

Copyright ©

Es gilt deutsches Urheberrecht.

Die Schrift darf zum eigenen Gebrauch kostenfrei heruntergeladen, konsumiert, gespeichert oder ausgedruckt, aber nicht im Internet bereitgestellt oder an Außenstehende weitergegeben werden ohne die schriftliche Einwilligung des Urheberrechtlichhabers. Es ist nicht gestattet, Kopien oder gedruckte Fassungen der freien Onlineversion zu veräußern.

German copyright law applies.

The work or content may be downloaded, consumed, stored or printed for your own use but it may not be distributed via the internet or passed on to external parties without the formal permission of the copyright holders. It is prohibited to take money for copies or printed versions of the free online version.

Über die gelösten organischen Komponenten im Meerwasser

VON KURT KALLE

Zusammenfassung: Während wir über die Zusammensetzung der anorganischen Salze im Meerwasser einigermaßen gut unterrichtet sind, stehen wir mit unserer Kenntnis über die im Meerwasser gelösten organischen Komponenten noch ganz am Anfang. Allenfalls zehn Verbindungen oder Verbindungsklassen sind es, die man auf analytisch-chemischem Wege im Meerwasser bisher isoliert oder bestimmt hat. Eine besondere Klasse bilden die auch im Meere vorhandenen humusartigen Endprodukte des Stoffwechsels, die sich durch ihre gelbe Farbe bzw. durch ihr Vermögen auszeichnen, bei Bestrahlung mit U.V.-Licht hellblau zu fluoreszieren. Optische Messungen deuten darauf hin, daß im Meerwasser die rein gelben Kohlenhydrat-Huminsäuren (Melanoidine) überwiegen, während die mehr bräunlich gefärbten Phenol-Huminsäuren bevorzugt kontinentalen Ursprunges zu sein scheinen. Der in allen Naturgewässern nachweisbare „Fluoreszenzstoff“ entsteht als selbständiges Nebenprodukt bei der Melanoidinbildung.

Summary: While we have fairly good knowledge of the composition of inorganic salts present in sea water, we are just at the threshold of our knowledge of organic components that are dissolved in sea water. Up to now, at most ten compounds or classes of compounds could be isolated or determined in sea water by analytic-chemical means. A special class is provided by humus-like endproducts which are also present in the sea due to the processes of life and which are marked by their yellow colour or by their property to fluoresce light blue when they are exposed to ultraviolet radiation. Optical measurements indicate that purely yellow carbo-hydrate-humic acids (melanoidines) dominate, whereas the phenol humic acids of a more brown colour seem to be of preferably continental origin. The „fluoresce substance“ which may be detected in all natural waters is a by-product in the formation of melanoidines.

Über die im Meerwasser vorhandenen gelösten anorganischen Komponenten sind wir heutzutage verhältnismäßig gut unterrichtet. Wir unterscheiden hier zwischen den 11, mit dem Wasserstoff und dem Sauerstoff des Wassers, 13 Hauptkomponenten (Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Strontium sowie Chlor, Brom, Schwefel, Kohlenstoff, Bor und Fluor), die hauptsächlich vom physikalischen Standpunkt des Meerwasserverhaltens unser Interesse beanspruchen, und zwischen den Spurenelementen, die chemisch und biologisch von besonderer Bedeutung sind. Die Grenze zwischen beiden Gruppen liegt etwa in der Konzentrationsgrößenordnung 10^{-6} (1 mg/Liter Meerwasser). Im Gegensatz zu unserer Kenntnis über die Verteilung der anorganischen Stoffe sind wir über die entsprechenden Verhältnisse bei den organischen Verbindungen, die im Meerwasser in Lösung vorhanden sind, nur recht mangelhaft unterrichtet. Wir können allenfalls sagen, daß die Gesamt-Konzentration der gelösten organischen Substanz im allgemeinen in der Größenordnung von ein bis einigen Milligramm Kohlenstoff pro Liter Meerwasser liegt. Was die Natur dieser sicherlich in einer großen Anzahl verschiedener Verbindungsformen vorhandenen organischen Substanz angeht, so können wir vielleicht bei zehn Verbindungen etwas genauere Angaben machen. Einigermaßen sicher identifiziert hat man bisher folgende Stoffe bzw. Stoffklassen:

Kohlenhydrate	in der Größenordnung bis zu mg/Liter, (P. J. WANGERSKY, 1952, G. J. LEWIS und N. W. RAKESTRAW, 1955).
Aminosäuren	Aminosäuren sind zwar im Meerwasser direkt noch nicht bestimmt worden, jedoch geht aus entsprechenden Befunden

Legenden zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 1)

Abb. 1: Aufspaltung von Kohlehydraten.

Abb. 2: Extinktion von „Gelbstoff“-Lösungen (Typische Farbkurven).

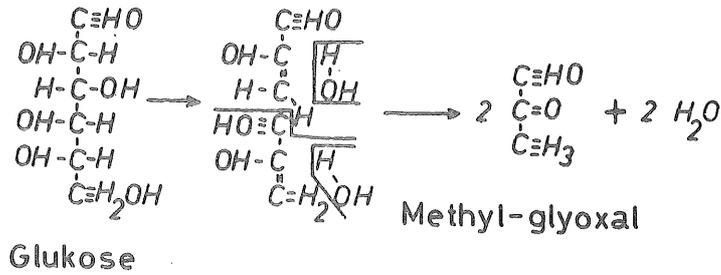


Abb. 1: Zerfall von Glukose in Methylglyoxal

Extinktion von GELBSTOFF LÖSUNGEN (Typische Farbkurven)

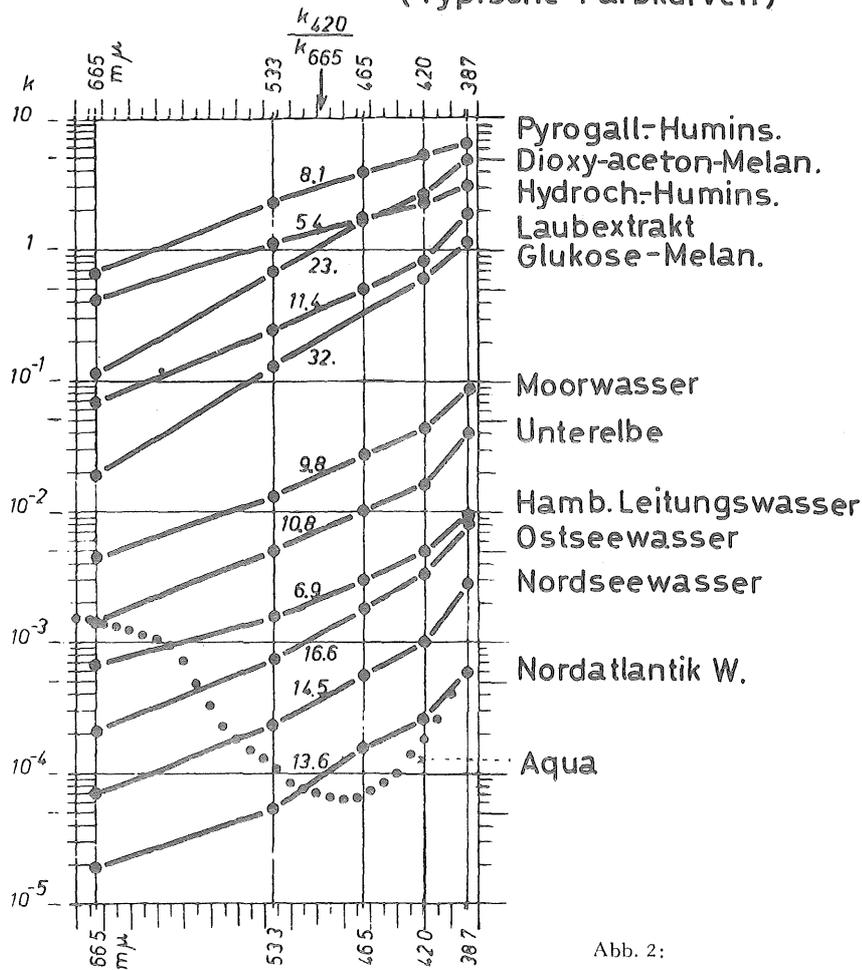


Abb. 2:

Quotient $\frac{k_{420}}{k_{665}}$ von GELBSTOFF Lösungen

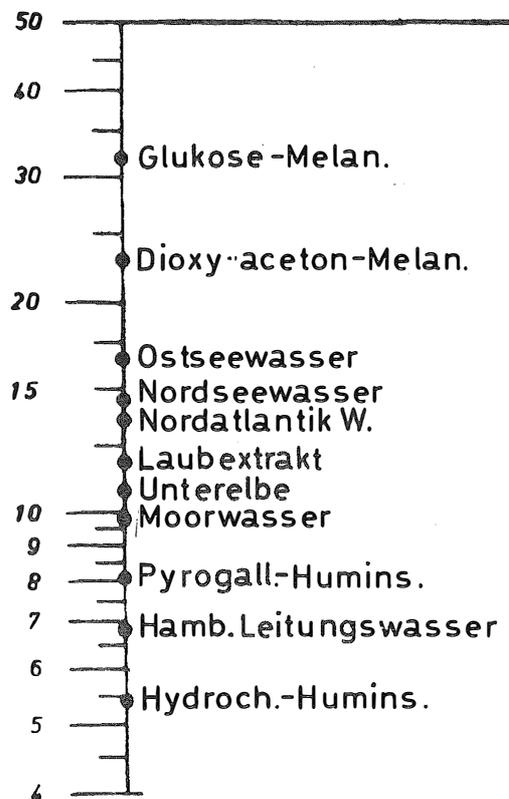


Abb. 3:

in Süßwasserseen hervor, daß auch im Meerwasser Aminosäuren in Lösung vorhanden sein müssen. (J. R. VALLENTYNE, 1957).

Dehydro-Ascorbinsäure als Folgeprodukt von Ascorbinsäure (Vitamin C). (P. J. WANGERSKY, 1952).

In einem einmaligen Versuch wurden ferner im Meerwasser vor der französischen Atlantikküste folgende Verbindungen bestimmt:

Zitronensäure	0,025 mg/Liter	
Apfelsäure	0,055	„
Ameisensäure	0,68	„
Essigsäure	0,26	„
Aceton	0,018	„
Acetaldehyd	0,009	„
Formaldehyd	0,009	„ (P. CREAG'H, 1955).

Der Grund, warum wir in unserer Kenntnis der organischen Substanzen gegenüber den in etwa gleicher Konzentration vorhandenen anorganischen Spurenstoffe so weit zurück sind, liegt in zweierlei. Einmal ist es in praktischer Hinsicht der hohe Salzgehalt des Meerwassers, der einer Isolierung der organischen Substanzen im Wege steht und zum anderen war es eine lange Zeitspanne hindurch der theoretische Einwand, eine Untersuchung auf organische Inhaltsstoffe sei von vornherein zwecklos, da alle einigermaßen biologisch-verwertbaren Stoffe sogleich dem bakteriellen Abbau unterliegen müßten, eine Annahme, die seit einigen Jahren, wie praktische Versuche erwiesen haben, nicht mehr haltbar ist.

In diesem Zusammenhang soll hier noch von zwei weiteren organischen Stoffen berichtet werden, die ihre Anwesenheit im Meerwasser jederzeit durch ihr optisches Verhalten zu erkennen geben. Es handelt sich um die den Humusverbindungen nahestehenden gelbgefärbten und die bei Bestrahlung mit U.V.-Licht hellblau fluoreszierenden Komponenten. Wir fassen diese unter dem Begriff des „Gelbstoffs“ und des „Fluoreszenzstoffs“ zusammen. Neuere Untersuchungen an Meerwasser haben zu dem Ergebnis geführt, daß es sich bei beiden Stoffen um Verbindungsformen handelt, die bereits unter den milden Bedingungen in der Natur äußerst leicht aus Kohlenhydraten allein oder in Gegenwart von Aminosäuren entstehen. (C. ENDERS, 1943). Die hierher gehörige Grundreaktion ist in der Chemie seit mehreren Jahrzehnten als „Bräunungs“- oder „Maillard“-Reaktion bekannt. Diese Reaktion wird erheblich beschleunigt durch Anwendung von Wärme, durch alkalische Reaktion und, wie oben erwähnt, durch die Gegenwart von Aminosäure und führt als Endergebnis zu den gelbbraun gefärbten „Melanoidinen“. Da die Ausgangsstoffe, Kohlenhydrate und Aminosäuren, auch im Meere vorkommen, ist es also nicht verwunderlich, wenn wir hier auch Melanoidine antreffen.

Entsprechend dem augenblicklichen Stand der Humus-Chemie haben wir uns die hier herrschenden Verhältnisse etwa folgendermaßen vorzustellen. Humusverbindungen können auf zweierlei Wegen in der Natur aus verhältnismäßig einfachen niedermolekularen organischen Verbindungen in der Natur entstehen. Der eine Weg führt von den Phenolen durch Umlagerung und ständig weiterführende Polymerisation über die zunächst noch wasserlöslichen Phenol-Huminsäuren schließlich zu den hochpolymeren

Legende zu den nebenstehenden Abbildung (Tafel 2)

Abb. 3: Quotient $\frac{k_{420}}{k_{665}}$ von „Gelbstoff“-Lösungen.

unlöslichen braun gefärbten Polymerisationsprodukten, wie wir sie schließlich im Torf und im Erdboden antreffen. Der andere Weg, der im Enderfolg zu ganz ähnlichen hochpolymeren Produkten führt, setzt sich aus einem Abbau- und einem Aufbauprozess zusammen. Er beginnt bei den Kohlenhydraten. Diese zerfallen zunächst in einer Gleichgewichtsreaktion unter Abgabe von Wasser und Bildung von Methylglyoxal (C. ENDERS, 1943). Abb. 1 zeigt den entsprechenden Reaktionsvorgang am Glukosemolekül, bei dem gleichzeitig 2 Methylglyoxal-Moleküle gebildet werden. Dieser Zerfall geht umso leichter und schneller vor sich, je niedrigmolekularer das Ausgangskohlenhydrat ist in der Reihenfolge Hexosen-Pentosen-Triosen. Das gebildete Methylglyoxal seinerseits, das in seinem Drei-Kohlenstoff-Gerüst zwei sehr reaktionfähige Gruppen (eine Aldehyd- und eine Keto-Gruppe) besitzt, neigt in starkem Maße zur Bildung von „Verharzungsprodukten“, indem auf dem Wege der Aldolkondensation zwischen je einer anfangständigen CH_3 -Gruppe und einer endständigen COH-Gruppe primär mehr oder weniger lange kettenförmige Moleküle entstehen. Diese führen durch innermolekulare Faltungsvorgänge und Betätigung der übriggebliebenen reaktionsfähigen Keto-Gruppen durch Brückenbildung zum Auftreten von aromatischen aus 6 C Atomen gebildeten Ringen innerhalb des endgültigen Melanoidin Moleküls (C. ENDERS, 1943). Sekundär kommt es weiterhin in den hochmolekularen Zwischen- und Endprodukten zur Aufnahme von Stickstoff enthaltenden Molekülanteilen. Je konzentrierter die Ausgangslösungen sind und je längere Zeit der Kondensations- bzw. Polymerisationsvorgang vor sich gehen kann, umso vielseitiger, hochmolekularer und unentwirrbarer wird das endgültige Endprodukt des Polymerisationsvorganges. Vielleicht ist gerade der hohe Verdünnungsgrad, in dem die humusartigen Verbindungen im Meere noch in ihren verhältnismäßig niedrigmolekularen Ausgangsstadien vorliegen, ein Grund, daß hier noch am ersten mit einigermaßen Aussicht auf Erfolg eine Klärung der Grundfragen der Humusbildung möglich ist. Feinoptische Untersuchungen an verschiedenen verhältnismäßig einfach zusammengesetzten Ausgangslösungen ergaben folgenden Befund. (Abb. 2) Künstlich hergestellte Melanoidin Lösungen besitzen verhältnismäßig steile „Typische Farbkurven“. (Der Quotient zwischen den Extinktions-Koeffizienten bei der Wellenlänge 420 und 665 bewegt sich zwischen 32 und 23). Künstlich hergestellte Phenol-Huminsäure-Lösungen besitzen dagegen verhältnismäßig flache „Typische Farbkurven“ mit dem entsprechenden Quotienten zwischen 8 und 5. Ordnet man die verschiedenen anderen der untersuchten huminsäurehaltigen Lösungen nach der Höhe ihrer Quotienten, so ergibt sich, daß die Meerwässer mehr zu den Melanoidinen (Quotient größer als 12), die Süßwasser-Lösungen mehr zu den Phenol-Huminsäuren neigen (Quotient kleiner als 12). Dieser Befund legt den Schluß nahe, daß im Meere bevorzugt Melanoidine gebildet werden. Man könnte sogar darüber hinausgehend der Vermutung Ausdruck geben, ob nicht vielleicht im Meere selbst nur Melanoidine gebildet werden, während der Phenol-Huminsäure-Anteil vom Festland eingeschwemmte Restanteile darstellt. Endgültig läßt sich diese Frage erst an einem größeren Untersuchungsmaterial einmal durch entsprechende Modellversuche an Planktonkulturen und vor allem in den an Planktonlebensvorgängen extrem reichen Auftriebswassergebieten des Ozeans klären.

Eingehende Laboratoriumsuntersuchungen über die Melanoidinbildung führten zu einem weiteren überraschenden Ergebnis, das C. ENDERS bei seinen Prüfungen der „Maillard“-Reaktion ganz entgangen zu sein scheint. Parallel mit dem Polymerisationsvorgang des Methylglyoxals zu hochpolymeren kettenförmigen Verbindungen verläuft ein zweiter aber völlig davon getrennter Kondensationsvorgang. Hierbei scheinen zwei Methylglyoxal Moleküle durch doppelte Aldolkondensation zu einem in sich geschlossenen Sechsering zusammenzutreten, der durch sein Fluoreszenzvermögen aus-

gezeichnet ist. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen läßt sich der Vorgang so lenken, daß sich in dem einen Fall bevorzugt das Melanoidin, in dem entgegengesetzten Fall nahezu ausschließlich der Fluoreszenzstoff bildet. Eine Isolierung aus seinen wässerigen Lösungen und eine anschließende Reinigung zur Gewinnung wägbarer Mengen des Fluoreszenzstoffes scheiterten bisher an der Empfindlichkeit, mit der der Fluoreszenzstoff auf analytisch-chemische Eingriffe verschiedener Art reagiert.

Literaturverzeichnis

CREAC'H, P., 1955: Quelques composants de la matière organique de l'eau de mer littorale. Hélio-oxysation dans le milieu marin. *Compt. Rend. de l'Acad. Sci.* **241**, 437. — ENDERS, C., 1943: Wie entsteht der Humus in der Natur? *Die Chemie.* **56**, 281. — LEWIS, G. J., N. W. RAKESTRAW, 1955: Carbohydrate in sea water. *J. Mar. Res.* **14**, 253. — VALLENTYNE, J. R., 1957: The molecular nature of organic matter in lakes and oceans, with lesser reference to sewage and terrestrial soils. *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **14**, 33. — WANGERSKY, P. J., 1952. Isolation of ascorbic acid and rhamnosides from sea water. *Science* **115**, 685.