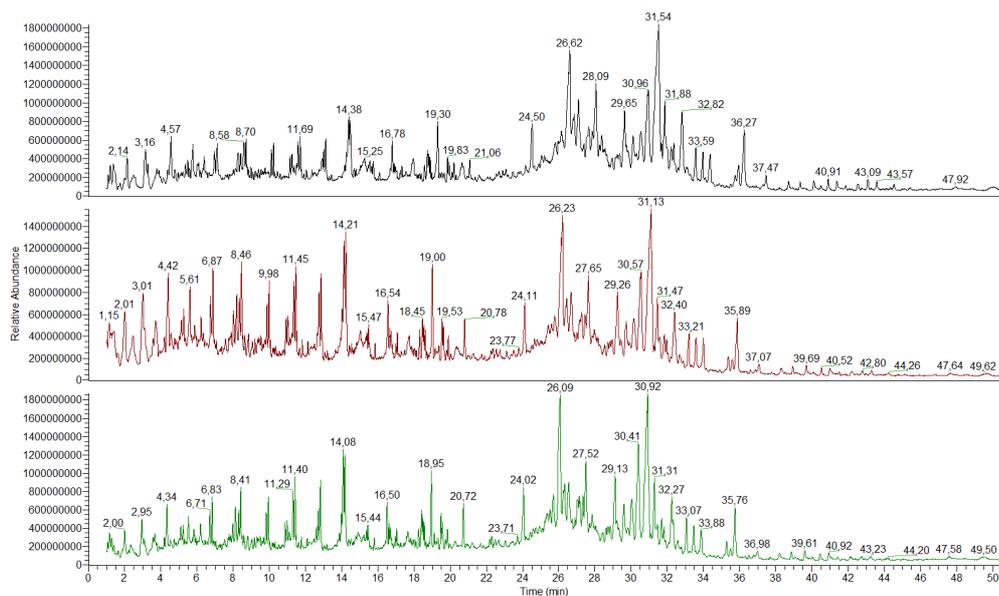


Abbildung 4.7: Referenzprobe Birkenteer Bi, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Birkenteer Bi Nr₁, Mitte: Birkenteer Bi Nr₂, unten: Birkenteer Bi Nr₃

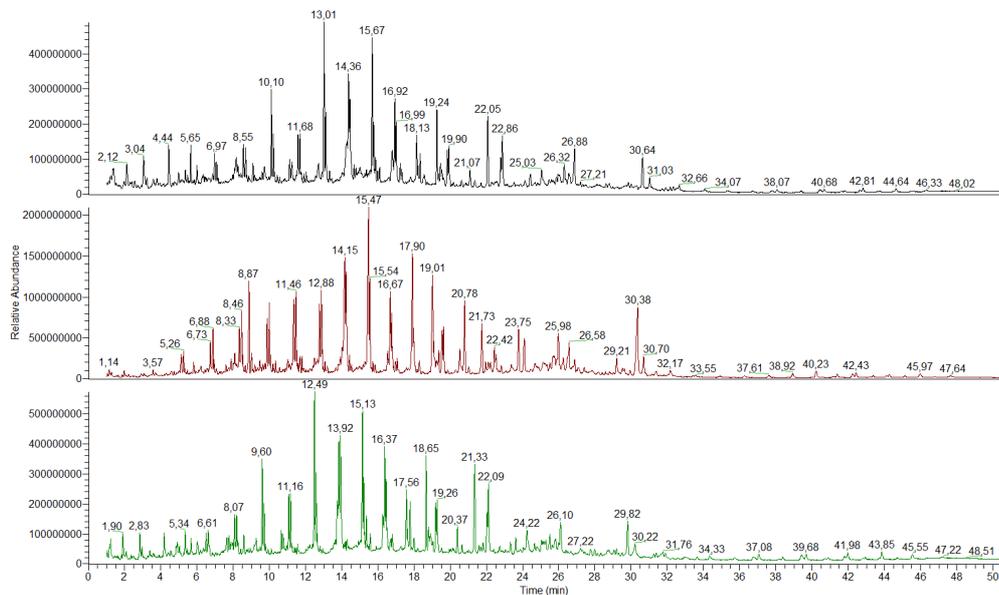


Abbildung 4.8: Referenzprobe Eichenteer Ei, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Eichenteer Ei Nr₁, Mitte: Eichenteer Ei Nr₂, unten: Eichenteer Ei Nr₃

4.2.4 Hainbuchenteer Hb

Die Pyrogramme der Referenzprobe Hainbuchenteer Hb sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Wie daraus hervorgeht, befinden sich die Peaks mit den größten Intensitäten zwischen 11 min und 22 min. In diesem Bereich können hauptsächlich langkettige Alkohole, Alkane, Fettsäuren und Fettsäuremethylester mit Hilfe der NIST-Datenbank identifiziert werden (Tabelle 4.4). Die Triterpene befinden sich hauptsächlich im Bereich zwischen 25,02 min und 32,62 min. Des Weiteren können zwei Triterpene bei 16,09 min und 18,59 min identifiziert werden. Diese Beobachtungen zeigen eine hohe Ähnlichkeit zur Referenzprobe Eiche Ei. Die Retentionszeitkorrektur beträgt für Hb Nr1 -0,10 min, für Hb Nr2 0,20 min und für Hb Nr3 0,48 min.

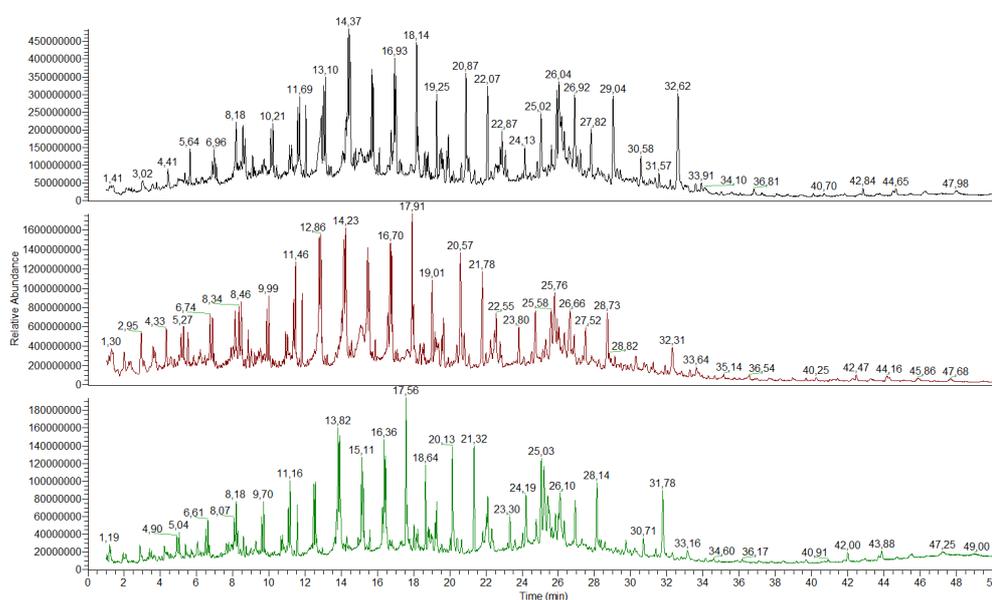


Abbildung 4.9: Referenzprobe Hainbuchenteer Hb, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Hainbuchenteer Hb Nr1, Mitte: Hainbuchenteer Hb Nr2, unten: Hainbuchenteer Hb Nr3

Tabelle 4.4: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen im Hainbuchenteer Hb

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
3,02	2,4-Dimethoxyphenol
4,41	4-Methoxy-3-(methoxymethyl)-Phenol
Fortsetzung auf der nächsten Seite	

Tabelle 4.4 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
5,34	langkettiges Alkan
8,18	3-Phenoxy-Phenol
8,56	langkettiges Alkan
9,08	langkettiges Alkan
10,21	langkettiges Alkan
12,04	langkettiger Fettsäuremethylester
13,10	langkettiges Alkan
14,37	langkettiges Alkan
15,67	langkettiger Alkohol
16,09	Triterpen
16,74	langkettiges Alkan
16,93	langkettiger Alkohol
18,14	langkettiger Alkohol
18,59	Triterpen
19,25	langkettige Fettsäure
19,91	langkettiger Fettsäuremethylester
20,61	langkettiger Alkohol
20,87	langkettiger Alkohol
22,07	langkettiger Fettsäuremethylester
22,26	langkettiges Alkan
22,87	langkettiger Fettsäuremethylester
25,02	Triterpen
25,59	Triterpen
25,89	Cyclophytan
26,34	Triterpen
26,92	Triterpen
29,04	Triterpen
30,58	Triterpen
31,57	Triterpen
32,62	Triterpen
42,84	Wachsester

4.2.5 Hainbuchenteer Hc

Abbildung 4.10 zeigt die Pyrogramme der bei 600 °C pyrolysierten Referenzproben Hainbuchenteer Hc. Die Referenzprobe Hainbuche Hc weist nahezu idente Ergebnisse wie die Probe Hainbuche Hb auf. Die Peaks mit der größten Intensität befinden sich zwischen 9 min und 21 min. Aus Tabelle 4.5 lässt sich ablesen, dass es sich in diesem Zeitfenster um langkettige Alkane, Fettsäuren und Fettsäuremethylester handelt. Triterpen-Peaks können im Bereich von 24,85 min bis 32,61 min identifiziert werden.

Die Retentionszeitkorrektur beträgt für Hainbuchenteer Hc Nr1 -0,16 min, für Hainbuchenteer Hc Nr3 0,47 min und für Hainbuchenteer Hc Nr4 0,62 min.

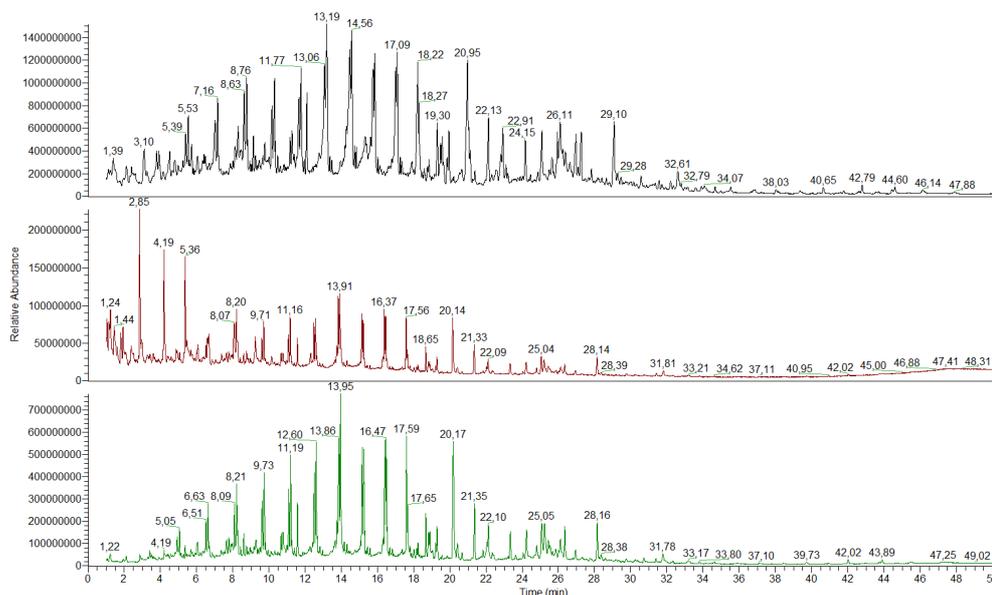


Abbildung 4.10: Referenzprobe Hainbuchenteer Hc, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Hainbuchenteer Hc Nr1, Mitte: Hainbuchenteer Hc Nr3, unten: Hainbuchenteer Hc Nr4

Tabelle 4.5: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen im Hainbuchenteer Hc

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
1,12	2,5-Dimethyl-Phenol
2,12	4-Ethyl-2-methoxy-Phenol
3,10	2,6-Dimethoxy-Phenol
4,52	4-Methoxy-3-(methoxymethyl)-Phenol
Fortsetzung auf der nächsten Seite	

Tabelle 4.5 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
5,39	langkettiges Alkan
5,53	langkettiges Alkan
6,04	2,3,6-Trimethyl-Naphthalen
8,76	langkettiges Alkan
10,29	langkettiges Alkan
11,65	langkettiges Alkan
11,77	langkettiges Alkan
12,09	langkettiger Fettsäuremethylester
13,19	langkettiges Alkan
13,35	langkettiges Alkan
13,47	langkettiger Fettsäuremethylester
14,82	langkettiger Fettsäuremethylester
15,84	langkettiges Alkan
17,09	langkettiges Alkan
17,33	langkettiger Fettsäuremethylester
18,22	langkettiges Alkan
19,30	langkettige Fettsäure
19,93	langkettiger Fettsäuremethylester
20,95	langkettiges Alkan
21,37	langkettiger Fettsäuremethylester
22,13	langkettige Fettsäure
22,29	langkettiges Alkan
24,15	langkettiges Alkan
24,43	langkettiges Alkan
24,85	Triterpen
25,06	Triterpen
25,46	langkettiges Alkan
25,62	Diterpen
25,93	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
26,11	Triterpen
26,40	Triterpen
26,65	Diterpen
26,96	Triterpen
Fortsetzung auf der nächsten Seite	

Tabelle 4.5 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
27,27	langkettiges Alkan
29,10	Triterpen
29,47	Triterpen
30,57	Triterpen
31,58	Triterpen
32,21	Triterpen
32,61	Triterpen
35,53	Wachsester
38,03	Wachsester
39,35	Wachsester
40,65	Wachsester
42,79	Wachsester
44,60	Wachsester

4.2.6 Rotbuchenteer R

Die Pyrogramme der Referenzprobe Rotbuchenteer R sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Wie man daraus ablesen kann, treten nur wenige Peaks auf. Jene mit den größten Intensitäten befinden sich im Bereich von 15,66 min und 27,25 min. Beim Vergleich mit allen vorherigen Pyrogramme zeigen sich nur wenige Ähnlichkeiten. Es konnten nur sehr wenige Peaks zwischen 26,89 min und 32,55 min als Triterpene identifiziert werden (Tabelle 4.6).

Die Retentionszeitkorrektur beträgt für R Nr1 0,18 min, für R Nr2 0,44 min und für R Nr3 0,68 min.

Tabelle 4.6: Retentionszeiten der identifizierte Substanzen im Rotbuchenteer R

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
1,38	4-Methoxy-3-methyl-Phenol
3,11	2,6-Dimethoxy-Phenol
4,50	4-Methoxy-3-(methoxymethyl)-Phenol
5,03	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-Ethanon
5,68	1,2,3-Trimethoxy-5-methyl-Benzen
Fortsetzung auf der nächsten Seite	

Tabelle 4.6 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
8,88	1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-Ethanon
10,09	langkettiges Alkan
11,67	langkettiges Alkan
12,02	langkettiger Fettsäuremethylester
13,08	langkettiges Alkan
14,34	langkettiger Alkohol
15,66	langkettiges Alkan
16,97	langkettiges Alkan
18,13	langkettiges Alkan
19,34	langkettiges Alkan
19,88	langkettiger Fettsäuremethylester
21,07	langkettiger Alkohol
22,03	langkettige Fettsäure
22,26	langkettiges Alkan
22,85	langkettiger Fettsäuremethylester
23,02	langkettiger Alkohol
24,10	langkettiges Alkan
26,89	Triterpen
27,25	Triterpen
27,79	Triterpen
30,62	Triterpen
32,55	Triterpen
40,07	Wachsester

4.2.7 Erlenteer E

Aus den Pyrogrammen der Referenzprobe Erlenteer E (Abbildung 4.12) kann man ablesen, dass sich die Peaks mit der größten Intensität zwischen 9 min und 21 min befinden. Beim Vergleich mit Tabelle 4.7 zeigt sich, dass es sich in diesem Retentionszeitbereich ausschließlich um langkettige Alkane, Alkohole, Fettsäuren und Fettsäuremethylester handelt. Triterpene konnten nur zwischen 24,38 min und 30,99 min identifiziert werden. Es zeigt sich somit eine Ähnlichkeit zwischen den Hainbucheenteeren und den Eichteenteeren. Bei den Eichenproben konnten ebenfalls nur wenige Peaks als Triterpene identifiziert werden. Bei den Peaks mit den größten Intensitäten handelt

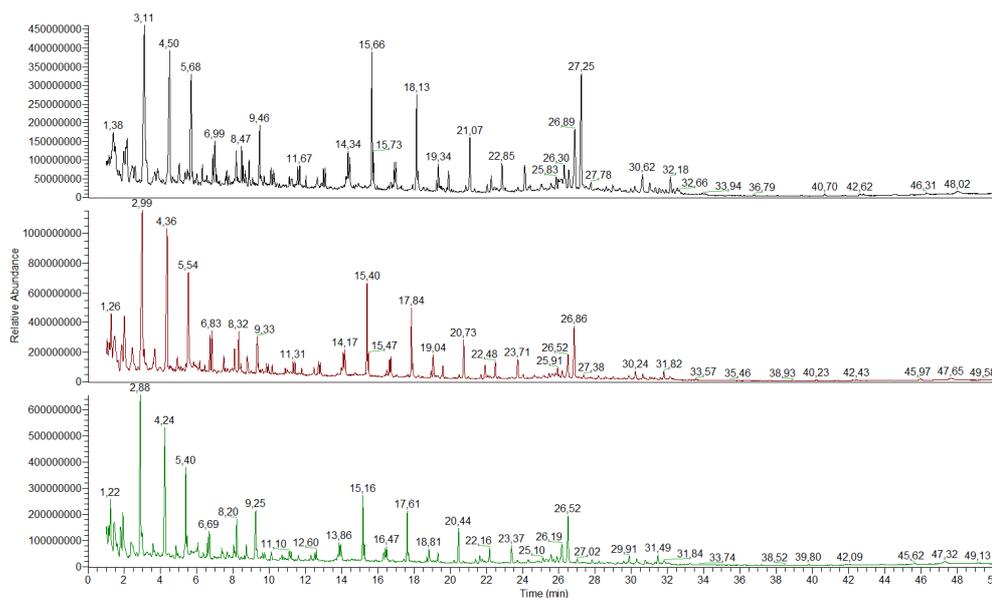


Abbildung 4.11: Referenzprobe Rotbuchenteer R, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C; oben: Rotbuchenteer R Nr1, Mitte: Rotbuchenteer R Nr2, unten: Rotbuchenteer R Nr3

es sich um Alkane, Alkohole und Carbonsäurederivate.

Die Retentionszeitkorrekturen der Pyrogramme sind für die Referenzprobe E Nr1 -0,04 min, für E Nr2 0,17 min und für E Nr3 0,52 min.

Tabelle 4.7: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen im Erlenteer E

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
1,09	2,5-Dimethyl-Phenol
1,19	3-Ethyl-Phenol
1,41	1,2-Benzendiol
1,95	4-Hydroxy-Benzenmethanol
2,10	4-Ethyl-2-methoxy-Phenol
2,33	4-Methyl-1,2-Benzendiol
2,70	4-Ethyl-1,2-dimethoxy-Benzen
3,02	2,6-Dimethoxy-Phenol
3,21	2-Methoxy-4-propyl-Phenol
3,56	4-Ethylcatechol

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.7 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
4,41	1,2,4-Trimethoxybenzen
4,96	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-Ethanon
5,47	langkettiges Alkan
5,97	Polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff
6,16	4-(4-Hydroxyphenyl)-2-Butanon
8,67	langkettiges Alkan
9,08	langkettiger Alkohol
10,08	langkettiges Alkan
10,19	langkettiges Alkan
11,54	langkettiger Alkohol
11,66	langkettiges Alkan
11,90	langkettiger Fettsäuremethylester
13,07	langkettiges Alkan
14,33	langkettiges Alkan
15,63	langkettiges Alkan
15,94	langkettige Fettsäure
16,73	langkettige Fettsäure
16,88	langkettiger Alkohol
18,10	langkettiges Alkan
19,22	langkettige Fettsäure
19,87	langkettiger Fettsäuremethylester
21,04	langkettiger Alkohol
22,02	langkettige Fettsäure
22,23	langkettiger Fettsäuremethylester
24,38	Triterpen
26,27	Triterpen
26,83	Triterpen
30,60	Triterpen
30,99	Triterpen

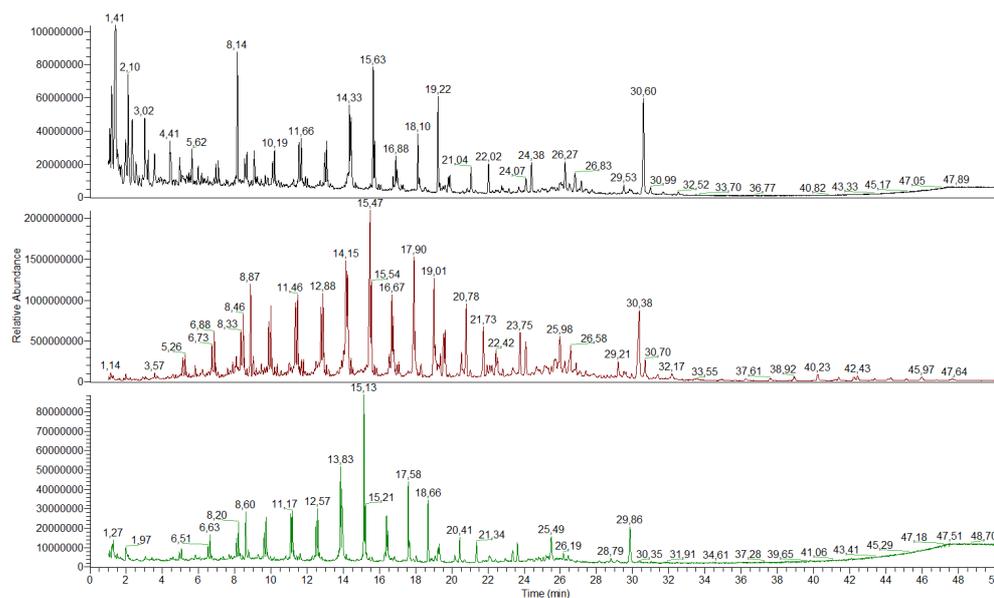


Abbildung 4.12: Referenzprobe Erlenteer E, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Erlenteer E Nr₁, Mitte: Erlenteer E Nr₂, unten: Erlenteer E Nr₃

4.2.8 Haselteer H

Die Pyrogramme der Referenzprobe Haselteer H sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Die Peaks mit den größten Intensitäten befinden sich bei der Referenzprobe Haselteer H zwischen 10 min und 20 min (Abbildung 4.13). Wie Tabelle 4.3 zeigt, konnten die Peaks in diesem Zeitbereich überwiegend als langkettige Alkane, Alkhole und Carbonsäurederivate, identifiziert werden. Triterpene dieser Referenzprobe waren im Bereich von 22,82 min bis 29,29 min und bei 18,67 min zu finden. Wieder zeigt sich eine große Ähnlichkeit des Pyrogramms zu den Pyrogrammen der anderen Laubbäume. Stärkere Unterschiede sind nur im Vergleich zu den Birkenteeren und dem Rotbucheenteeren gegeben.

Die Retentionszeitkorrekturen der Pyrogramme sind für die Referenzprobe H Nr₁ -0,05 min, für H Nr₃ 0,2 min und für H Nr₄ 0,61 min.

Tabelle 4.8: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen im Haselteer H

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
3,04	2,6-Dimethoxy-Phenol
4,42	1,2,4-Trimethoxybenzen
5,97	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
Fortsetzung auf der nächsten Seite	

Tabelle 4.8 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
8,66	langkettiges Alkan
9,16	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
9,69	(1-Methyldecyl)-Benzen
10,20	langkettiges Alkan
10,54	langkettiger Fettsäuremethylester
12,02	langkettiger Fettsäuremethylester
12,71	langkettige Fettsäure
14,35	langkettiger Alkohol
14,65	langkettiger Alkohol
14,75	langkettiger Fettsäuremethylester
15,64	langkettiger Alkohol
16,74	langkettige Fettsäure
16,97	langkettiges Alkan
17,28	langkettiger Fettsäuremethylester
18,12	langkettiger Alkohol
18,52	langkettiger Fettsäuremethylester
18,67	Diterpen
19,23	langkettige Fettsäure
19,88	langkettiger Fettsäuremethylester
20,14	langkettiger Alkohol
20,82	langkettiger Alkohol
21,30	langkettiger Fettsäuremethylester
22,01	langkettige Fettsäure
22,82	Triterpen
26,54	Triterpen
26,87	Triterpen
28,73	Triterpen
28,98	Triterpen
29,19	Triterpen
35,28	Wachsester
41,77	Wachsester

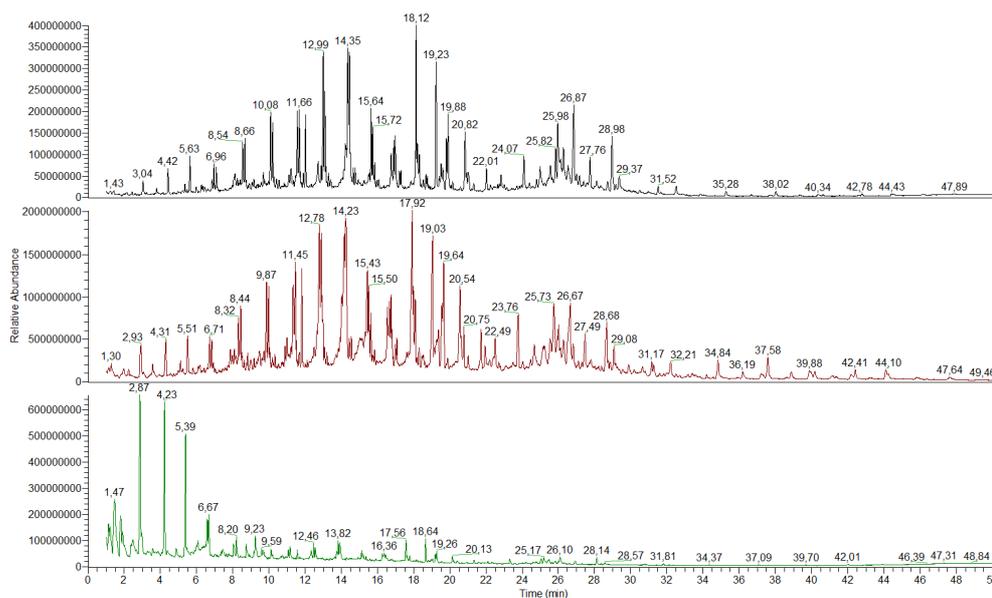


Abbildung 4.13: Referenzprobe Haseltee H, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Haseltee H Nr1, Mitte: Haseltee H Nr3, unten: Haseltee H Nr4

4.2.9 Salweidenteer W

Die Pyrogramme der Referenzprobe Salweide W, Abbildung 4.14, zeigen ein völlig anderes Peakmuster im Vergleich zu dem der anderen Laubbäume. Die Peaks mit den größten Intensitäten befinden sich bei sehr niedrigen Retentionszeiten, von 8 min bis 20 min. Bei höheren Retentionszeiten, in Bereichen in denen die überwiegende Anzahl an Triterpene identifiziert wurde, treten beim Salweidenteer kaum Peaks auf. Es konnte nur ein Triterpen bei 26,77 min beobachtet werden. Ansonsten, wie aus Tabelle 4.9 hervorgeht, wurden nur Peaks als langkettige Alkane, Fettsäuren und Fettsäuremethylester identifiziert.

Die Retentionszeitkorrektur beträgt für Salweidenteer W Nr1 0,01 min, für Salweidenteer W Nr2 0,29 min und für Salweidenteer W Nr3 0,52 min.

Tabelle 4.9: Retentionszeiten der identifizierte Substanzen im Salweidenteer W

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
1,20	4-Ethyl-Phenol
1,43	1,2-Benzendiol
1,73	2-Ethyl-5-methyl-Phenol
1,96	4-Hydroxy-Benzenmethanol
Fortsetzung auf der nächsten Seite	

Tabelle 4.9 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
2,11	4-Ethyl-2-methoxy-Phenol
2,37	4-Methyl-1,2-Benzenediol
3,04	2,6-Dimethoxy-Phenol
3,21	2-Methoxy-4-propyl-Phenol
3,59	4-Ethylcatechol
4,41	1,2,4-Trimethoxybenzen
5,45	langkettiges Alkan
6,41	Nonyl-benzen
7,07	langkettiges Alkan
8,53	langkettiges Alkan
8,67	langkettiges Alkan
10,20	langkettiges Alkan
10,40	langkettiger Alkohol
10,53	langkettiger Fettsäuremethylester
11,53	langkettige Fettsäure
11,67	langkettiges Alkan
11,89	langkettiger Fettsäuremethylester
12,00	langkettiger Fettsäuremethylester
12,70	langkettige Fettsäure
13,08	langkettiges Alkan
14,43	langkettiges Alkan
14,62	langkettiger Alkohol
14,73	langkettiger Fettsäuremethylester
15,71	langkettiges Alkan
15,91	langkettiges Alkan
16,71	langkettige Fettsäure
17,25	langkettiger Fettsäuremethylester
18,17	langkettiges Alkan
19,18	langkettige Fettsäure
19,47	langkettiges Alkan
19,83	langkettiger Fettsäuremethylester
21,45	langkettiges Alkan
22,35	langkettiges Alkan
Fortsetzung auf der nächsten Seite	

Tabelle 4.9 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
23,86	langkettiges Alkan
25,41	langkettiges Alkan
26,77	Triterpen
30,90	Wachsester

4.2.10 Kiefernteer K

Abbildung 4.15 zeigt die Pyrogramme der Referenzprobe Kiefer K. Die meisten Peaks und jene mit den größten Intensitäten befinden sich zwischen 12,75 min und 19,89 min und bei 26,89 min. Wie man in Tabelle 4.10 ablesen kann, konnten bei Retentionszeiten zwischen 10 min und 18 min Peaks als Diterpene identifiziert werden. Zwischen 26 min und 36 min konnten Triterpene beobachtet werden. Die Retentionszeitkorrektur beträgt für Kiefernteer K Nr1 0,25 min, für Kiefernteer K Nr2 0,55 min und für Kiefernteer K Nr3 0,69 min.

Tabelle 4.10: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen im Kiefernteer K

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
1,36	3-Ethoxy-Phenol
1,94	4-Hydroxy-Benzenmethanol
2,12	4-Ethyl-2-methoxy-Phenol
2,28	4-Methyl-1,2-Benzendiol
2,54	2-Methoxy-4-vinylphenol
3,53	4-Ethyl-1,3-Benzendiol
4,46	2-Methoxy-4-(1-propenyl)-Phenol
4,96	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-Ethanon
5,64	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-Propanon
6,36	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
6,96	langkettiger Alkohol
8,06	langkettiger Alkohol
8,55	langkettiges Alkan
9,45	3-Allyl-6-methoxyphenol
10,08	langkettiges Alkan
Fortsetzung auf der nächsten Seite	

Tabelle 4.10 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
10,42	langkettige Fettsäure
10,56	Triterpen
10,96	Diterpen
11,36	langkettige Fettsäure
12,24	Diterpen
12,37	Cyclophytan
12,75	Diterpen
12,99	langkettiges Alkan
13,27	langkettige Fettsäure
13,42	Diterpen
13,72	Diterpen
13,96	Diterpen
14,16	Diterpen
14,44	langkettiges Alkan
15,14	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
15,32	Cyclophytan
15,66	langkettiges Alkan
15,93	Diterpen
16,36	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
16,90	Diterpen
17,30	langkettiger Fettsäuremethylester
17,54	Diterpen
17,89	Triterpen
18,13	langkettiges Alkan
19,35	langkettiger Alkohol
19,89	langkettiger Fettsäuremethylester
20,84	langkettiges Alkan
21,07	langkettiger Alkohol
21,32	langkettiger Alkohol
22,26	langkettiger Alkohol
22,84	langkettiger Fettsäuremethylester
26,38	Triterpen
26,55	Triterpen
Fortsetzung auf der nächsten Seite	

Tabelle 4.10 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
26,89	Triterpen
28,75	Triterpen
30,20	Triterpen
31,35	Triterpen
31,92	Triterpen
35,55	Triterpen
40,69	Wachsester
42,83	Wachsester

4.2.II Blaufichtenteer Bf

Die Pyrogramme der Referenzprobe Blaufichte Bf sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Die Peaks mit den größten Intensitäten befinden sich im Bereich von 10 min bis 20 min sowie 25 min bis 27 min. Die Peaks sind im Vergleich zur Referenzprobe Kiefer K breiter. Wie aus der Tabelle 4.11 hervorgeht, befinden sich die Diterpene bei Retentionszeiten von 12,28 min bis 13,78 min, die Triterpene bei 25,64 min bis 31,96 min. Bei den Referenzproben Kiefernteer und Blaufichtenteer überschneiden sich die Bereiche der Di- und Triterpene fast vollständig. Eine Unterscheidung dieser Proben wird daher nur schwer möglich sein.

Die Retentionszeitkorrektur beträgt für Bf Nr1 0,06 min, für Bf Nr2 0,29 min und für Bf Nr3 0,68 min.

Tabelle 4.11: Retentionszeiten der identifizierte Substanzen im Blaufichtenteer Bf

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
2,14	4-Ethyl-2-methoxy-Phenol
2,40	4-Methyl-1,2-Benzenediol
3,25	2-Methoxy-4-propyl-Phenol
4,17	2-Methoxy-4-(1-propenyl)-Phenol
4,51	2-Methoxy-4-(1-propenyl)-Phenol
5,11	2-(1,1-Dimethylethyl)-1,4-Benzendiol
6,38	2,3,6-Trimethyl-Naphthalen
8,36	langkettiges Alkan
Fortsetzung auf der nächsten Seite	

4.2 Referenzproben

Tabelle 4.II – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
8,56	langkettiges Alkan
8,67	langkettiges Alkan
10,11	langkettiges Alkan
11,13	langkettiges Alkan
11,60	langkettige Fettsäure
11,96	langkettiger Fettsäuremethylester
12,28	Diterpen
12,41	Diterpen
12,55	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
12,68	Diterpen
12,88	Diterpen
13,78	Diterpen
14,63	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
15,26	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
17,02	Diterpen
17,36	langkettiger Fettsäuremethylester
19,48	Diterpen
20,00	langkettiger Fettsäuremethylester
22,92	langkettiger Fettsäuremethylester
25,64	Triterpen
26,47	Triterpen
26,65	Diterpen
27,08	Triterpen
30,29	Triterpen
31,96	Triterpen
35,29	Wachsester
38,05	Wachsester
44,60	Wachsester

4.2.12 Fichtenteer F

Aus den Pyrogrammen der Referenzprobe Fichte F, Abbildung 4.17, kann man ablesen, dass sich die Peaks mit den größten Intensitäten im Bereich vom Start bis 5 min und um 26,50 min befinden.

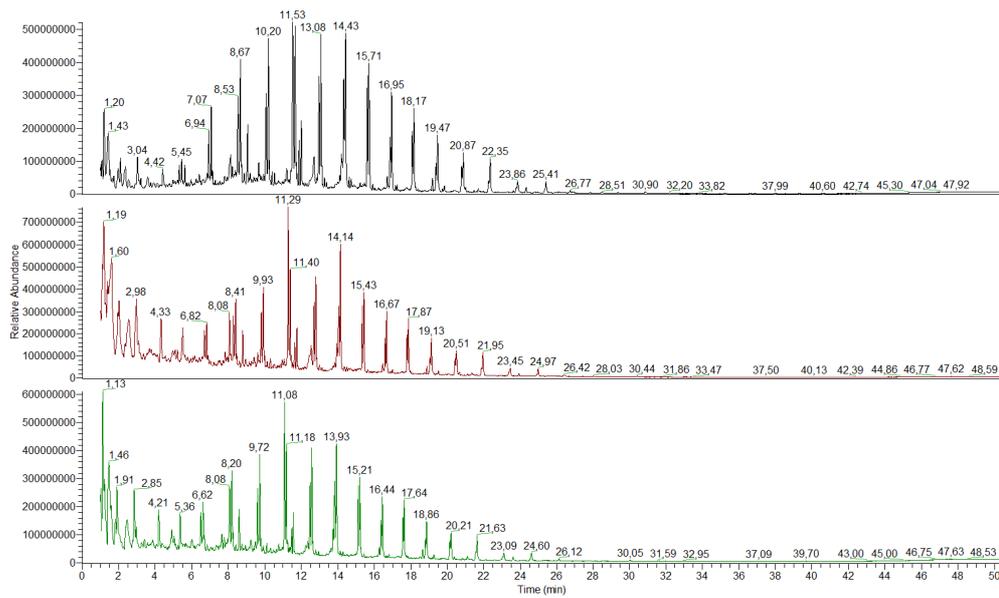


Abbildung 4.14: Referenzprobe Salweidentee W, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Salweidentee W Nr₁, Mitte: Salweidentee W Nr₂, unten: Salweidentee W Nr₃

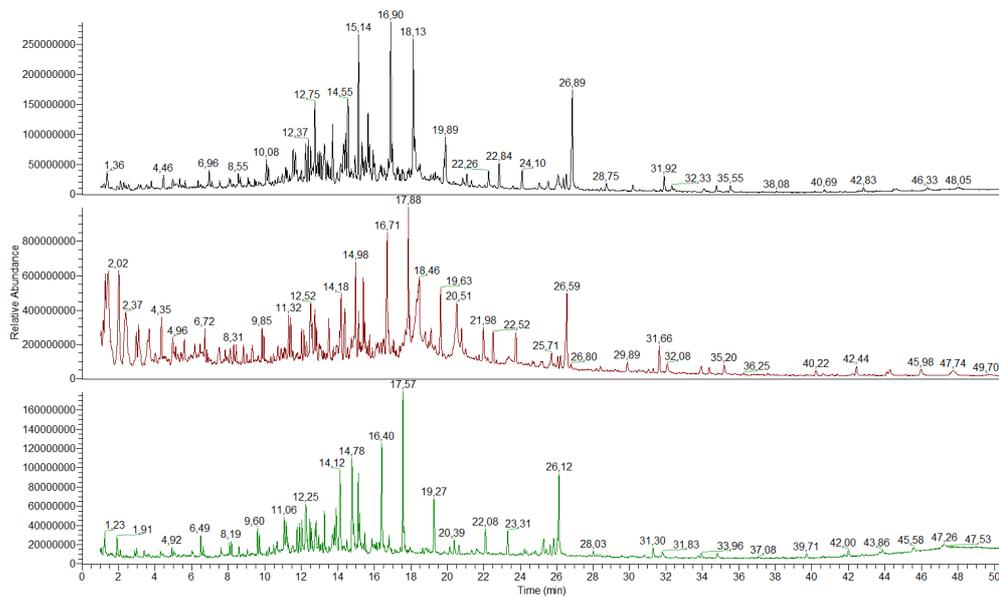


Abbildung 4.15: Referenzprobe Kieferntee K, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Kieferntee K Nr₁, Mitte: Kieferntee K Nr₂, unten: Kieferntee K Nr₃

4.2 Referenzproben

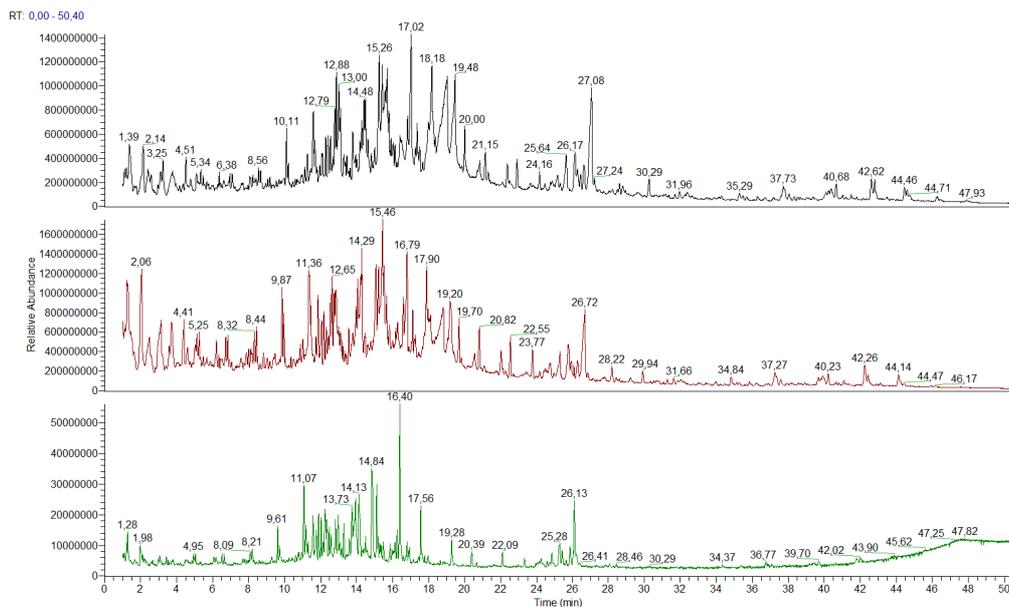


Abbildung 4.16: Referenzprobe Blaufichtenteer Bf, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Blaufichtenteer Bf Nr1, Mitte: Blaufichtenteer Bf Nr2, unten: Blaufichtenteer Bf Nr3

Tabelle 4.12 zeigt, dass die Peaks bis zu einer Retentionszeit von 5 min als Phenolderivate identifiziert wurden. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Pyrolyseprodukte von Lignin. Diterpene wurden im Bereich von 12,34 min bis 18,64 min und Triterpene im Zeitintervall von 25,47 min bis 30,13 min identifiziert. Die Bereiche des Vorkommens der Di- und Triterpene sind beim Fichtenteer, Kiefernteer und Blaufichtenteer nahezu gleich.

Die Retentionszeitkorrekturen der Pyrogramme sind für die Referenzprobe F Nr1 0,01 min, für F Nr2 0,28 min und für F Nr3 0,71 min.

Tabelle 4.12: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen im Fichtenteer F

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
1,09	2,3-Dimethyl-Phenol
1,20	4-Ethyl-Phenol
1,37	3-Ethoxy-Phenol
2,10	4-Ethyl-2-methoxy-Phenol
2,37	4-Methyl-1,2-Benzendiol
3,21	2-Methoxy-4-propyl-Phenol
Fortsetzung auf der nächsten Seite	

Tabelle 4.12 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
4,47	2-Methoxy-4-(1-propenyl)-Phenol
5,01	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-Ethanon
5,70	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-Propanon
7,60	Methyl-(2-hydroxy-3-ethoxy-benzyl)ether
12,34	Diterpen
13,68	Diterpen
15,08	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
15,27	langkettige Fettsäure
15,89	Diterpen
16,59	Diterpen
16,85	Diterpen
18,64	Diterpen
20,50	langkettige Fettsäure
22,77	langkettiger Fettsäuremethylester
25,47	Triterpen
26,32	Triterpen
26,48	Triterpen
26,84	Triterpen
30,13	Triterpen
40,58	Wachsester

4.2.13 Schwarzföhrenteer Sf

Wie den Pyrogrammen der Referenzprobe Schwarzföhre Sf in Abbildung 4.18 zu entnehmen ist, liegen die Peaks mit den größten Intensitäten im Bereich von 14 min bis 18 min. Tabelle 4.13 zeigt, dass es sich hierbei um Diterpene handelt. Peaks konnten im Bereich von 12,23 min bis 18,87 min identifiziert werden. Des Weiteren wurden Triterpene von 26,35 min bis 34,71 min beobachtet. Wieder überschneiden sich die Bereiche der Di- und Triterpene der verschiedenen aus Koniferen hergestellten Teerproben.

Die Retentionszeitkorrektur beträgt für Schwarzföhrenteer Sf Nr1 0,08 min, für Schwarzföhrenteer Sf Nr3 0,51 min und für Schwarzföhrenteer Sf Nr4 0,46 min.

4.2 Referenzproben

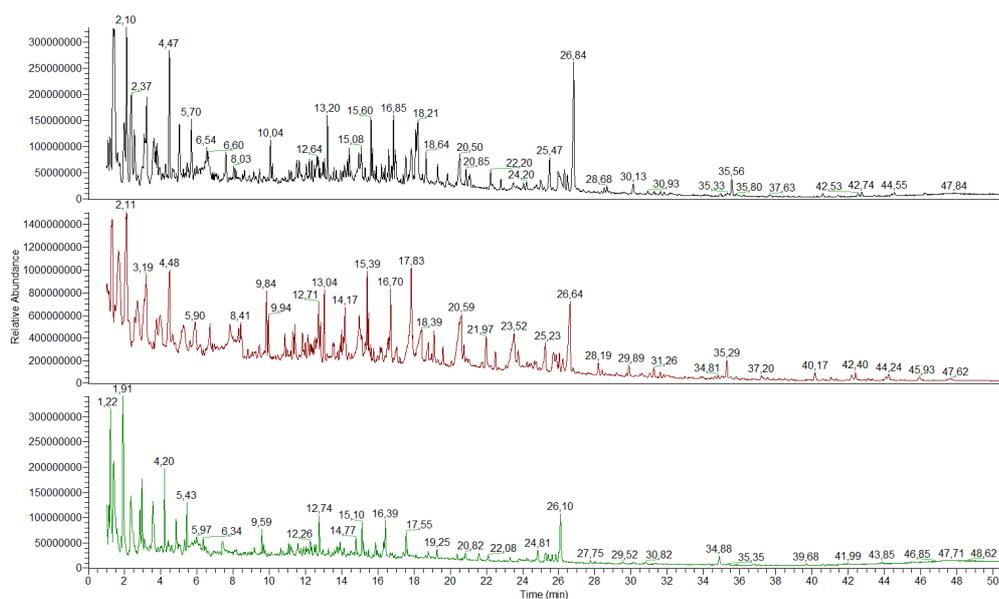


Abbildung 4.17: Referenzprobe Fichtenteer F, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Fichtenteer F Nr1, Mitte: Fichtenteer F Nr2, unten: Fichtenteer F Nr3

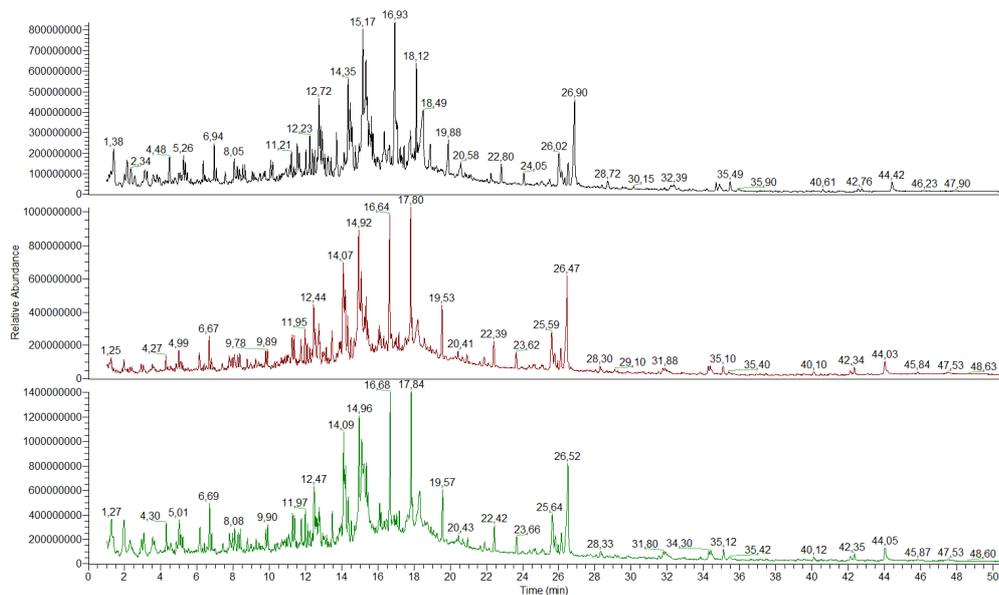


Abbildung 4.18: Referenzprobe Schwarzföhrenteer Sf, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Schwarzföhrenteer Sf Nr1, Mitte: Schwarzföhrenteer Sf Nr3, unten: Schwarzföhrenteer Sf Nr4

Tabelle 4.13: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen im Schwarzföhrenteer Sf

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
2,14	4-Ethyl-2-methoxy-Phenol
2,34	4-Methyl-1,2-Benzenediol
3,59	4-Ethylcatechol
4,48	2-Methoxy-4-(1-propenyl)-Phenol
6,35	2,3,6-Trimethyl-Naphthalen
8,05	langkettiger Alkohol
8,53	langkettiges Alkan
8,65	langkettiges Alkan
10,06	langkettiger Alkohol
12,01	langkettiger Fettsäuremethylester
12,23	Diterpen
12,72	Diterpen
13,40	Diterpen
13,71	Diterpen
14,12	Diterpen
14,76	langkettiger Fettsäuremethylester
15,17	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
16,34	Diterpen
16,93	Diterpen
17,43	Diterpen
17,78	Diterpen
18,01	Diterpen
18,87	Diterpen
19,88	langkettiger Fettsäuremethylester
20,58	langkettige Fettsäure
22,80	langkettiger Fettsäuremethylester
24,05	langkettiger Alkohol
26,02	langkettiger Alkohol
26,35	Triterpen
26,53	Diterpen
26,90	Triterpen
28,72	Triterpen

Fortsetzung auf der nächsten Seite

4.2 Referenzproben

Tabelle 4.13 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
34,71	Triterpen
42,54	Wachsester
42,75	Wachsester
44,42	Wachsester

4.2.14 Weißstannenteer T

Die Pyrogramme der Referenzprobe Weißstanne T (Abbildung 4.19) zeigen, dass die Peaks mit den größten Intensitäten im Bereich von 11 min bis 18 min zu finden sind. Den Peaks in diesem Bereich, nach Tabelle 4.14, wurden überwiegend Diterpenen und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zugeordnet. Nur innerhalb des genannten Bereiches wurden Peaks als Diterpene identifiziert. Hinweise auf Triterpene wurden bei Retentionszeiten von 25,51 min bis 29,67 min gefunden.

Die Retentionszeitkorrekturen der Pyrogramme sind für die Referenzprobe Weißstannenteer T Nr1 0,11 min, für T Nr2 0,54 min und für T Nr3 0,75 min.

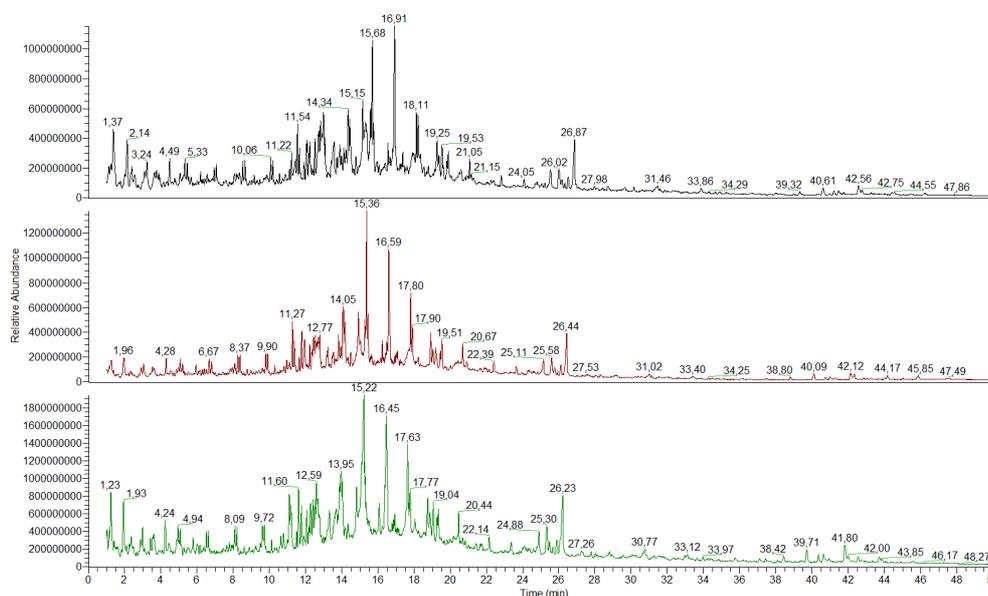


Abbildung 4.19: Referenzprobe Weißstannenteer T, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; oben: Weißstannenteer T Nr1, Mitte: Weißstannenteer T Nr2, unten: Weißstannenteer T Nr3

Tabelle 4.14: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen im Weißtannenteer T

Retentionszeit [s]	Substanzklasse
1,37	2-Methoxy-4-methyl-Phenol
2,14	4-Ethyl-2-methoxy-Phenol
2,39	4-Methyl-1,2-Benzendiol
3,24	2-Methoxy-4-propyl-Phenol
4,49	2-Methoxy-4-(1-propenyl)-Phenol
5,05	2-(1,1-Dimethylethyl)-1,4-Benzendiol
7,06	langkettiges Alkan
10,06	langkettiges Alkan
12,97	langkettige Fettsäure
13,72	Diterpen
15,15	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
16,91	Diterpen
18,78	Diterpen
19,53	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
19,88	langkettiger Fettsäuremethylester
22,80	langkettiger Fettsäuremethylester
25,51	Triterpen
26,02	Triterpen
26,53	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
26,87	Triterpen
29,67	Triterpen
40,61	Wachs

4.2.15 Birkenteer-Mischproben

Da nicht sicher gestellt werden kann, dass es sich bei den archäologischen Proben um Teere oder Pechen von nur einer Baumart handelt, wurden noch Mischproben von Birkenteer mit allen anderen möglichen Kombinationen an Teeren hergestellt und pyrolysiert. Die Pyrogramme der Mischproben Birkenteer mit Blaufichtenteer, Fichtenteer, Kiefernteer, Schwarzföhrenteer und Weißtannenteer sind in Abbildung 4.20. Auch Mischungen von Birkenteer mit den Laubbaumteeren Eichenteer, Erlenteer, Hainbuchenteer Hb, Hainbuchenteer Hc, Haseltee, Rotbuchenteer und Salweidenteer wurden pyrolysiert und die Pyrogramme sind in Abbildung 4.21 abgebildet.

4.3 Archäologische Proben

Die Retentionszeitkorrekturen der Mischproben-Pyrogramme sind in Tabelle 4.15 zusammengefasst.

Die Pyrogramme der angefertigten Mischproben bestehend aus Birkenteer mit den verschiedenen Koniferenteeren wurden in Abbildung 4.20 zusammengestellt. Die Peaks im Bereich der Retentionszeiten von 23 min bis 35 min sind in allen Mischproben identisch, da es sich hierbei um die Pyrolyseprodukte der Triterpene aus dem Birkenteer handelt. Der Bereich der Diterpene aus den Koniferen verändert sich stark in der Intensität, in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Bei genauer Betrachtung des Bereiches von 10 min bis 20 min zeigt sich, dass sehr große Ähnlichkeiten zwischen den verschiedenen Koniferen-Mischproben bestehen und daher die Unterscheidung zwischen den einzelnen Mischproben wahrscheinlich nicht möglich ist.

Ein ähnliches Problem zeigt sich auch bei Betrachtung der Pyrogramme der Birkenteer-Laubbaumteer-Mischproben, welche in Abbildung 4.21 dargestellt sind. Durch Zugabe des Birkenteers zu den unterschiedlichen Laubbaumteeren sind alle Pyrogramme der Mischproben nicht voneinander unterscheidbar. Sobald also eine Probe aus einer Birkenteer-Mischung besteht, ist eine Unterscheidung zwischen reinem Birkenteer und Birken-Mischteer nicht mehr möglich.

Tabelle 4.15: Retentionszeitkorrekturen der Mischproben-Pyrogramme

Mischproben	RT-Korrektur [min]
Blaufichte und Birke	0,53
Kiefer und Birke	0,53
Salweide und Birke	0,56
Rotbuche und Birke	0,71
Tanne und Birke	0,71
Hainbuche Hb und Birke	0,65
Hainbuche Hc und Birke	0,68
Hasel und Birke	0,75
Erle und Birke	0,72
Schwarzföhre und Birke	0,61
Fichte und Birke	0,75

4.3 Archäologische Proben

Eine Übersicht über die untersuchten archäologischen Proben wurde in Tabelle 4.16 zusammengefasst. Die Pyrogramme der Proben 001 bis 005 wurden in Abbildung 4.22, Proben 006 bis 010

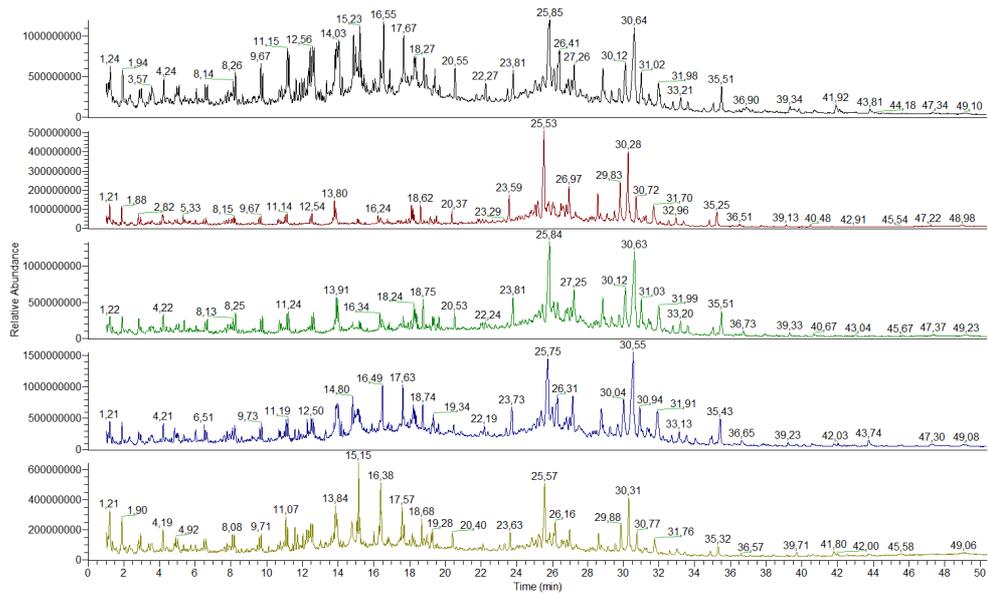


Abbildung 4.20: Pyrogramme von Koniferenteer- und Birkenteer-Mischproben, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Blaufichten- und Birkenteer-Mischung, Fichten- und Birkenteer-Mischung, Kiefern- und Birkenteer-Mischung, Schwarzföhren- und Birkenteer-Mischung, Weißtannen- und Birkenteer-Mischung

4.3 Archäologische Proben

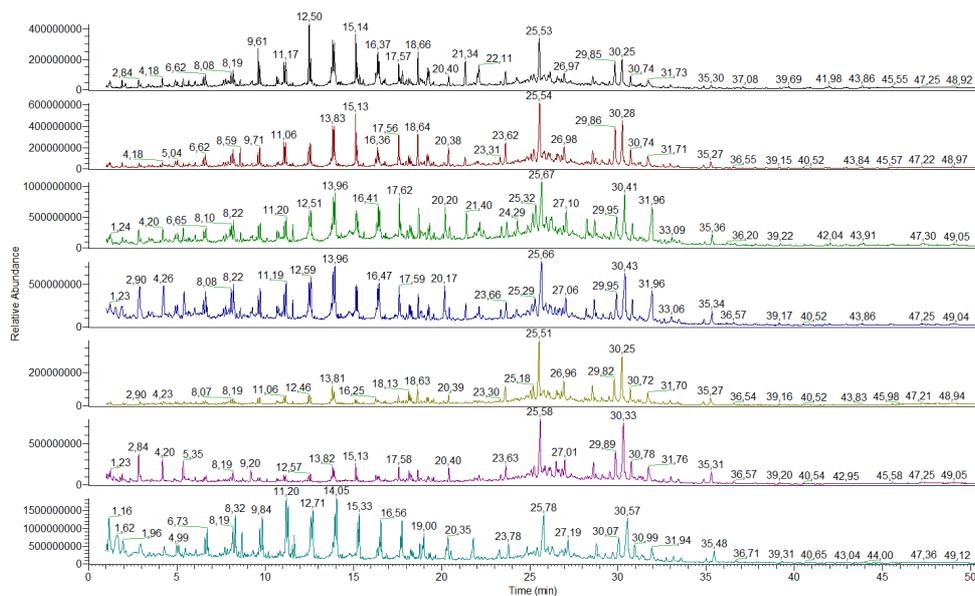


Abbildung 4.21: Pyrogramme von Laubbaumtee- und Birkenteer-Mischproben, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Eichen- und Birkenteer-Mischung, Erlen- und Birkenteer-Mischung, Hb Hainbuchen- und Birkenteer-Mischung, Hc Hainbuchen- und Birkenteer-Mischung, Hasel- und Birkenteer-Mischung, Rotbuchen- und Birkenteer-Mischung, Salweiden- und Birkenteer-Mischung

wurden in Abbildung 4.23, Proben 011 bis 015 wurden in Abbildung 4.24, Proben 016 bis 020 wurden in Abbildung 4.25, Proben 021 bis 025 wurden in Abbildung 4.26, Proben 026 bis 030 wurden in Abbildung 4.27, Proben 031 bis 035 wurden in Abbildung 4.28, Proben 036 bis 040 wurden in Abbildung 4.29, Proben 041 bis 045 wurden in Abbildung 4.30 und Proben 046 bis 049 wurden in Abbildung 4.31 dargestellt. Die Retentionszeitkorrekturen der Proben-Pyrogramme sind in Tabelle 4.16 zusammengefasst.

Tabelle 4.16: Übersicht der untersuchten archäologischen Proben, inkl. Ort der Probenahme und Einsatzmenge

-	Fundnr.	Objektnr.	Probenahme	Einsatzmenge	RT-Korr. [min]
001	13354	V0841	12h (innen)	1,6 mg	-
002	13354	V0841	9h (innen)	1,3 mg	-
003	13354	V0841	9h (innen)	5,1 mg	-
004	13354	V0841	9h (Rand)	1,2 mg	-
005	13354	V0841	3h (Rand)	3,5 mg	-
006	13354	V0841	10h (Spalt)	3,1 mg	-
007	13354	V0841	1h (Rand)	2,2 mg	-
008	13354	V0841	6h (Rand)	2,2 mg	-
009	1035	V29 (F4)	Außenseite	2,6 mg	-
010	1208	V29 (F4)	Außenseite	2,3 mg	-
011	1208	V29 (F4)	Außenseite	0,5 mg	-0,24
012	1035	V29 (F4)	Außenseite	0,3 mg	-0,52
013	1049	V29 (F4)	Außenseite	1,1 mg	-
014	826	V29 (F4)	Außenseite	0,4 mg	-0,28
015	21419	890	Außenseite	0,6 mg	-0,37
016	21395	834 (1988/L7)	Innenseite	0,4 mg	-0,06
017	21395	834 (1988/L7)	Außenseite	0,3 mg	-0,11
018	1158 (Fragment 1)	V52 (F1/F2)	Außenseite	0,3 mg	-0,10
019	1158 (Fragment 2)	V52 (F1/F2)	Außenseite	0,7 mg	-0,29
020	1158 (Fragment 2)	V52 (F1/F2)	Außenseite	0,2 mg	-0,01
021	1158 (Fragment 3)	V52 (F1/F2)	Außenseite	0,3 mg	-0,11
022	944	V52 (F1/F2)	Außenseite	0,3 mg	-0,08
023	97 (Fragment 1)	1134	Außenseite	2,4 mg	-
024	97 (Fragment 1)	1134	Außenseite	0,4 mg	-
025	97 (Fragment 1)	1134	Außenseite	0,1 mg	-0,06

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.16 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

-	Fundnr.	Objektnr.	Probenahme	Einsatzmenge	RT-Korr. [min]
026	97 (Fragment 2)	1134	Außenseite	0,2 mg	-0,25
027	97 (Fragment 2)	1134	Innenseite	0,1 mg	-0,19
028	ST 21232	787	Innenseite	0,1 mg	-0,06
029	ST 21232	787	Bruchstelle	0,8 mg	-0,33
030	Pechknollen (7555)	1138/1212	-	0,1 mg	-
031	Pechknollen (7555)	1138/1212	-	0,1 mg	0,31
032	ST 21232	787	Bruchstelle	<0,1 mg	0,32
033	ST 20981	787	Außenseite	<0,1 mg	0,24
034	ST 99	o.F.	Innenseite	0,7 mg	-
035	ST 107	o.F.	Innenseite	<0,1 mg	-
036	ST 159	1154	Innenseite	0,1 mg	0,29
037	ST 55	WW SPEI 1969	Innenseite	0,1 mg	-
038	unleserlich	?	Außenseite	0,1 mg	0,18
039	ST 5358	V524	Außenseite	0,1 mg	0,13
040	ST 5343	V524	Außenseite	0,2 mg	0,21
041	ST 5343	V524	Innenseite	0,3 mg	0,24
042	ST 5329	V524	Außenseite	0,1 mg	0,21
043	ST 21504	879	Innenseite	0,3 mg	0,19
044	ST 8677	616	Innenseite	0,3 mg	-
045	ST 130	V1133	Innenseite	0,1 mg	0,39
046	ST 164	V1133	Innenseite	0,1 mg	0,24
047	ST 164	V1133	Außenseite	0,1 mg	0,42
048	ST 4840	o.F.	Außenseite	0,1 mg	0,44
049	ST 4840	o.F.	Bruchstelle	0,1 mg	0,44

4.3.1 Objektnummer Vo841 - Fundnummer 13354 - Probe 001 bis 008

Ort der Probenahme: 12 h innen - Probe 001

Probe 001 wurde dem Keramiktopf auf 12 h von der Innenseite entnommen. Das Pyrogramm dieser Probe ist in Abbildung 4.22, erster Graph, dargestellt. Diese Probe zeigt nur sehr wenige Peaks im Bereich bis zu einer Retentionszeit von 14 min. Bei der vorliegenden Probe wurde im Bereich zwischen RT 24 min und 38 min, in dem bei den Referenzproben Triterpene identifiziert

wurden, keinerlei Peaks erfasst. Im Bereich der Diterpene, 10 min bis 19 min, wurden ebenfalls kaum Signale gefunden. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich bei diesem Rückstand um kein Pech handelt, sondern um ein anderes organisches Material, wie beispielsweise Nahrungsmittel oder anderes Pflanzenmaterial.

Ort der Probenahme: 9 h innen - Probe 002 und 003

Aus dem archäologischen Topf wurde auf 9 h von der Innenseite zweimal eine Probe entnommen und mit der Probennummer 002 und 003 bezeichnet. Die Pyrogramme dieser beiden Proben sind in Abbildung 4.22, zweiter und dritter Graph, dargestellt. Probe 002 zeigt keine Peaks nennenswerter Intensität, daher wurde die Einwaage, wie in Tabelle 4.16 angegeben, auf 5,1 mg für Probe 003 erhöht. Auch bei dieser Probe wurden nur wenige Peaks festgestellt. Im Bereich der Triterpene wurden keine Peaks erhalten. Im Bereich der Diterpene sind nur sehr wenige Peaks vorhanden. Auch bei dieser Probe liegt daher die Vermutung nahe, dass es sich nicht um ein Pech oder einen Teer handelt, sondern um irgendwelche andere organische Rückstände.

Ort der Probenahme: 9 h Rand - Probe 004

Für Probe 004 wurde der Topf am Rand auf 9 h beprobt. Das Pyrogramm wurde in Abbildung 4.22, blau, dargestellt. Das Pyrogramm beinhaltet nur sehr wenige Peaks bis zu einer Retentionszeit von ca. 9 min. Es liegt daher wieder die Vermutung nahe, dass kein Teer oder Pech vorliegt.

Ort der Probenahme: 3 h Rand - Probe 005

Probe 005 wurde am Rand des archäologischen Gefäßes auf 3 h entnommen und das Pyrogramm wurde in Abbildung 4.22 unten dargestellt. In diesem Pyrogramm sind mehrere Peaks zu beobachten, wobei die Peaks bis zur Retentionszeit 15 min nur schlecht aufgetrennt sind, da der Detektor offensichtlich überladen war. Am Ort der Probenahme wurde ein durchsichtiger Rückstand beobachtet. Nach Rücksprache mit der zuständigen Archäologin liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Probe um einen modernen Klebstoff handelt, der zur Reparatur verwendet wurde.

Ort der Probenahme: 10 h Spalt - Probe 006

Aus dem Spalt des Tontopfes in Position 10 h wurde ebenfalls eine Probe entnommen und mit der Nummer 006 bezeichnet. Oben in Abbildung 4.23 wurde das Pyrogramm der Probe 006 dargestellt. Auch hier wurden nur Peaks bis zu einer Retentionszeit von 13 min beobachtet. Die Peaks zwischen 10 min und 13 min haben nur eine minimal größere Intensität wie die Grundlinie. Auch bei dieser Probe deutet das Pyrogramm darauf hin, dass es sich bei der pyrolysierten Probe nicht um einen Teer oder ein Pech handelt.

4.3 Archäologische Proben

Ort der Probenahme: 1 h Rand - Probe 007

Probe 007 wurde am Tontopf auf 1 h am Rand entnommen und das Pyrogramm wurde in Abbildung 4.23 in roter Farbe dargestellt. Es wurden nur wenige Peaks beobachtet und im Bereich der Probenahme wurde wieder der durchsichtige Rückstand beobachtet. Auch hierbei handelt es sich wahrscheinlich wieder um einen modernen Klebstoff.

Ort der Probenahme: 6 h Rand - Probe 008

Eine weitere Probe wurde auf 6 h am Rand des Tontopfes entnommen und mit der Probennummer 008 bezeichnet. Das Pyrogramm ist in Abbildung 4.23 in grüner Farbe dargestellt. Es sind einige Peaks bis zu einer Retentionszeit von 15 min zu beobachten. Im Bereich der Triterpene sind wieder keine Peaks zu identifizieren. Es kann wiederum bei dieser Probe davon ausgegangen werden, dass es sich nicht um einen Teer oder ein Pech handelt.

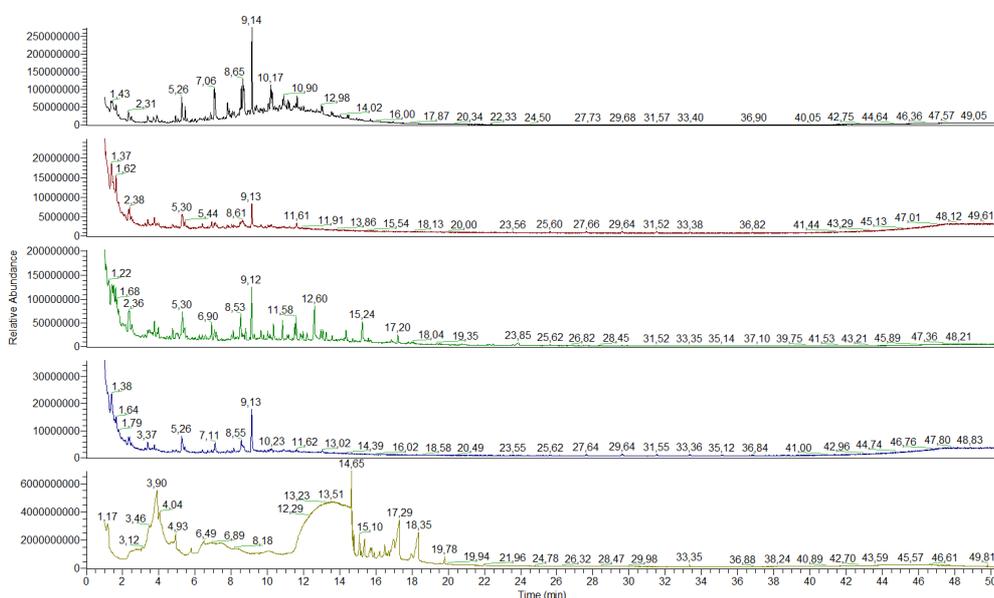


Abbildung 4.22: Pyrogramme der archäologischen Proben 001 bis 005, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe 001, Probe 002, Probe 003, Probe 004, Probe 005

4.3.2 Objektnummer V29 (F4) - Fundnummer 1035, 1208, 1049, 826 - Probe 009 bis 014

Probe 009 und 012 wurden von der Außenseite der Keramik mit der Fundnummer 1035 entnommen. Die Pyrogramme von Probe 009 wurden in blauer Farbe in Abbildung 4.23 und von Probe 012 in roter Farbe in Abbildung 4.24 dargestellt. Die erste Pyrolyse wurde mit einer zu großen

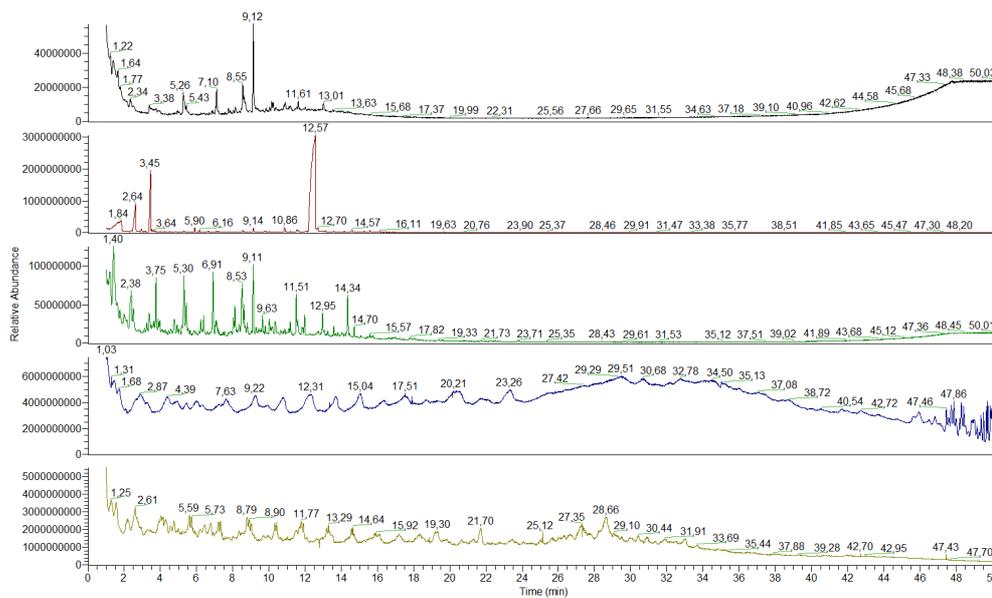


Abbildung 4.23: Pyrogramme der archäologischen Proben oo6 bis o10, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe oo6, Probe oo7, Probe oo8, Probe oo9, Probe o10

Einwaage an Probenmaterial durchgeführt, was zu einer sehr schlechten Auftrennung und einer stark erhöhten Grundlinie führte. Die Einwaage wurde daher für Probe o12 von 2,6 mg auf 0,3 mg gesenkt, wie in Tabelle 4.16 angegeben wurde. Das Pyrogramm von Probe o12 zeigt vom Beginn der Messung bis zu einer Retentionszeit von 22 min mehrere Peaks. Zudem sind im Bereich der Triterpene mehrere Peaks vorhanden und es könnte sich daher bei der Probe um einen Teer oder ein Pech handeln.

Der Keramik mit der Fundnummer 1208 wurden ebenfalls zwei Proben entnommen und mit den Nummern o10 und o11 bezeichnet. Das Pyrogramm der Probe o10 wurde in Abbildung 4.23 unten dargestellt. Auch hier war die Einwaage von 2,3 mg zu groß und der Detektor und der Gaschromatograph wurden überlastet, wodurch es zu keiner Auftrennung kommen konnte. Für Probe o11 wurde die Probenmenge auf 0,5 mg gesenkt und das Pyrogramm dieser Probe wurde in Abbildung 4.24 oben dargestellt. Im Bereich der Di- und Triterpene sind einige Peaks vorhanden. Daher liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem organischen Material um einen Teer oder ein Pech handelt.

Die Probe o13 wurde an der Außenseite der Keramik mit der Fundnummer 1049 entnommen. Das Pyrogramm wurde in grüner Farbe in Abbildung 4.24 dargestellt. Trotz einer erhöhten Einwaage von 1,1 mg konnten kaum Peaks beobachtet werden. Eine leichte Erhöhung der Grundlinie ist 27,6 min zu beobachten. Es könnte sich bei der Probe um ein anorganisches Material handeln.

4.3 Archäologische Proben

In blauer Farbe in Abbildung 4.24 wurde das Pyrogramm der Probe 014, entnommen vom Keramikfragment mit der Fundnummer 826, dargestellt. Das Pyrogramm zeigt eine große Ähnlichkeit mit den Pyrogrammen der Referenzproben. Im Bereich der Triterpene, RT von 24 min bis 38 min, sind eine große Anzahl an Peaks zu beobachten dessen Identität mit der NIST-Datenbank bestätigt werden konnte. Es wird sich daher mit großer Wahrscheinlichkeit bei dieser Probe Pech oder Teer vermutet.

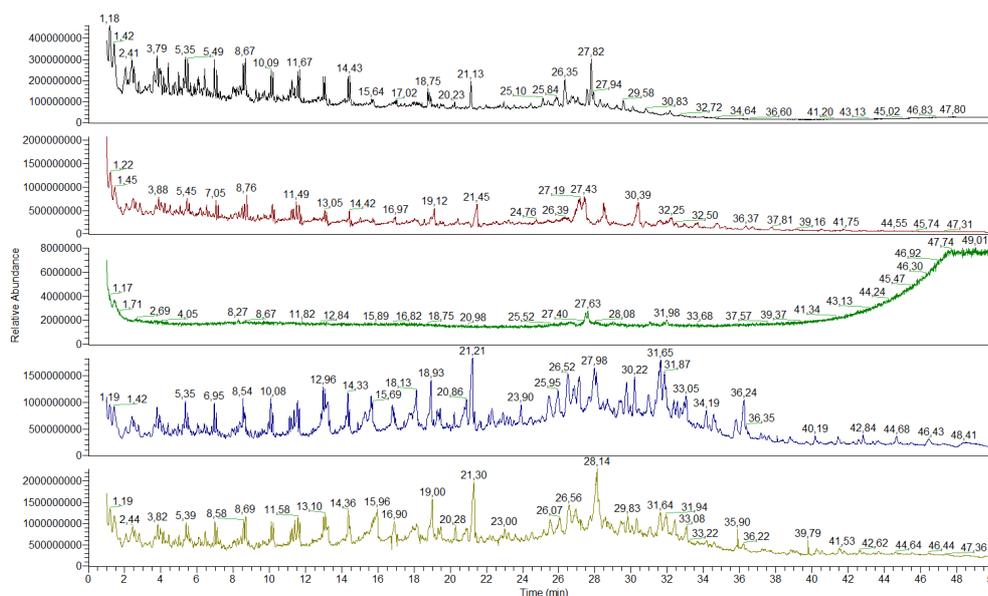


Abbildung 4.24: Pyrogramme der archäologischen Proben 011 bis 015, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe 011, Probe 012, Probe 013, Probe 014, Probe 015

4.3.3 Objektnummer 890 - Fundnummer 21419 - Probe 015

Probe 015 wurde an der Außenseite der Keramik mit der Fundnummer 21419 entnommen. Das Pyrogramm der Probe, unten in Abbildung 4.24, zeigt einen ähnlichen Fingerprint wie die Referenzproben und Probe 014. Im Bereich der Di- und Triterpene sind viele Peaks vorhanden. Auch der Bereich der langkettigen Alkane, Fettsäuren, etc., von RT 5 min bis 15 min, zeigt ein sehr ähnliches Muster wie das der Referenzproben. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass es sich bei dieser Probe ebenfalls um einen Teer oder ein Pech handelt.

4.3.4 Objektnummer 834 (1988/L7) - Fundnummer 21395 - Probe 016 und 017

Probe 016 wurde von der Innenseite und Probe 017 von der Außenseite des archäologischen Keramikfragmentes mit der Fundnummer 21395 entnommen. Die Pyrogramme sind beide in Abbildung 4.25, Probe 016 in schwarzer und Probe 017 in roter Farbe, dargestellt. Beide Pyrogramme zeigen ein sehr ähnliches Peakmuster. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass sich der selbe organische Rückstand sowohl an der Außenseite, wie auch an der Innenseite befindet. Im Bereich der Triterpene und der Diterpene sind eine Vielzahl an Peaks zu beobachten, welche auch mit der NIST-Datenbank als solche bestätigt werden konnten. Es könnte sich daher um einen Teer oder Pech handeln.

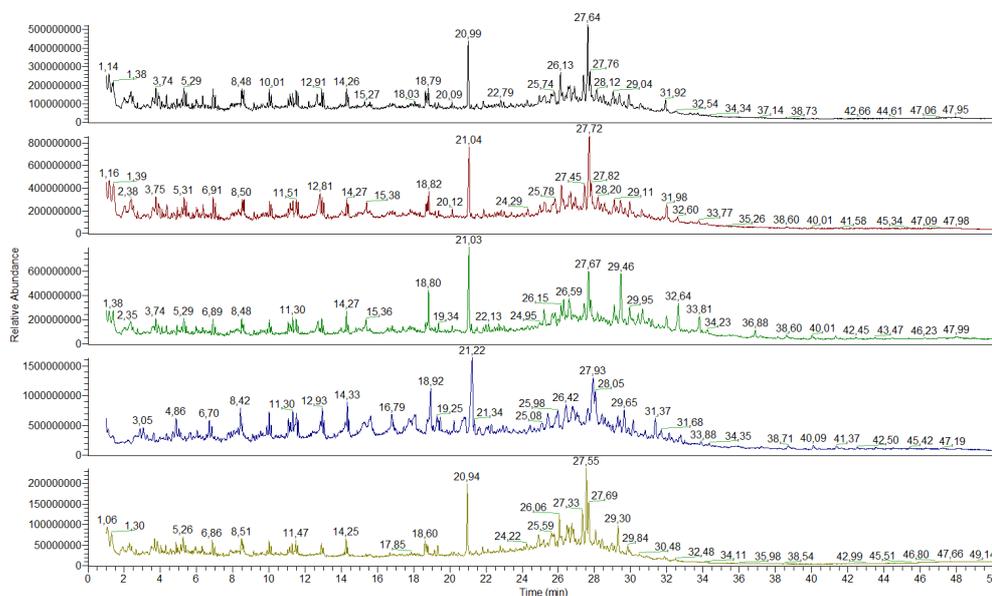


Abbildung 4.25: Pyrogramme der archäologischen Proben 016 bis 020, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe 016, Probe 017, Probe 018, Probe 019, Probe 020

4.3.5 Objektnummer V52 (F1/F2) - Fundnummer 1158 und 944 - Probe 018 bis 022

Die Proben 018 bis 021 wurden von der Außenseite des Keramikfragments mit der Fundnummer 1158 entnommen und Probe 022 von der Außenseite des Keramikfragments mit der Fundnummer 944 entnommen. Die Pyrogramme der Proben 018 bis 020 wurden in Abbildung 4.25 und Probe 021 bis 022 wurden in Abbildung 4.26 dargestellt. Alle fünf Pyrogramme zeigen ein sehr ähnliches Peakmuster. Einzelne Peaks zeigen leicht unterschiedliche Intensitäten relativ zueinander. Im Bereich der Triterpene sind mehrere Peaks zu beobachten, welche durch einen Abgleich

4.3 Archäologische Proben

mit der NIST-Datenbank als solche bestätigt werden konnten. Es ist daher anzunehmen, dass es sich bei den Proben o18 bis o22 um Teere oder Peche handelt. Des Weiteren liegt die Vermutung nahe, dass es sich um ein und dasselbe organische Material handelt, welches nicht vollständig homogenisiert aufgetragen oder unterschiedlich stark mit der Zeit abgebaut wurde.

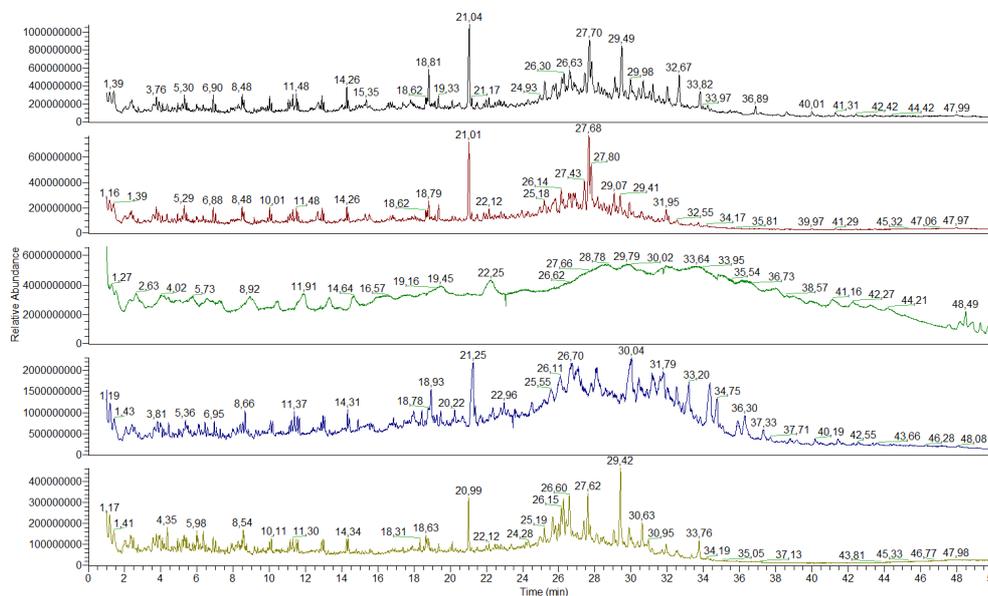


Abbildung 4.26: Pyrogramme der archäologischen Proben o21 bis o25, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe o21, Probe o22, Probe o23, Probe o24, Probe o25

4.3.6 Objektnummer 1134 - Fundnummer 97 - Probe o23 bis o27

Von Keramikfragmenten mit der Fundnummer 97 wurden die Proben o23 bis o26 von der Außenseite und Probe o27 von der Innenseite entnommen. Die Pyrogramme der Proben o23 bis o25 wurden in Abbildung 4.26, die unteren drei Graphen, und die Proben o26 bis o27 wurden in Abbildung 4.27, die oberen zwei Graphen, dargestellt. Die Einwaagen der Proben o23 und 24 waren zu groß, was zu einer schlechten Auftrennung führte. Die Probe o25, o26 und o27 zeigen ein zum Teil ähnliches Peakmuster. Im Bereich von 25 min bis 34 min wurden, mit Hilfe der NIST-Datenbank, Triterpene identifiziert. Es könnte sich daher bei diesen Proben um Teere oder Peche handeln. Die Pyrogramme der Probe o26 und o27 sind fast vollständig identisch, und sie lassen daher die Schlussfolgerung zu, dass es sich auf der Außen- und Innenseite mit ziemlicher großer Wahrscheinlichkeit um den gleichen organischen Rückstand handelt.

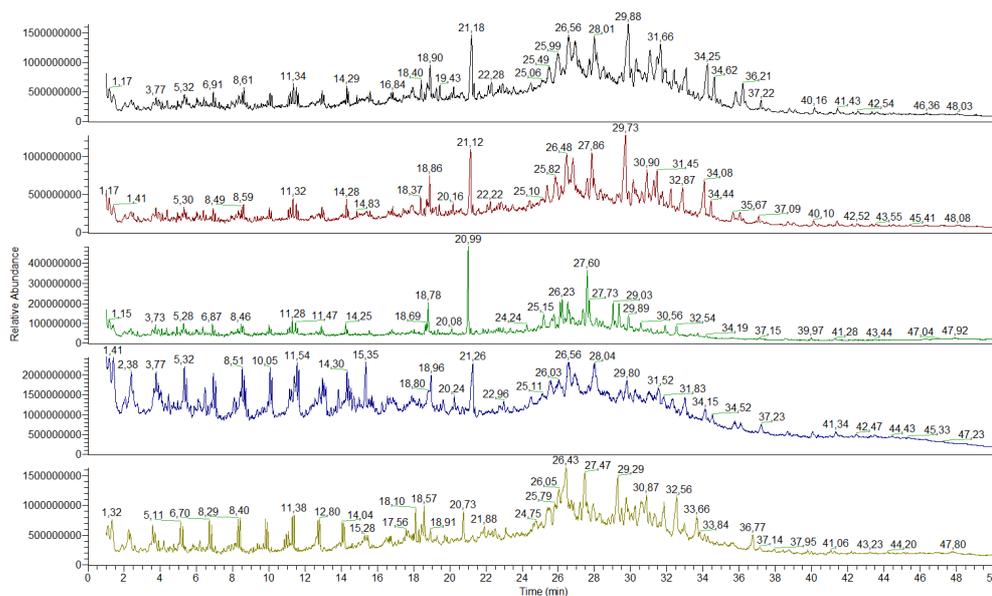


Abbildung 4.27: Pyrogramme der archäologischen Proben o26 bis o30, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe o26, Probe o27, Probe o28, Probe o29, Probe o30

4.3.7 Objektnummer 787 - Fundnummer 21232 und 20981 - Probe o28, o29, o32, o33

Die Probe o28 wurde von der Innenseite und die Proben o29 und o32 wurden von der Bruchstelle des Keramikfragmentes mit der Fundnummer 21232 entnommen. Die Einwaage der Probe o29 war zu hoch und die Pyrolyseprodukte konnten dadurch vom Gaschromatographen nicht aufgetrennt werden, wie aus dem blauen Graphen in Abbildung 4.27 hervor geht. Probe o28, grüner Graph in Abbildung 4.27, zeigt mehrere Peaks im Bereich der Triterpene, welche mit Hilfe der NIST-Datenbank als Triterpene identifiziert werden konnten. Weitere Triterpene konnten in Probe o32, rote Kurve in Abbildung 4.28, bestätigt werden. Sowohl an der Bruchstelle als auch auf der Außenseite sind daher mit hoher Wahrscheinlichkeit organische Rückstände von Teeren oder Pechen.

Von der Keramik mit der Fundnummer 20981 wurde an der Außenseite die Probe o33 entnommen. Das Pyrogramm dieser Probe wurde in Abbildung 4.28 in grüner Farbe dargestellt. Das Peakmuster dieser Probe weist eine große Ähnlichkeit mit anderen archäologischen Proben auf, wie z.B. Probe o26 oder o27. Im Bereich der Triterpene sind mehrere Peaks zu beobachten, deren Identität als solche Terpene mit Hilfe der NIST-Datenbank bestätigt werden konnte. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass es sich bei dieser Probe um einen Teer oder ein Pech handelt.

4.3 Archäologische Proben

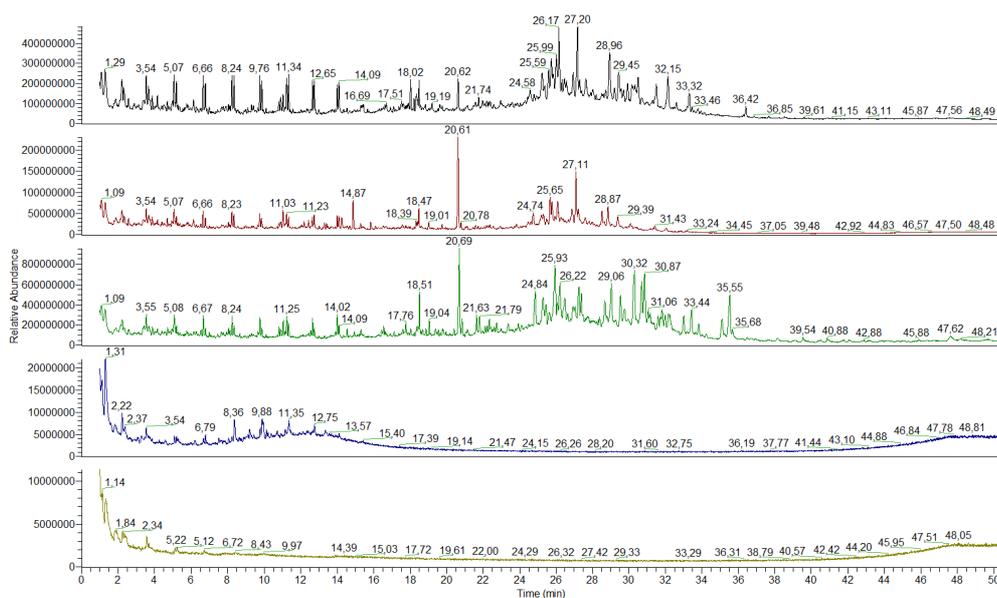


Abbildung 4.28: Pyrogramme der archäologischen Proben o31 bis o35, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe o31, Probe o32, Probe o33, Probe o34, Probe o35

4.3.8 Objektnummer 1138/1212 - Fundnummer 7555 (Pechknollen) - Probe o30 und o31

Die Proben o30 und o31 wurden vom Pechknollen, Fundnummer 7555, entnommen. Das Pyrogramm der Probe o30 wurde unten in Abbildung 4.27 und jenes der Probe o31 wurde oben in Abbildung 4.28 dargestellt. Wie aus dem Pyrogramm der Probe o30 hervorgeht, war die Auftrennung im Bereich der Triterpene sehr schlecht, was auf eine zu hohe Einwaage schließen lässt. Für die Pyrolyse der Probe o31 wurde die Einwaage verringert. Das Pyrogramm dieser Probe zeigt, dass sich mehrere Peaks im Bereich der Triterpene befinden. Das Pyrogramm zeigt eine Ähnlichkeit mit anderen Proben, wie z.B. Probe o27. Es wird sich daher bei dieser Probe mit einer hohen Wahrscheinlichkeit um einen Teer oder ein Pech handeln.

4.3.9 Objektnummer 1154 - Fundnummer 159 - Probe o36

Die schwarze Kurve in Abbildung 4.29 zeigt das Pyrogramm der Probe o36, welche von der Innenseite des Keramikfragmentes mit der Fundnummer 159 entnommen wurde. Das Peakmuster zeigt eine große Ähnlichkeit zu anderen archäologischen Proben, wie z.B. Probe o32. Es liegt bei dieser Probe auch wieder die Vermutung sehr nahe, dass es sich um einen Teer oder ein Pech handelt.

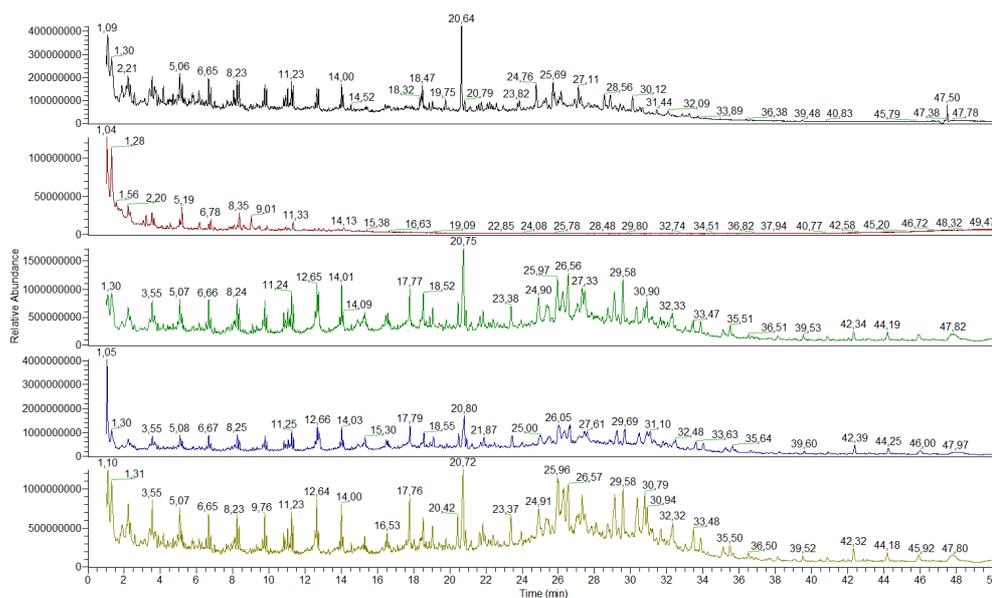


Abbildung 4.29: Pyrogramme der archäologischen Proben 036 bis 040, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe 036, Probe 037, Probe 038, Probe 039, Probe 040

4.3.10 Objektnummer V524 - Fundnummer 5358, 5343, 5329 - Probe 039 bis 042

Von dem Keramikfragment mit der Fundnummer 5358 wurde die Probe 039 von der Außenseite entnommen und das Pyrogramm wurde in blauer Farbe in Abbildung 4.29 dargestellt. Durch die große Intensität des vorderen Peaks kam es zu einer starken Verzerrung in der Darstellung des Graphen. Beim Zoom in die Graphik zeigt sich, dass das Peakmuster der Probe eine starke Ähnlichkeit mit dem Fingerprint von anderen archäologischen Proben aufweist. Peaks konnten mit Hilfe der NIST-Datenbank im Bereich der Triterpene als solche identifiziert werden. Mit einer hohen Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei der Probe um einen Teer oder ein Pech.

Probe 040 wurde von der Außenseite und Probe 041 von der Innenseite der Keramikprobe, Fundnummer 5343, entnommen. Unten in Abbildung 4.29 wurde das Pyrogramm der Probe 040 und oben in Abbildung 4.30 wurde das Pyrogramm der Probe 041 abgebildet. Beide Pyrogramme weisen eine große Ähnlichkeit auf. Mehrere Peaks konnten im Bereich der Triterpene als solche mit Hilfe der NIST-Datenbank identifiziert werden. Es kann daher die Vermutung aufgestellt werden, dass es sich bei den Rückständen auf der Innen- und Außenseite um das gleiche, oder ein sehr ähnliches, Teer oder Pech handelt.

Von der Außenseite des Keramikfragmentes mit der Fundnummer 5329 wurde Probe 042 entnommen. Das Pyrogramm, rote Kurve in Abbildung 4.30, zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit

4.3 Archäologische Proben

den Pyrogrammen der Proben 041 und 040. Es kann daher angenommen werden, dass es sich um die gleichen oder um sehr ähnliche Teerrückstände handelt.

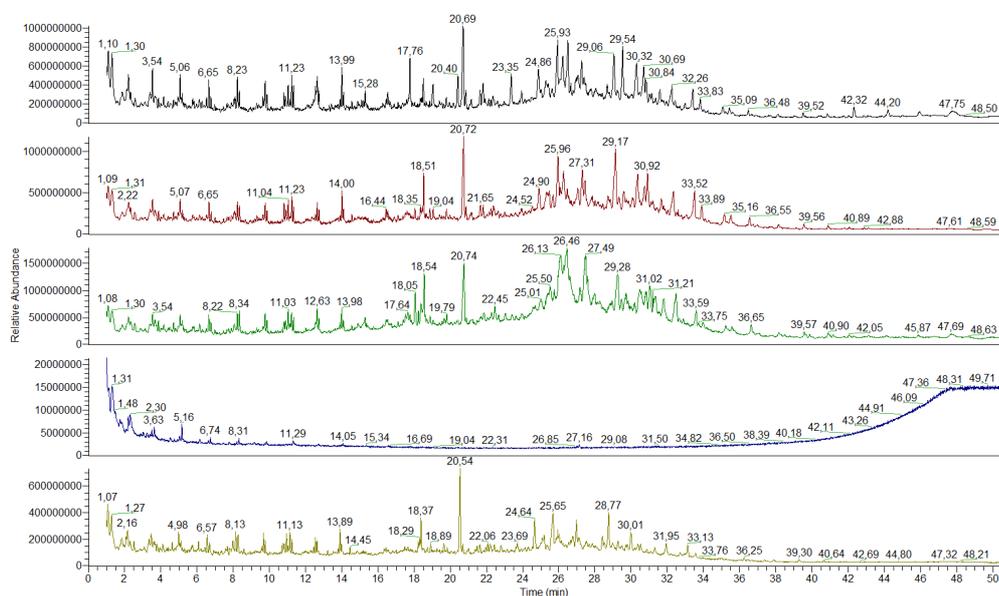


Abbildung 4.30: Pyrogramme der archäologischen Proben 041 bis 045, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe 041, Probe 042, Probe 043, Probe 044, Probe 045

4.3.11 Objektnummer V879 - Fundnummer 21504 - Probe 043

Ein Rückstand vom Keramikfragment mit der Fundnummer 21504 wurde mit Hilfe der Pyrolyse-GC/MS untersucht und mit der Probennummer 043 bezeichnet. Das Pyrogramm dieser Probe wurde in Abbildung 4.30 in grüner Farbe dargestellt. Das Peakmuster weist als Triterpene identifizierte Peaks im Bereich von 25 min bis 34 min auf. Bei dem Rückstand wird es sich daher mit hoher Wahrscheinlichkeit um einen Teer oder ein Pech handeln.

4.3.12 Objektnummer 616 - Fundnummer 8677 - Probe 044

An der Innenseite des Keramikfragmentes mit der Fundnummer 8677 wurde die Probe 044 entnommen und das Pyrogramm wurde in Abbildung 4.30 in blauer Farbe abgebildet. Es sind kaum Peaks in der Graphik zu sehen, womit das Vorhandensein von Teeren oder Pechen ausgeschlossen werden kann.

4.3.13 Objektnummer V1133 - Fundnummer 130 und 164 - Probe 045 bis 047

Die Probe 045 wurde an der Innenseite des Keramikfragmentes mit der Fundnummer 130 entnommen. Das Pyrogramm, Abbildung 4.30 unten, zeigt ein für Teere und Pech typisches Peakmuster.

Die Pyrogramme der Probe 046, entnommen an der Innenseite des Fragmentes mit der Fundnummer 164, und der Probe 047, entnommen an der Außenseite des Fragmentes mit der Fundnummer 164, wurden in Abbildung 4.31 dargestellt. Die Pyrogramme weisen eine sehr hohe Übereinstimmung auf und zeigen eine große Ähnlichkeit zu den Fingerprints der Referenzproben. Die Wahrscheinlichkeit, dass es sich bei den Rückständen um einen Teer oder ein Pech handelt ist daher sehr groß.

4.3.14 Objektnummer WW SPEI 1969 - Fundnummer 55 - Probe 037

Vom Keramikfragment mit der Fundnummer 55 wurde an der Innenseite die Probe 037 entnommen. Das Pyrogramm wurde in roter Farbe in Abbildung 4.29 dargestellt. Es können kaum Peaks in der Graphik beobachtet werden.

4.3.15 Objektnummer o.F. - Fundnummer 99, 107, 4840 - Probe 034, 035, 048, 049

Vom Keramikfragment mit der Fundnummer 99 wurde die Probe 034 an der Innenseite entnommen. Das Pyrogramm, blaue Kurve in Abbildung 4.28, zeigt nur wenige Peaks bis zu einer Retentionszeit bis 14 min. Das Vorhandensein von Teeren oder Pechen kann daher ausgeschlossen werden.

Das Pyrogramm der Probe 035, welche von der Keramik mit der Fundnummer 107 an der Innenseite entnommen wurde, ist in Abbildung 4.28 unten abgebildet. Auch hier sind kaum Peaks zu beobachten. Auch in dieser Probe deutet das Pyrogramm darauf hin, dass es sich nicht um einen Teer oder Pech handelt.

Vom Fragment mit der Fundnummer 4840 wurde an der Außenseite, Probe 048, und von der Bruchstelle, Probe 049, ein Teil des Rückstandes entnommen und pyrolysiert. Die Pyrogramme der Proben sind in Abbildung 4.31 unten dargestellt. Beide Kurven besitzen eine hohe Übereinstimmung und weisen ein ähnliches Peakmuster wie die Referenzproben auf. Es handelt sich also mit einer großen Wahrscheinlichkeit bei beiden Proben um das gleiche, oder um ein sehr ähnliches Pech.

4.3.16 Fundnummer unleserlich - Probe 038

Die Fundnummer der Keramik, Abbildung 4.32, ist unleserlich. Von der Außenseite des Fragmentes wurde ein Teil des Rückstandes pyrolysiert und die Probennummer 038 zugeteilt. Das Pyro-

4.4 Ergebnisse der PCA

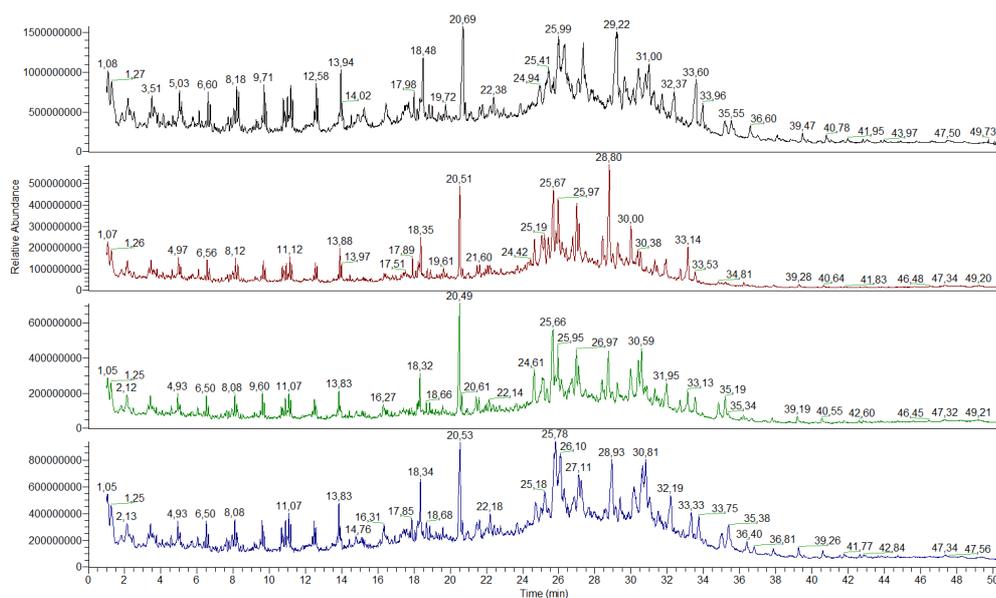


Abbildung 4.31: Pyrogramme der archäologischen Proben 046 bis 049, GC-Methode 4, Pyr. Temp. 600 °C, ohne RT-Korrektur; von oben nach unten: Probe 046, Probe 047, Probe 048, Probe 049

gramm, grüne Kurve in Abbildung 4.29, zeigt ein ähnliches Peakmuster wie die Referenzproben. Daher handelt es sich mit einer großen Wahrscheinlichkeit um einen Teer oder ein Pech.

4.4 Ergebnisse der PCA

Die Ergebnisse der PCA wurden in Abbildung 5.1 dargestellt. Es wurde die 1. Hauptkomponente gegen die 2. Hauptkomponente aufgetragen. Zur besseren Übersicht wurde der Bereich mit den archäologischen Proben detailliert in Abbildung 5.2 dargestellt. Die zu den Proben mit Hilfe der PCA zugeordneten Teertypen wurden in Tabelle 4.17 zusammengefasst.

Tabelle 4.17: Ergebnisse der Pyrolyse-GC/MS Untersuchungen und Auswertung mit PCA - Teer:
J... Ja; N...Nein; ?...Ergebnis nicht eindeutig

-	Fundnr.	Objektnr.	Teer	Analysenergebnis
001	I3354	Vo841	N	eventuell andere organische Substanz, wie z.B. Nahrungsmittel
002	I3354	Vo841	N	eventuell andere organische Substanz, wie z.B. Nahrungsmittel
				Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.17 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

-	Fundnr.	Objektnr.	Teer	Analysenergebnis
003	13354	Vo841	N	eventuell andere organische Substanz, wie z.B. Nahrungsmittel
004	13354	Vo841	N	eventuell andere organische Substanz, anorganische Substanz, oder vollständig verbrannte organische Substanz
005	13354	Vo841	N	moderner Klebstoff
006	13354	Vo841	N	eventuell andere organische Substanz, anorganische Substanz, oder vollständig verbrannte organische Substanz
007	13354	Vo841	N	moderner Klebstoff
008	13354	Vo841	N	eventuell andere organische Substanz, wie z.B. Nahrungsmittel
009	1035	V29 (F4)	?	zu große Probenmenge
010	1208	V29 (F4)	?	zu große Probenmenge
011	1208	V29 (F4)	J	Rotbuchenteer
012	1035	V29 (F4)	J	Rotbuchenteer
013	1049	V29 (F4)	N	eventuell anorganische Substanz, oder vollständig verbrannte organische Substanz
014	826	V29 (F4)	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
015	21419	890	J	Birkenteer, Birke-Mischteer oder Rotbuchenteer
016	21395	834 (1988/L7)	J	Birkenteer, Birke-Mischteer oder Rotbuchenteer
017	21395	834 (1988/L7)	J	Birkenteer, Birke-Mischteer oder Rotbuchenteer
018	1158 (Fragment 1)	V52 (F1/F2)	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
019	1158 (Fragment 2)	V52 (F1/F2)	J	Birkenteer, Birke-Mischteer oder Rotbuchenteer
020	1158 (Fragment 2)	V52 (F1/F2)	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
021	1158 (Fragment 3)	V52 (F1/F2)	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
Fortsetzung auf der nächsten Seite				

Tabelle 4.17 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

-	Fundnr.	Objektnr.	Teer	Analysenergebnis
022	944	V52 (F1/F2)	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
023	97 (Fragment 1)	1134	?	zu große Probenmenge
024	97 (Fragment 1)	1134	?	zu große Probenmenge
025	97 (Fragment 1)	1134	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
026	97 (Fragment 2)	1134	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
027	97 (Fragment 2)	1134	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
028	ST 21232	787	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
029	ST 21232	787	J	Birkenteer, Birke-Mischteer oder Rotbuchenteer
030	Pechknollen (7555)	1138/1212	?	zu große Probenmenge
031	Pechknollen (7555)	1138/1212	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
032	ST 21232	787	J	Birkenteer, Birke-Mischteer oder Rotbuchenteer
033	ST 20981	787	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
034	ST 99	o.F.	N	eventuell andere organische Sub- stanz, anorganische Substanz, oder vollständig verbrannte organische Substanz
035	ST 107	o.F.	N	eventuell andere organische Sub- stanz, anorganische Substanz, oder vollständig verbrannte organische Substanz
036	ST 159	1154	J	Birkenteer, Birke-Mischteer oder Rotbuchenteer
037	ST 55	WW SPEI 1969	N	eventuell andere organische Sub- stanz, anorganische Substanz, oder vollständig verbrannte organische Substanz
038	ST 91?	?	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
039	ST 5358	V524	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
040	ST 5343	V524	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
041	ST 5343	V524	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
042	ST 5329	V524	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
				Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.17 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

-	Fundnr.	Objektnr.	Teer	Analysenergebnis
043	ST 21504	879	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
044	ST 8677	616	N	eventuell anorganische Substanz, oder vollständig verbrannte organische Substanz
045	ST 130	V1133	J	Birkenteer, Birke-Mischteer oder Rotbuchenteer
046	ST 164	V1133	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
047	ST 164	V1133	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
048	ST 4840	o.F.	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer
049	ST 4840	o.F.	J	Birkenteer oder Birke-Mischteer

4.4 Ergebnisse der PCA



Abbildung 4.32: Archäologische Probe mit unleserlicher Fundnummer, Außenseite, Probe 038

5 Diskussion

5.1 Optimierung der Analysenmethode

Die Double-Shot-Methode (DS) wurde als Pyrolysemethode verworfen, da die Peaks der DS-Pyrolyse nahezu verschwindend gering waren und daher eine Identifizierung der Substanzen durch das Hintergrundrauschen nahezu unmöglich war. Zudem waren die Peaks der DS-Thermischen Desorption stark verbreitert. Daher wurde die Single-Shot-Methode für die weiteren Untersuchungen verwendet.

Das GC-Programm 4 konnte als optimales Trennprogramm ermittelt werden. Ausgehend von Methode 1 konnte durch die Änderung auf den Splittless-Mode und Senkung der Aufheizrate auf 4 °C/min, im Bereich der Triterpene, konnte eine sehr gute Auftrennung erreicht werden.

Eine Pyrolysetemperatur von 600 °C stellte sich für die Untersuchungen als optimal heraus, da es bei dieser Temperatur, im Gegensatz zu schwächeren Pyrolysebedingungen, zu keinen Peakverbreiterungen kommt.

5.2 Vorversuche

Auf die Untersuchung der Referenzteerfraktionen konnte verzichtet werden, weil sämtliche Informationen der Fraktionen im ursprünglichen Referenzteer enthalten sind. Das genaue Herstellungsverfahren der Peche auf den historischen Proben ist unbekannt, weshalb es von größter Bedeutung ist, dass in den Pyrogrammen der Referenzproben möglichst viel Information enthalten ist. Durch Verwendung einer der Fraktionen könnte zwar die Messdauer verkürzt werden, da nur ein Teil der Substanzen in jeder enthalten ist und somit die Aufheizrate des GC-Ofens in manchen Bereichen des Pyrogrammes erhöht werden könnte. Jedoch wäre es möglich, dass solche Fraktionen enthalten, was eine Unterscheidung der Pechsorten erschweren könnte. Andererseits würde eine Messung aller Fraktionen die Analysenzeit unnötig verlängern. Daher ist es eine große zeitliche Ersparnis, nur die Referenzteere zu untersuchen.

Ein Vergleich der Pyrogramme des Betulins, der Mischung Birkenteer mit Betulin und des Birkenteers zeigte, dass die Matrix einen sehr großen Einfluss auf die Bildung der Pyrolyseprodukte hat. Die alleinige Heranziehung von matrixfreien Reinsubstanzen ist daher nur bedingt zur Identifizierung der Peche verwendbar.

5.3 Pyrolysierten Referenzteere

5.3.1 Einfluss der Herstellungsmethode auf den Fingerprint von Teeren

Die Referenzproben Birkenteer B und Birkenteer Bi sowie Hainbuche Hb und Hainbuche Hc wurden auf zwei verschiedene Arten erzeugt, wie in Kapitel 3.1 angegeben ist. Beim Vergleich der Pyrogramme des Birkenteers B, Abbildung 4.6, mit dem Pyrogramm des Birkenteers Bi, Abbildung 4.7, zeigt sich ein nahezu gleiches qualitatives Peakmuster. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Birkenteeren liegt in den Intensitäten der Signale.

Ganz analoge Ergebnisse zeigt der Vergleich der Referenzproben Hainbuche Hb, Abbildung 4.9, und Hainbuche Hc, Abbildung 4.10. Es lässt sich trotzdem durch diese Analysen zeigen, dass unterschiedliche Herstellungsmethode wahrscheinlich nur einen geringen Einfluss auf das Peakmuster der Referenzproben haben, was mangels an Kenntnisse über die Produktionsarten von Pechen, die auf den historischen Proben zu finden sind, deren Nachweis wesentlich erleichtert.

5.3.2 Fingerprints von Laubbaumpechen

Die Birkenteere B und Bi haben ein sehr ähnliches Peakmuster. In den Pyrogrammen können eine große Anzahl an Peaks als Triterpene identifiziert werden, die auch im Vergleich zu allen anderen Substanzen die größte Signalstärke aufweisen.

Ein gegenüber den anderen Teeren sehr unterschiedliches Peakmuster zeigt der Rotbucheenteer. Insgesamt können bei ihm nur sehr wenige Peaksignale, auch im Bereich der Triterpene, beobachtet werden. Dieses Teer enthält Phenol-Derivate, langkettigen Alkane und Terpene.

Die Pyrogramme der Hainbuchen-, Erlen- und Eichteere zeigen ein sehr ähnliches Aussehen. In diesen Proben wurden vor allem langkettige Alkane und Alkohole gefunden, hingegen kaum Triterpene.

Die Haselteere enthalten mehr Triterpene als die Eiche-, Hainbuchen- oder Erlenteere. Jedoch kommen auch im Haselteer überwiegend langkettige Alkane und Alkohole vor.

Der Salweidenteer zeigt innerhalb der Laubbaumteere ein auffallendes Substanzenmuster. Nur ein einziges Triterpen konnte identifiziert werden, ansonsten waren nur langkettige Alkane und Alkohole mit sehr hoher Signalintensität anwesend. Wie aus den Pyrogrammen zu vermuten ist, wird eine Unterscheidung zwischen Birken-, Rotbuchen-, Salweiden- und den restlichen Laubbaumteeren (Erle, Hainbuche, Eiche) möglich sein. Die Unterscheidung zwischen Hasel-, und Eichen-, Hainbuchen- und Erlenteer wird sich aufgrund ihrer Ähnlichkeit im Peakmuster kaum treffen lassen. Diese Vermutung ließ sich durch die Verarbeitung des Datenmaterials mittels der Hauptkomponentenanalyse bestätigen (siehe Kapitel 5.4). Hierbei bildeten Birke, Rotbuche, Salweide und die anderen Laubbäume jeweils eigene Cluster.

5.3.3 Fingerprints von Koniferenpechen

Die ausgewählten Koniferenteere zeigen alle sehr ähnliche Peakmuster und die Bereiche der Diterpene und Triterpene überschneiden sich bei allen Referenzproben fast vollständig. Die Peaks mit den größten Intensitäten zeigen sich im Bereich der Terpene. Eine Unterscheidung zwischen den einzelnen Koniferenarten, aus denen die Peche hergestellt wurden, ist daher vermutlich nicht möglich. Dies zeigte sich auch mit der PCA, die für die Koniferenpeche einen eigenen Cluster ergab.

5.3.4 Vergleich der Fingerprints von Laubbäumen mit Koniferen

Wie bereits im vorherigen Abschnitt diskutiert wurde, wurden in den Pyrogrammen der Laubbäume kaum Diterpene identifiziert, dafür aber Triterpene. Innerhalb der Koniferenpeche wurde der überwiegende Anteil der Peaks als Diterpene identifiziert. Auch die Intensitäten der Diterpen-Peaks waren größer als jene der Triterpene. Die Abschnitte mit Triterpenen sind bei den Laubbaum- und Koniferenpechen ident, jedoch sind in den Koniferenpechen davon geringere Mengen zu finden. Des Weiteren fehlten die Diterpene bei den Teeren, welche aus Hölzern von Laubbäumen hergestellt wurden. vollständig. Eine Unterscheidung der beiden Gruppen, Laub- und Koniferenpeche, mit Hilfe der Pyrolyse-GC/MS scheint daher durchaus gegeben zu sein.

5.3.5 Birkenteer-Mischproben

Mit Hilfe der Birkenteer-Mischproben konnte gezeigt werden, dass es bei Anwesenheit von Birkenteer nicht mehr möglich ist andere Teere zu identifizieren. Sämtliche Mischproben clusterten bei der PCA gemeinsam mit den Birkenteeren und konnten nicht genauer voneinander unterschieden werden.

5.4 Diskussion der PCA-Ergebnisse

In Abbildung 5.1 wurde die 1. Hauptkomponente gegen die 2. Hauptkomponente der PCA dargestellt. Wie man aus der Graphik ablesen kann, ergaben sich mehrere Cluster. Die Referenzproben verschiedener Laubbäume, dies sind der Erlenteer E, Haseltee H, Eichenteer Ei, Hainbuchenteer Hb und das Hainbuchenteer Hc, bilden einen eigenen Cluster im oberen Bereich der Abbildung. Links daneben gruppieren sich die Teere der Salweide, ein Mitglied der Familie Salicaceae. Die Mitglieder der Familie Pinaceae (Weißtanne, Blaufichte, Kiefer, Fichte, Schwarzföhre) bildeten links unten in der Abbildung einen eigenen Cluster. Die Teere, welche aus der Rinde der *Betula pendula* hergestellt wurden, oder mit Birkenteer gemischt wurden, befinden sich im großen Cluster rechts in der Darstellung. Der Cluster der Teere der Rotbuche (*Fagus sylvatica*) befindet sich in

5.4 Diskussion der PCA-Ergebnisse

der Mitte der Darstellung, links neben dem Birkenpech-Cluster. Wie sich mit der Abbildung zeigen lässt, kann man mit Hilfe der Pyrolyse-GC/MS zwischen den Pflanzenfamilien unterscheiden, deren Rinden für die Herstellung der Teere verwendet wurden. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass Pflanzen einer Familie ähnliche Tri- und Diterpene beinhalten. Nur im Falle der Birke und der Rotbuche kann der Genus der verwendeten Hölzer zur Herstellung bestimmt werden. Es könnte jedoch auch möglich sein, dass sich weitere Teere, hergestellt aus Bäumen der Familie Fagaceae oder Betulaceae, sowohl innerhalb des Bereichs der Birke, als auch im Bereich der Rotbuche befinden und somit die Unterscheidung dieser Baumarten verhindern. Innerhalb der Cluster der verschiedenen Referenzproben kommt es zum Teil zu großen Streuungen. Dies könnte unter anderem auch auf die Probenaufgabe zurückzuführen sein. Die Teermenge, die letztendlich bei der Übertragung von der Präparationsnadel auf dem Probenhalter hängen bleibt, kann von Probe zu Probe stark variieren. Diese Unterschiede bei der Probenaufgabe können sich mitunter stark auf die Intensitäten auswirken. Die Abbildung 5.3 zeigt den Loading-Plot, aus dem sich ablesen lässt, dass in der rechten Hälfte der Abbildung ausschließlich Triterpene liegen, und in der linken Hälfte die Diterpene.

Fast alle archäologischen Teerproben befinden sich links unten im Cluster der *Betula pendula* und nahe an der Grenze zum Bereich der Rotbuchenteere. Der Bereich mit den archäologischen Pechproben wurde in Abbildung 5.2 vergrößert dargestellt. Probe 011 und 012 können eindeutig den Rotbuchenteeren zugeordnet werden. Die Proben 015, 016, 017, 019, 032, 036 und 045 liegen außerhalb der Cluster für die Rotbuchen- und Birkenteere. Alle anderen untersuchten archäologischen Proben können den Birkenteeren zugeordnet werden. In Tabelle 4.17 wurden die Ergebnisse der PCA zusammengefasst. Eine große Anzahl an Proben konnten eindeutig den Teeren zugeordnet werden. Bei den Proben 001 bis 008, 013, 034, 035, 037 und 044 handelt es sich nicht um Teere oder Pech. In der Spalte Analysenergebnisse wurden nicht nur die mit der PCA bestimmten Pechsorten eingetragen, sondern auch Vermutungen über das Vorhandensein anderer Substanzen angestellt.

In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der Auswertung der Pyrogramme und der PCA zusammengefasst. Bei der Untersuchung von Objekt Nummer V0841 konnten keine Teere oder Pech identifiziert werden, jedoch handelt es sich bei einigen der untersuchten Rückständen in diesem Tontopf eindeutig um organisches Material. Ein Großteil der analysierten historischen Proben konnten als Birkenteer oder Birkenmischteer bestimmt werden. Pech auf den Keramikfragmente mit den Fundnummern 1035 und 1049 wurden als Rotbuchenteere identifiziert.

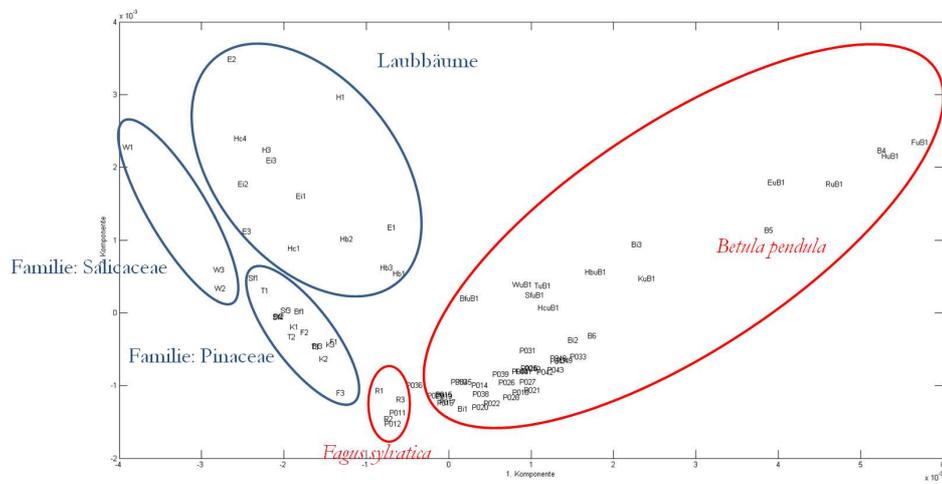


Abbildung 5.1: Ergebnis der PCA: 1.HK gegen 2.HK

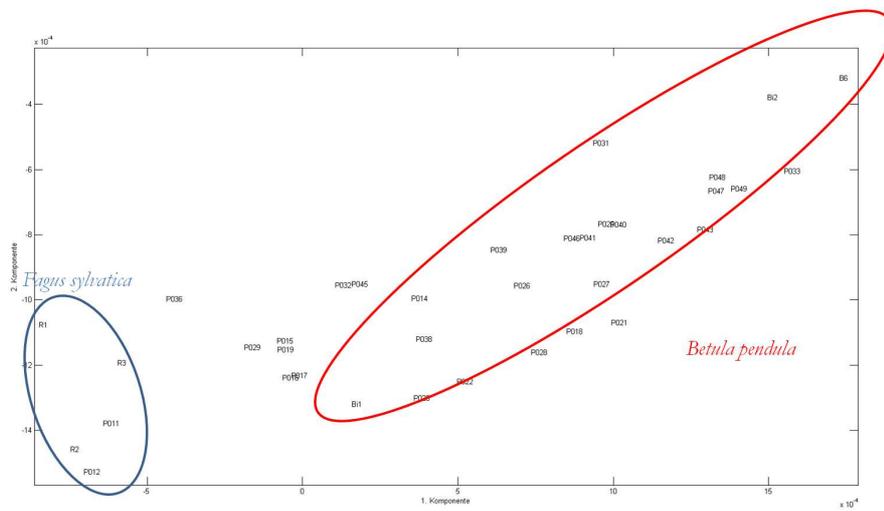


Abbildung 5.2: Ergebnis der PCA: 1.HK gegen 2.HK, Zoom in Probencluster

5.4 Diskussion der PCA-Ergebnisse

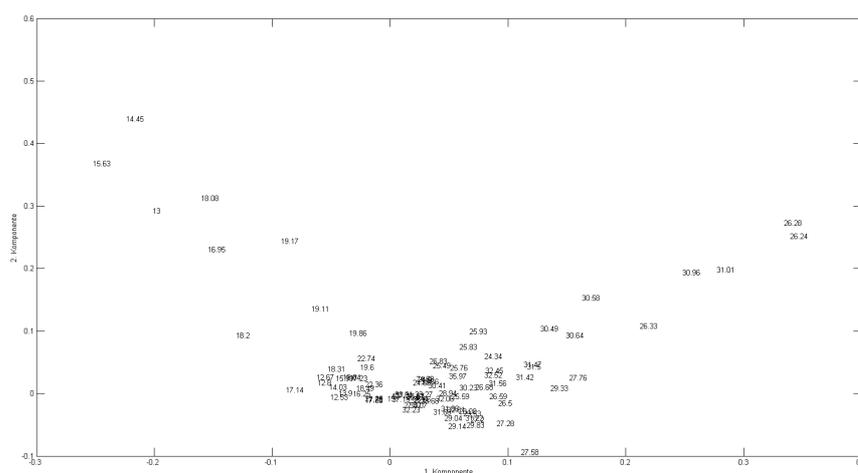


Abbildung 5.3: PCA - Loading-Plot der PVI

Tabelle 5.1: Liste der untersuchten Keramikfragmente mit den Ergebnissen der Analyse

Fundnr.	Objektnr.	Analysenergebnis
13354	V0841	12 h innen: eventuell andere organische Substanz, wie z.B. Nahrungsmittel 9 h innen: eventuell andere organische Substanz, wie z.B. Nahrungsmittel 9 h Rand: eventuell andere organische Substanz, anorganische Substanz, oder vollständig verbrannte organische Substanz 3 h Rand: moderner Klebstoff 10 h Spalt: eventuell andere organische Substanz, anorganische Substanz, oder vollständig verbrannte organische Substanz 1 h Rand: moderner Klebstoff 6 h Rand: eventuell andere organische Substanz, wie z.B. Nahrungsmittel
1208	V29 (F4)	Außenseite: Rotbuchenteer
1035	V29 (F4)	Außenseite: Rotbuchenteer

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 5.1 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Fundnr.	Objektnr.	Analysenergebnis
1049	V29 (F4)	Außenseite: eventuell anorganische Substanz, oder vollständig verbrannte organische Substanz
826	V29 (F4)	Außenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer
21419	890	Außenseite: Birkenteer, Birke-Mischteer oder Rotbuchenteer
21395	834 (1988/L7)	Außenseite: Birkenteer, Birke-Mischteer oder Rotbuchenteer Innenseite: Birkenteer, Birke-Mischteer oder Rotbuchenteer
1158 (Fragment 1)	V52 (F1/F2)	Außenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer
1158 (Fragment 2)	V52 (F1/F2)	Außenseite: Birkenteer, Birke-Mischteer oder Rotbuchenteer
1158 (Fragment 3)	V52 (F1/F2)	Außenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer
944	V52 (F1/F2)	Außenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer
97 (Fragment 1)	1134	Außenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer
97 (Fragment 2)	1134	Außenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer Innenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer
Pechknollen (7555)	1138/1212	Birkenteer oder Birke-Mischteer
ST 21232	787	Innenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer Bruchstelle: Birkenteer, Birke-Mischteer oder Rotbuchenteer
ST 20981	787	Außenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer
ST 159	1154	Innenseite: Birkenteer, Birke-Mischteer oder Rotbuchenteer
ST 5358	V524	Außenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer
ST 5343	V524	Außenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer Innenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer
ST 5329	V524	Außenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer
ST 21504	879	Innenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer
ST 8677	616	Innenseite: eventuell anorganische Substanz, oder vollständig verbrannte organische Substanz
Fortsetzung auf der nächsten Seite		

Tabelle 5.1 – Fortsetzung der vorhergehenden Seite

Fundnr.	Objektnr.	Analysenergebnis
ST 130	V1133	Innenseite: Birkenteer, Birke-Mischteer oder Rotbuchenteer
ST 164	V1133	Innenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer Außenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer
ST 55	WW SPEI 1969	Innenseite: eventuell andere organische Substanz, anorganische Substanz, oder vollständig verbrannte organische Substanz
ST 4840	o.F.	Außenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer Innenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer
ST 99	o.F.	Innenseite: eventuell andere organische Substanz, anorganische Substanz, oder vollständig verbrannte organische Substanz
ST 107	o.F.	Innenseite: eventuell andere organische Substanz, anorganische Substanz, oder vollständig verbrannte organische Substanz
unleserlich	?	Außenseite: Birkenteer oder Birke-Mischteer

6 Zusammenfassung

In Vorversuchen konnten die optimalen Pyrolyse-GC/MS Bedingungen für die geplanten Untersuchungen auf Peche und Teere experimentell bestimmt werden. Es konnte festgestellt werden, dass die Single-Shot-Pyrolyse bei einer Temperatur von 600 °C für die Analysen am geeignetsten war. Des Weiteren konnte das bisherige GC-Programm für eine bestmögliche Auftrennung der Peche verbessert werden.

Ein Vergleich der Pyrogramme der Referenzteerfraktionen und der Referenzteere zeigte, dass die alleinige Untersuchung der Referenzteere ausreichend ist, da alle Fraktionen in den Referenzteeren enthalten sind. Durch das optimierte GC-Trennprogramm konnte bei den Referenzteeren, trotz der großen Anzahl an unterschiedlichen Substanzen, eine gute Auftrennung erreicht werden. Insgesamt konnte mit dem Entwickelten Analysenprogramm die Analysenzeit stark reduziert werden.

Die Pyrolyse des Betulins, und mit Betulin versetzte Referenzteere zeigte, dass die Matrix einen sehr großen Einfluss auf die Bildung der unterschiedlichen Pyrolyseprodukte hat. Pyrolysierte Reinsubstanzen helfen daher nur wenig bei der Identifizierung von Laub- und Nadelholzteeren, da viele Peaks nur durch Reaktionen mit anderen in den Proben enthaltenen Substanzen bei den hohen Temperaturen entstehen.

Des Weiteren zeigte sich, dass die Herstellungsmethoden der Teere nur wenig Einfluss auf die Pyrogramme haben. Beim Vergleich der Proben B und Bi bzw. Hb und Hc zeigte sich qualitativ und quantitativ ein sehr ähnliches Substanzenmuster.

Es konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der Pyrolyse-GC/MS eindeutig zwischen den Gruppen der Koniferen- und Laubbaumteere unterschieden werden kann. Bei den Laubbäumen kann man mittels PCA noch eindeutig die Birkenteere, Rotbucheenteere und Salweidenteere unterscheiden. Die anderen Teere der Laubbäume wie Eichenteer, Haseltee, Hainbucheenteer und Schwarzerleenteer, waren mittels der Pyrolyse-GC/MS nicht weiter zu unterscheiden.

Durch den Vergleich der Peakmuster der archäologischen Proben mit den Referenzproben konnten die Rückstände ohne großen Aufwand in Teerrückstände und andere Rückstände eingeteilt werden. Weitere Sicherheiten lieferte der Abgleich der mit Hilfe der Massenspektrometrie identifizierten Peaks. Wenn bestimmte Triterpene oder Diterpene in den historischen Proben gefunden werden, wurde der Rückstand in der Probe als Teer oder Pech bezeichnet.

Durch die statistische Auswertung der Pyrogramme mittels PCA konnten die verschiedenen Referenzproben in mehrere Gruppen unterteilt werden. Des Weiteren zeigte sich, dass alle archäologischen Proben große Ähnlichkeiten aufwiesen. Sie wurden als Birkenteer oder Birken-Mischteer identifiziert, wie in Tabelle 5.1 zusammengefasst wurde. Die Rückstände auf den Keramikfragmenten mit der Fundnummer 1035 und 1208 wurden eindeutig als Rotbuchenteer identifiziert.

7 Ausblick

Eine weitere Verfeinerung der Zuordnung historischer Pechproben zu bestimmten Baumarten wäre mit der Vergrößerung der Bandbreite durch zusätzliche Referenzproben möglich. Daher sollten weitere Vertreter der Familie Salicaceae, Betulaceae, Fagaceae und Pinaceae aufgenommen werden. Dies könnte die Interpretation der Hauptkomponentenanalyse stark beeinflussen, wenn zum Beispiel neue Cluster nahe bei den Birkenteer-Cluster oder Rotbucheenteer-Cluster gebildet würden. Mit der Untersuchung von mehreren Spezies ein und des selben Genus ließe sich außerdem zeigen, ob vielleicht die Pyrolyse-GC/MS dazu geeignet ist zwischen sehr nahe miteinander verwandten Bäumen zu unterscheiden.

Auch die Aufnahme weiterer Markersubstanzen könnte die Analysenmethode verfeinern. In der Literatur sind zu den verschiedenen Baumarten nur wenige Informationen hinsichtlich Qualität und Quantität der Inhaltsstoffe zu finden. Daher würde eine genaue Untersuchung weiterer sekundärer Pflanzenstoffe neben Di- und Triterpenen beim Nachweis der Baumarten behilflich sein. Die Bildung zusätzlicher Cluster könnte eine weitere Folge sein.

Wie gezeigt wurde, sind die Einflüsse der Probenmatrix auf die Bildung der Pyrolyseprodukte stark ausgeprägt. Eine genauere Untersuchung dieser Matrixeffekte könnte die Interpretation der Pyrogramme wesentlich erleichtern.

Des Weiteren müssen noch archäologische Proben aus anderen Breitengraden untersucht werden. Bisher konnten nur Pechproben aus Mitteleuropa analysiert werden um vor allem die Tauglichkeit der Methode zur Unterscheidung von Nadel- und Laubholzpechen zu überprüfen, denn historische Peche aus dem Mittelmeerraum würden sich vermutlich im Nadelholzcluster befinden.

Literaturverzeichnis

- [1] Carola Fuchs und Joachim Wahll. Kaugummi oder werkstoff? birkenpechstücke aus der pfahlbausiedlung hornstaad-hörnle am bodenses. *Denkmalpflege in Baden-Württemberg*, 4:240–245, 2013.
- [2] Misc. Römpp, Mai 2015.
- [3] A. Kurzweil und D. Todtenhaupt. Technologie der holzteergewinnung. *Acta praehistorica et archaeologica*, 23, 1991.
- [4] A. Kurzweil und D. Todtenhaupt. Chemische technik im mittelalter. *Museumsdorf Düppel, Berlin*, 1992.
- [5] A. Kurzweil und D. Todtenhaupt. Teergrube oder teermeiler. *Archäologische Mitteilungen aus Nordwestdeutschland*, 18:141–151, 1991.
- [6] A. Kurzweil und D. Todtenhaupt. Teergrube oder teermeiler? archaeology of the bronze and iron age. *Proceedings of the International Archaeological Conference Szazhalombatta*, ed. by E. Jerem, I., 1999.
- [7] L. Puchinger und F. Sauter und S. Leder und K. Varmuza. Studies in organic archaeometry vii - differentiation of wood and bark pitches by pyrolysis capillary gas chromatography (py-cgc). *Annali di Chimica*, 97:513–525, 2007.
- [8] U. Jensen D. Frohne. *Systematik des Pflanzenreichs*. Gustav Fischer Verlag, 2. edition, 1979.
- [9] G. Uçar und M. Balaban. Cyclohexane extracts of black pine wood naturally grown in eastern thrace. *Holz als Rob- und Werkstoff*, 60:34–40, 2002.
- [10] Misc. Dr. duke's phytochemical and ethnobotanical databases, Mai 2015.
- [11] James A. Duke. *Phytochemical Constituents of GRAS Herbs and Other Economic Plants*. CRC Press, 2. edition, 2001.
- [12] T. Norin und Björn Winell. Extractives from the bark of scots pine, pinus silvestris l. *Acta Chemica Scandinavica*, 26:2297–2304, 1972.

- [13] T. Norin und Björn Winell. Extractives from the bark of common spruce, *picea abies* l. karst. *Acta Chemica Scandinavica*, 26:2289–2296, 1972.
- [14] D. S. Kosyakov und N. V. Ul'yanovskii und D. I. Falev. Determination of triterpenoids from birch bark by liquid chromatography - tandem mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 69:237–242, 2014.
- [15] D. N. Vedernikov und V. I. Roshchin. Extractive compounds of betulaceae family birch buds (*betula pendula* roth.): V. composition of triterpene seco-acids. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 38:762–768, 2012.
- [16] Milena Píšová und Milan Souček. Triterpenes and steroids from *fagus sylvatica*. *Phytochemistry*, 12:2068, 1973.
- [17] Serban C. Moldoveanu. *Analytical Pyrolysis of Natural organic Polymers*. Elsevier, 2. edition, 1998.
- [18] Leena Fagernäs und Eeva Luoppala und Pekka Simell. Polycyclic aromatic hydrocarbons in birch wood slow pyrolysis products. *Energy Fuels*, 26:6960–6970, 2012.
- [19] Fritz Sauter und Ulrich Jordis und Aloisia Graf und Wolfgang Werther und Kurt Varmuza. Studies in organic archaeometry i: identification of the prehistoric adhesive used by the “tyrolean iceman” to fix his weapons. *ARKIVOC*, pages 737–747, 2000.
- [20] Fritz Sauter und Aloisia Graf und Christian Hametner und Johannes Fröhlich. Studies in organic archaeometry iii. prehistoric adhesives: alternatives to birch bark pitch could be ruled out. *ARKIVOC*, 2001.
- [21] Fritz Sauter und Aloisia Graf und Christian Hametner und Johannes Fröhlich und Johannes-Wolfgang Neugebauer und Fritz Preinfalk. Studies in organic archaeometry iv: analysis of an organic agglutinant used to fix iron-age clay figurines to their base. *ARKIVOC*, pages 35–39, 2002.
- [22] Fritz Sauter und Kurt Varmuza und Wolfgang Werther und Peter Stadler. Studies in organic archaeometry v: chemical analysis of organic material found in traces on an neolithic terracotta idol statuette excavated in lower austria. *ARKIVOC*, pages 54–60, 2002.
- [23] Sonja Leder. Bestimmung von holz- und rindenpechen in archäologischen proben mittels der pyrolyse-gaschromatographie. Master's thesis, TU Wien, Wien, 2005.