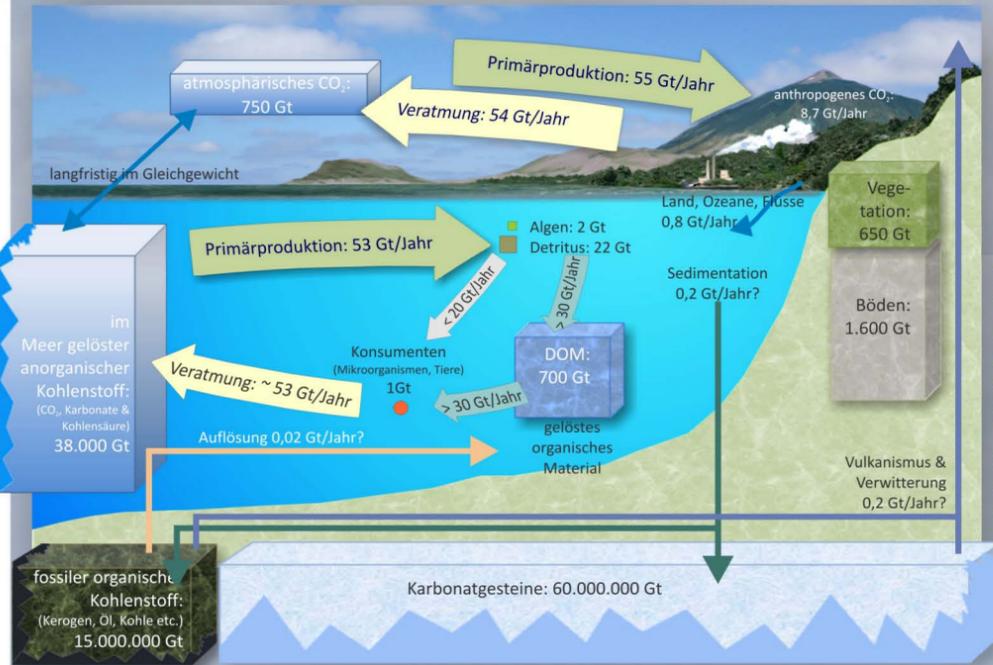
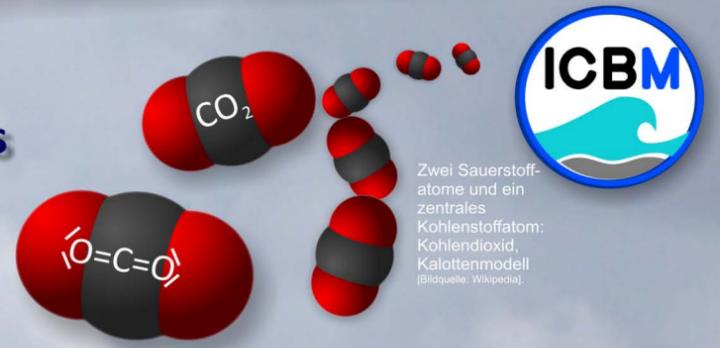


Der Kohlenstoffzyklus



Lebensgrundlage Kohlenstoff „Karriere“ eines relativ seltenen Elements

[links] Grobschema: Kohlenstoffflüsse auf der Erde
Gigantische Mengen des vergleichsweise seltenen Elements sind allein in Karbonatgesteinen (Kalke etc.) gebunden.
DOM (Dissolved Organic Matter): In Meerwasser gelöste Kohlenstoffverbindungen. Veränderte Umsatzraten durch Meeres(mikro)organismen könnten das Klima bedeutend beeinflussen.

Kohlenstoff, chemisch C
ist im Universum vergleichsweise selten (0,008 % gegenüber knapp 93% Wasserstoff).
Selbst in der Erdkruste ist er nur mit knapp 1 Promille vertreten (Sauerstoff ~ 50%, Eisen knapp 20%, Silicium 14 %).
Ohne C wäre das Leben auf der Erde jedoch nicht vorstellbar.

Fast reiner Kohlenstoff: Anthrazit enthält ca. 95 Prozent C.

Gesamtmenge C auf der Erde: ~ 75 Mio Gigatonnen (Gt*)

Kohlenstoffzyklus/-kreislauf
System der chemischen Umwandlungen und des Austausches von Kohlenstoffverbindungen in bzw. zwischen den Erdsystemen Lithosphäre, Hydrosphäre, Atmosphäre und Biosphäre.

Teilkreisläufe

Anorganisch & organisch, langsam
Verwitterungsprozesse in Tausenden bis zu Milliarden Jahren führen z.B. Kalkgestein aus Ablagerungen, Korallenstöcken etc. in CO₂ und Wasser zurück.

Biochemische Prozesse, oft unter Sauerstoffabschluss und unter hohen Drücken und Temperaturen, führen zur Bildung etwa von Kohle oder Erdöl.

Gelangt z.B. Kohle durch tektonische Vorgänge wieder an die Oberfläche, können Bakterien sie zu CO₂ oxidieren.



Organisch/Anorganisch
Historische und praktische Gründe führten zur Einordnung der Kohlenstoffverbindungen in anorganische bzw. organische Stoffe.

Als **anorganisch** gelten im wesentlichen die **Kohlensäure**, ihr für den Kohlenstoffzyklus so wichtiges Anhydrit CO₂, sowie ihre **Salze**, die Karbonate.

Nahezu alle **anderen C-Verbindungen** werden der **Organik** zugerechnet.



Organisch, schnell
Während der so genannten **Primärproduktion** überführen Pflanzen, Algen und Bakterien CO₂ mit Lichtenergie in **organische Stoffe**.

Diese werden **durch Zellatmung** letztlich wieder zu CO₂ oxidiert oder durch Gärung neben Kohlendioxid auch unvollständig zu anderen organischen Stoffen, wie etwa dem klimawirksamen Gas Methan umgebaut.

Die Biosphäre, der Raum des Lebens



700 Gt DOM Kohlenstoff, dissolved organic matter = gelöstes organisches Material, das erheblichen Einfluss auf unser Klima haben könnte.

* Gt = Gigatonne = 1 Milliarde Tonnen = 1 Billion (10¹²) Kilogramm.

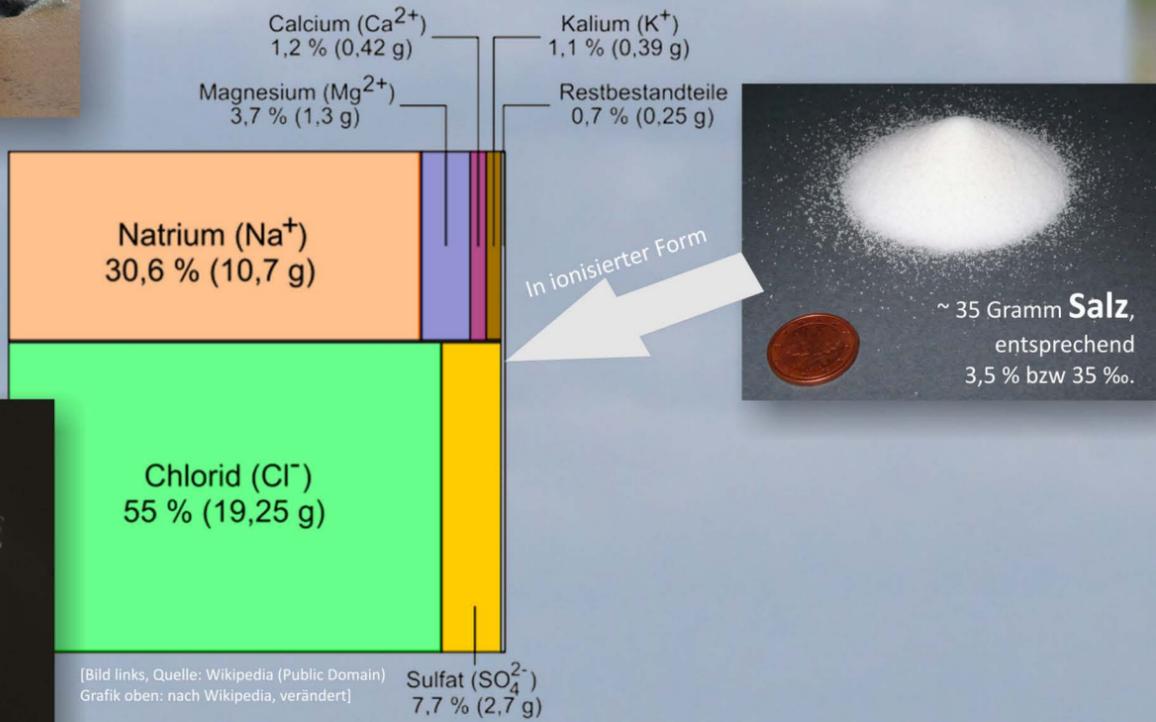


Das salzige Meerwasser ist für den Menschen ungenießbar, obwohl unsere Körperflüssigkeiten ganz ähnliche Salzgehalte haben - ein Hinweis auf die Entstehung des Lebens im Meer.



Kein Getränk für Verdurstende -
97 Prozent des globalen Wassers sind Meerwasser

1 Liter Meerwasser enthält durchschnittlich



Das Prinzip der konstanten Proportionen



Alexander Marcet (1819): Das Verhältnis der Hauptionen ist in allen Meeren genau gleich (Prinzip der konstanten Proportionen).

[Bild links, Quelle: Wikipedia (Public Domain) Grafik oben: nach Wikipedia, verändert]

Meerwasser ist nicht nur salzig...

... neben Salz enthält es u.a. organische Verbindungen, teilweise gelöst, teilweise an oder zu Partikel(n) gebunden.

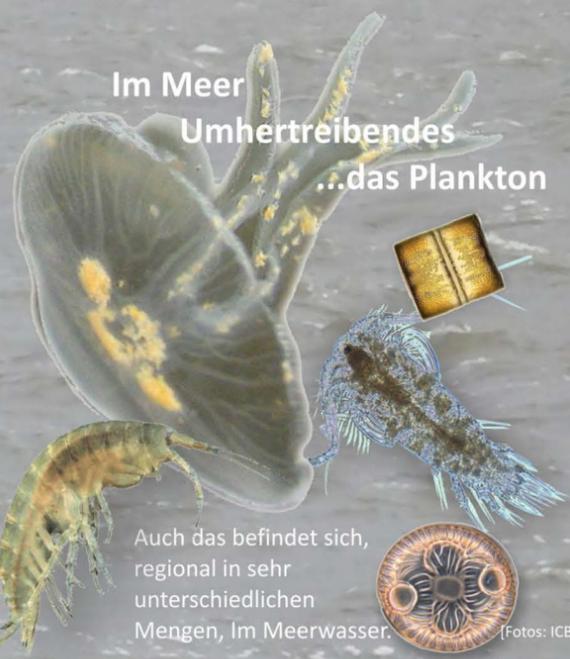
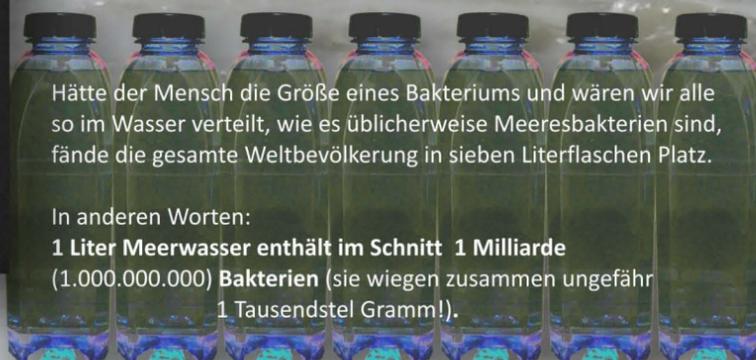


1 bis 3 Milligramm (Tausendstel Gramm) organisches Material enthält das Meerwasser im Schnitt pro Liter, gelöst oder in Partikelform (nach den Abkürzungen der englischen Bezeichnungen DOM und POM* genannt). Die Menge entspricht in etwa einigen Kaffeekrümel.

Milliarden Volk in einem Liter: Bakterien



Über Mikroorganismen steht das im Meerwasser gelöste organische Material (dissolved organic matter, DOM) mit dem Klima in Verbindung. „Fressen“ Bakterien Bestandteile des DOM, setzen sie zum Beispiel die Treibhausgase CO₂ oder Methan (CH₄) frei.



Auch Gase wie Sauerstoff und Kohlendioxid sind im Meerwasser gelöst. Den Sauerstoff veratmen neben Bakterien die hier nicht näher erwähnten höheren Lebewesen im Meer. Durch das Zunehmen von CO₂ in der Atmosphäre nimmt der pH-Wert des Meeres (üblicherweise zwischen 7,5 und 8,4) langsam ab.

[*DOM/POM - dissolved/particulate organic matter].



Welche Farbe hat das Meer?

„Dahinter strahlt das blaue Meer mit Sandstrand vorne und umher.“



aus Christian Morgensterns Gedicht „Die Sonne geht im Osten auf“

Zahllose, nicht nur literarische, Quellen preisen das blaue Meer. Besucht man aber etwa die ostfriesische Nordseeküste, reichen die Farben des Meeres eher von einem gelblichen Braun bis hin zu Dunkelolivgrün.



So kann das Mittelmeer aussehen.



Meeresfarbe im Wattenmeer

Was also sind die Farben des Meeres?

Sonnenlicht wird an der Meeresoberfläche teilweise reflektiert, zum Teil dringt es in den Ozean ein. Die **Wassermoleküle** nehmen eindringendes Licht als Energie auf und streuen es auch. So kommt es zu einer **Abschwächung** des Lichts. Diese ist allerdings abhängig von der Wellenlänge, somit für die einzelnen Spektralfarben unterschiedlich.

Je langwelliger (roter) das Licht ist, umso eher wird es absorbiert, während kürzere Wellenlängen (grün, blau) weniger abgeschwächt werden.



[Foto: Frank Donat]



Blau - die „Wüstenfarbe des Meeres“

Die rötlichen Lichtanteile verschwinden schon bei drei Metern, Orange verblasst bei fünf, Gelb in 10 Metern Tiefe.

Das tief eindringende Blau wird immer mehr gestreut und gelangt natürlich auch an die Oberfläche zurück. Es erzeugt den blauen Farbeindruck vieler Meere.

Sind jedoch Stoffe im Wasser suspendiert oder gelöst, entstehen andere Farbeindrücke. Tiefes **Meerblau** signalisiert die Abwesenheit von Sedimentpartikeln und organischem Material. Es gilt daher als „die **Wüstenfarbe** des Meeres“.

Der Sonnenstand spielt eine Rolle

Die Meeresfarbe wechselt vom tiefen blau der Tropen und Subtropen zum Blaugrün in höheren Breiten.

Sedimentpartikel im Meerwasser lassen andere Farbeindrücke entstehen.



Cyanobakterien- („Blualgen-“)Blüte

Auch Mikroorganismen beeinflussen die Farbe der Ozeane.



Pflanzliches Plankton kann farbige Blüten hervorbringen, wie etwa die oft mit einer Produktion von Giftstoffen einhergehenden „Roten Tiden“.

[Foto: Jan Schulz]



Absonderungen („Exsudate“) und Zersetzungsprodukte des Planktons tragen zu CDOM bei.

Woher kommt „CDOM“?

Im **offenen Ozean** stammen die Substanzen überwiegend aus den **Absonderungen von Plankton** bzw. aus dessen **Zersetzungsprodukten**.

In **Küstenregionen** spielen durch Flüsse eingetragene **Ausscheidungs- und Abbauprodukte von Landorganismen** eine wichtige Rolle.

Gelbe Farbe und blass-himmelblaue Fluoreszenz

Anfang des 20. Jahrhunderts veröffentlicht der Meereskundler **Kurt Kalle** eine Arbeit zu zwei organischen Stoffen „welche unter den natürlichen Verhältnissen den **Farbton des Meerwassers** bestimmen“. Er bezeichnet sie als „**Fluoreszenz**“- und „**Gelb**“-**Stoff**, da der eine im UV-Licht „blass-himmelblau“ fluoresziert, der andere schlicht gelb gefärbt ist.



Die gelbe Farbe der Substanzen entsteht durch Absorption aller Farben außer Gelb.

Es handelt sich bei diesen Stoffen um einen **Teil des** gesamten im Wasser **gelösten organischen Materials**. Dieser wird heute als **CDOM** (coloured dissolved organic matter* - gefärbtes gelöstes organisches Material) bezeichnet.

Die gelbe Farbe der Substanzen entsteht durch Absorption aller Farben außer Gelb.

* verschiedentlich auch als **chromophoric dissolved organic matter** bezeichnet (vom Griechischen: *chromos* (χρῶμος) = Farbe und *phorain* (φορεῖν) = tragen



Wir nehmen das Meer unter die „Lupe“ Teil I

Die Wissenschaftler nähern sich den gelösten organischen Substanzen im Wesentlichen auf zwei Weisen:

- 1) Wie verhält sich dieses Gemisch unterschiedlichster organischer Stoffe als Ganzes,
- 2) was sind die Einzelkomponenten, und welche Eigenschaften haben sie?

Warum ist DOM* so interessant?

Die gelösten organischen Stoffe haben im Meer kurze bis sehr lange Verweildauern. Dabei beeinflussen sie sich gegenseitig. Sie beeinflussen das Wirken von Spuren- und Schwermetallen, werden von Mikroorganismen aufgenommen und umgewandelt u.v.m.

Mikroorganismen verwerten einen relativ kleinen Teil des DOM. Änderungen der „Fressgewohnheiten“ hätten erheblichen Einfluss auf unser Klima.

Mit Optik auf den Spuren des Löslichen Gelbstoff und die himmelblaue Fluoreszenz

Gelbstoff und die himmelblaue Fluoreszenz

Ein Teil des gelösten organischen Materials ist optisch aktiv. Man spricht von CDOM** für Stoffgemische, die **Kurt Kalle** noch als „Fluoreszenz“- und „Gelb-Stoff“ bezeichnete. Und: Gelbe Farbe und Fluoreszenz lassen sich durch Messgeräte erfassen. Man erhält so Aufschluss über Menge und Herkunft des Materials in den untersuchten Meeresgebieten.

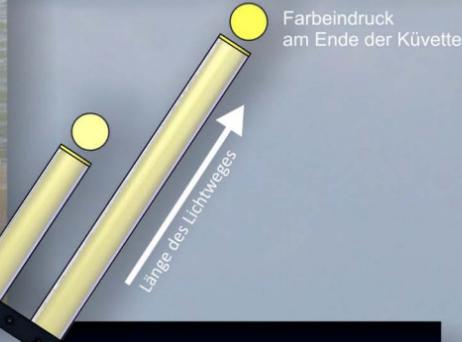
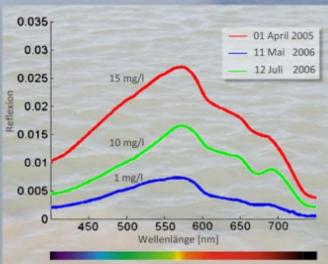


Spektral-Radiometer, wie sie an der Messstation des ICBM bei Spiekeroog verbaut sind, messen die Qualität des ein- und gestrahlten sowie des von der Meeresoberfläche reflektierten Lichts. Auch hiermit lassen sich Aussagen über Veränderungen der Inhaltsstoffe im Meerwasser treffen. In der Grafik links unten wurden für die Mengenangaben des Gesamtsuspendierten Materials Daten des ESA-Satelliten ENVISAT einbezogen.



Spektral-Radiometer im Einsatz vor Helgoland.

[Foto: Oliver Zielinski]



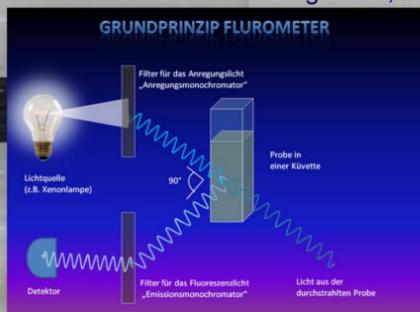
Die himmelblaue Fluoreszenz

Sie ist die Eigenschaft des CDOM, im für uns unsichtbaren UV-Licht zu leuchten. Dies lässt sich für Messungen nutzen.

Das Prinzip: Mit UV-Licht werden die Verbindungen **angeregt**. Es wird Energie in sie hineingesteckt. Diese wird umgewandelt und teils als Wärme, teils als andersartiges (**Fluoreszenz**-) Licht wieder freigesetzt, das sich **messen** lässt.



Die Konzentration eines Stoffes lässt sich so nach dem Lambert-Beerschen Gesetzes über die Auslöschung des Lichts (Extinktion E) nach folgendem Zusammenhang bestimmen:

$$E_{\lambda} = - \lg(I_0/I) = \epsilon \times c \times d$$


Turner-CDOM-Fluorometer für den Außeneinsatz



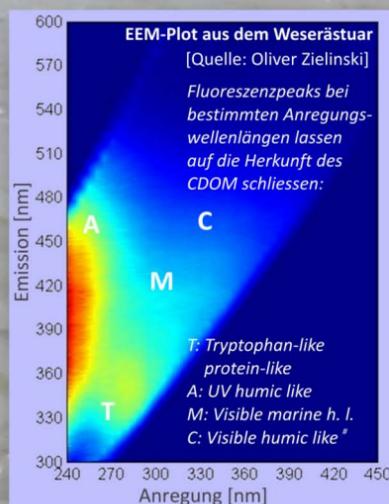
Grundprinzip des Turner-Fluorometers

Das Fluoreszenz-Leuchten ändert sich in Abhängigkeit von der Wellenlänge des verwendeten Anregungs-(UV-)Lichts. Darüber hinaus ist es natürlich stoffabhängig. Und das erlaubt es den Wissenschaftlern, Aussagen über die Herkunft der Substanzen zu treffen.

EEM - Spektroskopie

Derartige Messungen werden mit speziellen Spektrometern durchgeführt. Verwendet man eine ganze **Skala von Anregungswellenlängen**, spricht man englisch von Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy* oder kurz von **EEM-Spektroskopie**.

Sie liefert eine Art **spektralen Fingerabdruck der Substanzen im Wasser**. Man kann so Aussagen über die **Verteilung** und das „Woher“ und „Wohin“ (die **Dynamik**) der organischen Stoffe in der Wassersäule treffen.



#) Das heißt, der Ursprung der Stoffe liegt in T: Eiweißen (Tryptophan ist eine Aminosäure, also ein Eiweißbaustein); A: Huminstoff-ähnlich, (Abbauprodukte von Pflanzenmaterial); Anregungslicht UV. M: Huminstoff-ähnlich, aus dem marinen Bereich, Anregungslicht im sichtbaren Bereich. C: Huminstoff-ähnlich, Anregungslicht im sichtbaren Bereich.

*dissolved organic matter; ** coloured oder chromophoric dissolved organic matter, * etwa: "Fluoreszenz Anregungs-Aussendungs-Matrix-Spektroskopie"

Bearbeitung: S. Rixinger, ICBM; Bildmaterial und Grafiken, soweit nicht anders angegeben: S. Rixinger, ICBM



Wir nehmen das Meer unter die „Lupe“ Teil II

DOM in Einzelheiten

Ungefähr ein Tausendstel Gramm (Milligramm) DOM enthält ein Liter Meerwasser. Das scheint nicht viel, ergibt aber global unvorstellbare 700 Milliarden t. Und die bestehen aus geschätzten 10 bis 100 Millionen unterschiedlichen Verbindungen. Viele der Stoffe schwimmen oft Jahrtausende durch die Tiefsee, ohne dass sich etwa Bakterien für sie interessieren.- Und das ist gut so.

DOM, die Bakterien und das Klima

Ein Gutteil des DOM in den Meeren ist stabil. Verwerteten die Bakterien auch diesen Teil, würde das den CO₂-Gehalt der Atmosphäre leicht verdoppeln. Die Erde wäre ein gigantisches Treibhaus. – Würden, andersherum, die Bakterien zukünftig noch weniger des gelösten Materials verwerten können, fiel der atmosphärische CO₂-Gehalt, unser Planet hätte Temperaturen wie zur letzten Eiszeit. Er würde zur Kühlkammer.

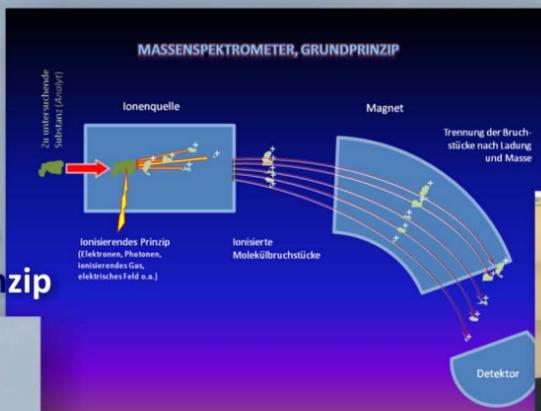


Warum „fressen“ Bakterien nur

wenig Gelöstes?

Das weiß man nicht genau. Immerhin gibt es erste Vorstellungen: Organisches Material biologischen Ursprungs gerät durch unterseeische Spalten in Kontakt mit der Hitze des Glutofens im Innern der Erde und wird zu Verbindungen „gebacken“, die den Mikroben nicht „schmecken“. Diese Substanzen werden durch Hydrothermalquellen in der Tiefsee wieder freigesetzt.

Massenspektrometrie (MS) - das Prinzip



Das zu untersuchende Substanzgemisch wird zunächst in geladene Bruchstücke (Ionen) überführt. Dazu beschießt man es zum Beispiel mit Elektronen oder Photonen, o. bringt es in Kontakt mit ionisierten Gasen.

Der sich so ergebende Ionenstrahl wird im elektrischen Feld durch einen gekrümmten Magneten gelenkt. Auf dem Weg durch das Magnetfeld trennen sich die ionisierten Bruchstücke nach dem Verhältnis von Masse zu Ladung. Über einen Detektor lassen sie sich nachweisen.

Eine „Lupe“ von vier Tonnen Gewicht

In Oldenburg steht Deutschlands leistungsfähigstes Massenspektrometer. Mit ihm kann man zwischen 5- und 10-Tausend verschiedene Summenformeln in einer Probe innerhalb von nur einer halben Stunde bestimmen.



Foto: Helena Osterholz

Foto: Helena Osterholz

Erdmagnetfeld in

Deutschland x 300.000

Hinter dem Namensungetüm „Fouriertransformations-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer (FT-ICR-MS)“ verbirgt sich ein in der Meeresforschung einmaliges Gerät. Es kann die Masse eines Moleküls bis auf weniger als die eines Elektrons genau bestimmen. Möglich wird dies durch sein weltweit einmalig starkes Magnetfeld, das mit einer Flussdichte von 15 Tesla 300.000 Mal so stark ist, wie das Erdmagnetfeld in Deutschland.

Nur 1 Milligramm im Liter

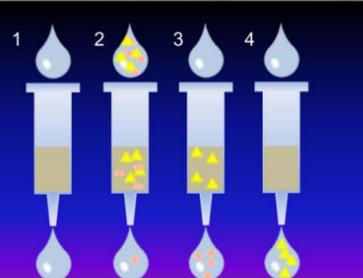
oder aus 2000 mach 6



Foto: Jutta Niggemann



Foto: Jutta Niggemann



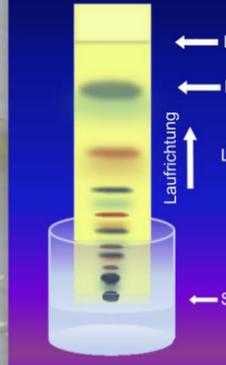
- Entsalzen am Adsorberharz:
- 1) Vorbereiten
 - 2) Probenauftrag
 - 3) Waschen
 - 4) Elution (s.u.)

Um nicht riesige Wassermengen ins Labor transportieren zu müssen, wird das organische Material konzentriert. Um es im MS zu messen, muss man zudem das Salz entfernen.

Zunächst wird das gelöste organische Material (DOM) vom partikulären (POM) durch Druckfiltration* getrennt. Das filtrierte Wasser wird über ein Adsorberharz geleitet, an das sich das DOM bindet. Spülen mit deionisiertem Wasser entfernt das Salz. Unter dem Stickstoffstrom wird die Probe „trocken gefönt“ und schließlich das organische Material mit Methylalkohol vom Harz gespült („eluiert“). Aus ursprünglich zwei Litern werden so sechs Milliliter.

* Filterporengröße 0,7µm; auch andere Größen kommen zum Einsatz: 0,22 und 0,45 µm. Nach klassischer Vorstellung wird so gelöstes von partikulärem Material getrennt, obwohl Viren und Bakterien in der „Gelöst-Fraktion“ noch enthalten sein können.

Papierchromatographie



Papierchromatogramm eines grünen Filzstiftes

Foto: Helena Osterholz

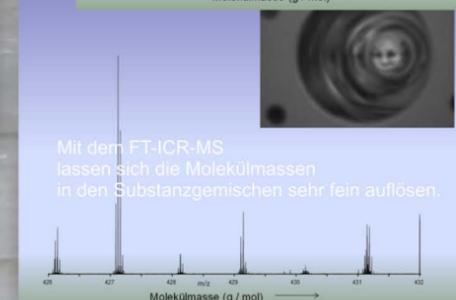
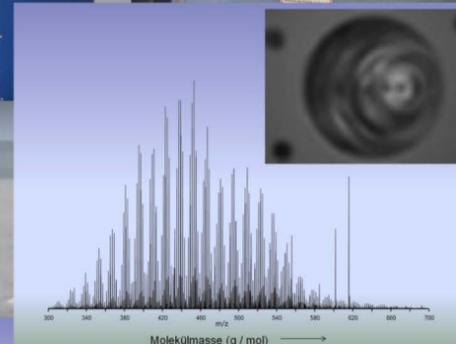
Das etwas andere

Trennverfahren: Chromatographie

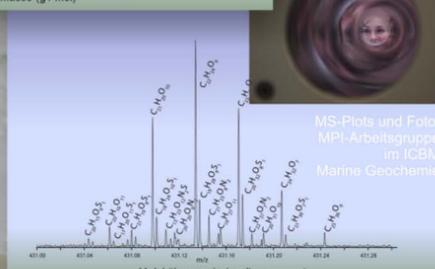
Ein anderes in der Wissenschaft in unterschiedlichen Formen gängiges Trennverfahren ist die Chromatographie. Hat man es mit sehr vielfältigen Stoffgemischen zu tun, wird Chromatographie häufig vor einer Massenspektrometrie eingesetzt, um gleichsam eine Vorsortierung zu erreichen.

Das Grundprinzip

Beispiel Papierchromatographie. Ein Papierstreifen wird an einem Ende mit einem Farbstoffgemisch betupft (Beispiel für zu trennende Substanzen). Dieses Ende wird in ein Wassergefäß getaucht. Durch die Kapillarität der Papierzellulose steigt das Wasser am Papierstreifen empor und nimmt dabei die Farbpartikel mit. Bei einem Farbgemisch steigen die Partikel unterschiedlich schnell am Papierstreifen empor. So erreicht man eine Trennung der (Farb-) Stoffe.



Mit dem FT-ICR-MS lassen sich die Molekülmassen in den Substanzgemischen sehr fein auflösen.



MS-Plots und Foto: MPI-Arbeitsgruppe im ICBM Marine Geochemie

Bearbeitung: S. Rießinger, ICBM; Bildmaterial, soweit nicht anders angegeben: S. Rießinger, ICBM