

AMAZONIANA	VI	1	135 – 144	Kiel, Sept. 1976
------------	----	---	-----------	------------------

Huminstoffe in Südamerikanischen Flußsystemen

von

W. Ziechmann

1. Huminstoffe in aquatischen Ökosystemen

Der Stoffaustausch zwischen Ökosystemen erfolgt in erster Linie über die wässrige Phase. Damit wird dieses Medium einerseits deren Stabilität und Reaktivität bestimmen, andererseits aber auch geeignete Möglichkeiten zur chemischen Analyse solcher Ökosysteme eröffnen.

Gewöhnlich wird eine Wasseranalyse bereits recht genau z.B. den Gehalt an gelösten anorganischen Ionen oder andere physikalisch-chemische Daten ermitteln lassen. Organische Stoffe werden schon seltener exakt aufgetrennt und quantitativ bestimmt, meistens jedoch entweder übersehen oder nur recht summarisch und daher wenig spezifisch für das jeweilige Ökosystem erfaßt.

Dies gilt des öfteren sogar auch für Organica, deren Menge und Art gerade in hervorragendem Maße eine chemische Ökosystemanalyse involvieren könnten, nämlich die Huminstoffe. So wird die Dunkelfärbung gewisser südamerikanischer und anderer Flußwässer (Schwarzwässer) geradezu ad oculos die Bedeutung humoser Stoffe für derartige Ökosysteme demonstrieren. Mehr noch: gelöste Huminstoffe sind ein ausgezeichnete Indikator nicht nur für die Mobilität organischer Stoffe im wässrigen Milieu, sondern auch für die stofflichen Wechselbeziehungen zwischen solchen Systemen. An ihnen läßt sich daher oft der Übergang von terrestrischen zu aquatischen Systemen, als eine zunehmende, irreversible Dispergierung größerer Stoffmengen mit erheblichen Sekundärwirkungen für die Zwischenphasen verfolgen. KLINGE (1966) nimmt z.B. an, daß tropische Podsole die Lieferanten der Huminstoffe in einigen südamerikanischen Flußwässern sind und konstatiert damit einen Zusammenhang (via Huminstoffe) zwischen sehr unterschiedlichen Ökosystemen.

Daher soll eine oft vernachlässigte Stoffgruppe in den Mittelpunkt dieser Betrachtung gerückt und folgende Fragen aufgeworfen werden:

- 1) Wie können Huminstoffe in aquatischen Systemen isoliert und charakterisiert werden, und
- 2) Wie können diese Naturstoffe aquatische Ökosysteme beeinflussen?

2. Die Analyse von Huminstoffen in aquatischen Ökosystemen

2.1. Allgemeine Betrachtungen

Als Huminstoffe werden gewöhnlich jene postmortalen, gefärbten höhermolekularen

($TM > 1000$) Stoffneubildungen des Bodens bezeichnet, für die man zwar ein recht typisches gemeinsames Verhalten feststellen, aber keine Konstitutionsformel im Sinne der niedermolekularen Chemie angeben kann. Man wird diese Naturstoffe, von Extremfällen abgesehen, in allen Böden antreffen und vielfach werden sie deren Zustand nachhaltig beeinflussen.

Die Nomenklatur dieser Substanzen ist z.T. recht unübersichtlich, da für deren Betrachtungsweise mit je verschiedenem Gewicht chemisch-physikalische, morphologische, physiologische, mikrobiologische oder pedologische Interessen geltend gemacht werden. Legt man den Primat aber auf chemisch-physikalische Aspekte, wobei sich besonders Möglichkeiten eröffnen, die Dynamik dieser Stoffe mit zu berücksichtigen, dann gelangt man zu folgendem Schema (Abb. 1)

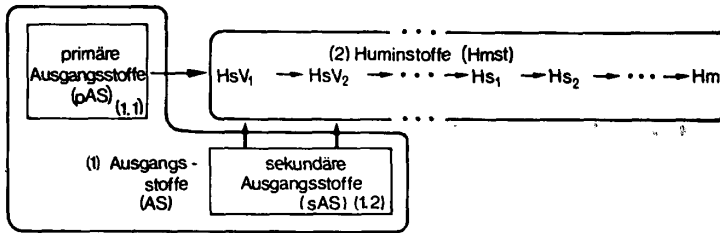


Abb. 1: Zur Einteilung der Huminstoffe und deren Unterscheidung von Ausgangsstoffen

Eine Unterscheidung zwischen Ausgangs- (AS) und Huminstoffen (Hmst) sollte anhand experimenteller Kriterien sehr schnell möglich sein (SCHEFFER & ULRICH, 1960).

Zweckmäßig ist es weiter, die Ausgangsstoffe in primäre (pAS, 1.1) und sekundäre (sAS, 1.2) zu unterteilen, da wir in jenen die für jede Humifikation obligaten Stoffe sehen, da sie aufgrund von ϵ -Übergängen zu Radikalen führen und damit das Initialstadium für diesen Naturprozess darstellen (Abb. 2).

Sekundäre Ausgangsstoffe gelangen erst zu einem späteren Zeitpunkt, nämlich nach der Bildung von Huminsäurevorstufen (HsV), in das Humifizierungsgeschehen. Für diese Gruppe der Ausgangsstoffe bestehen keine Forderungen hinsichtlich einer speziellen Struktur oder Stoffgruppenzugehörigkeit; sie und die von den Huminsäure-Vorstufen ausgehenden Bindungsmöglichkeiten garantieren im eigentlichen Sinne die "Universalität" dieses Naturvorganges.

Insgesamt ergibt sich damit die folgende Einteilung:

- (1) Ausgangsstoffe
 - Zur Bildung der Huminstoffe notwendige Stoffarten (etwa niedermolekulare Abbauprodukte postmortalen Materialien)
- (1.1) primäre Ausgangsstoffe (pAS)
 - Aromatische, leicht in Radikale zu überführende Strukturen. An ihnen vollzieht sich die "Startreaktion" der Huminstoffbildung.
- (1.2) sekundäre Ausgangsstoffe (sAS)
 - Keine festgelegten Strukturen

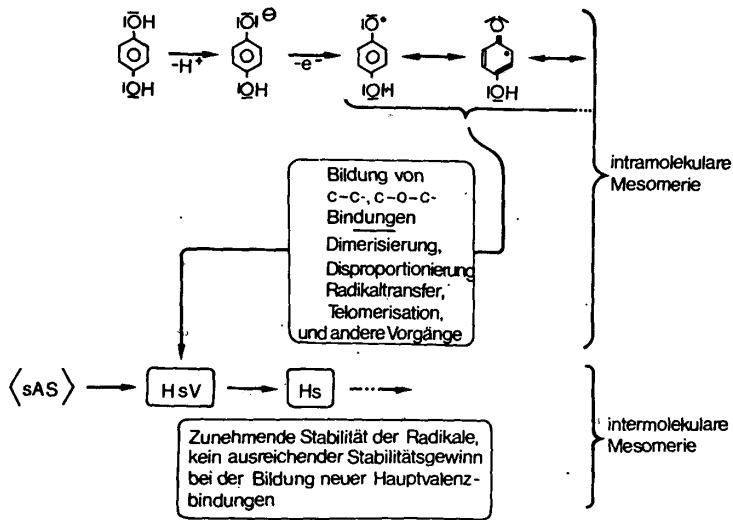


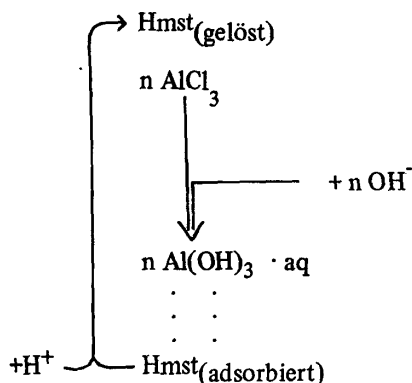
Abb. 2: Die Bildung von Huminstoffen über radikalische Zwischenstufen

- (2) Huminstoffe (Hmst)
Postmortale, dunkel gefärbte organische Stoffneubildungen im Boden
- (2.1) Huminsäure-Vorstufen (HsV)
Huminstoffe, die im Laufe der Zeit (des Humifizierungsvorganges) in Huminsäuren übergehen.
- (2.2) Huminsäuren (Hs)
Saure Huminstoffe relativer Stabilität
- (2.3) Humine
schwer löslich, wenig reaktiv, kaum saurer Charakter

2.2 Die Isolierung von Huminstoffen aquatischer Systeme

Trotz beachtlicher Färbungen der Schwarzwässer sind die realen Huminstoffmengen extrem niedrig. Damit stellt die Gewinnung von Huminstoffen aus aquatischen Systemen ein äußerst schwieriges präparatives Problem dar.

Eine Anreicherung der suspendierten Huminstoffe kann durch Zusatz von Aluminiumchlorid nach einer pH-Wert-Einstellung auf 6,3 - 6,5 durch Natronlauge erfolgen. Das ausflockende Aluminiumhydroxid bindet adsorptiv die Huminstoffe und andere gelöste organische Stoffe (ROCHUS, 1965):



Eine Freisetzung der adsorbierten Huminstoffe ist nun durch Zugabe von Säuren möglich.

Es muß allerdings abschließend geklärt werden - und dies zeigt die besonderen Schwierigkeiten für einen solchen Fall -, ob eine quantitative Rückgewinnung möglich ist und ob eine Veränderung der Huminstoffe während dieser Prozedur erfolgt ist.

Wie zu erwarten, konnten aus mehreren 100 l Flußwasser nur geringe Mengen an Huminstoffen gewonnen werden (Tab. 1).

Tab. 1: Zur Auftrennung der Huminstoffe südamerikanischer Flußwässer¹⁾

Herkunft	Hmst ²⁾	Menge (in 1000 ml)
1. Igarape da Chachoreia (Mündungsgebiet)	1.1 HsV	6 mg
	1.2 Hs	8 mg
2. Igarape da Chachorinha	2.1 HsV	7 mg
	2.2 Hs	20 mg
	2.3 Rückstände	27 mg
3. Chachoreia dos Indios	3.1 HsV	-
	3.2 Hs	20 mg
	3.3 Rückstände	7 mg
4. Rio Negro	4.1 HsV	20 mg
	4.2 Hs	41 mg
	4.3 Rückstände	9 mg

Da nach allgemeinen Erfahrungen beträchtliche Unterschiede zwischen den Huminsäuren (Hs) und deren Vorstufen (HsV) bestehen (ZIECHMANN, 1961), kann bereits eine Zerlegung und Bestimmung der Anteile eines Huminstoffsystems zu einem ersten Kennzeichen für das jeweilige Ökosystem führen (Abb. 3).

1) Gewinnung und Bestimmung der Huminstoffe erfolgten durch Herrn Dr. W. ROCHUS

2) Hmst = Huminstoffe

HsV = Huminsäure-Vorstufen

Hs = Huminsäuren (vgl. Abb.1)

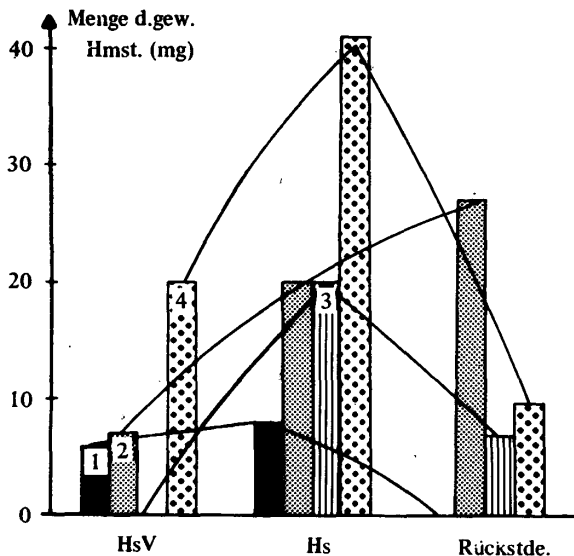


Abb. 3: Schematische Darstellung der Zusammensetzung von Huminstoffsystemen südamerikanischer Flußwässer

- (1) Igarape da Chachoreia
- (2) Igarape da Chachorinha
- (3) Chachoreia dos Indios
- (4) Rio Negro

Von Igarape da Chachorinha (2) abgesehen, ist die Huminsäure-Fraktion am stärksten vertreten. Aus dem Verhältnis zu den Huminsäure-Vorstufenmengen läßt sich ungefähr abschätzen, in welchem Zustand sich das System befindet: geringe HsV-Mengen zeigen, daß das System im Ablauf der Humifizierung schon recht weit fortgeschritten ist. Dies dürfte mit Ausnahme von (3) für alle übrigen Huminstoffsysteme nicht gelten: die verhältnismäßig hohen HsV-Gehalte lassen noch relativ "junge" Huminstoffsysteme erkennen. Es läßt sich daraus folgern, daß an der Migration, ausgehend von den Podsolen der Quellgebiete der Flüsse, huminsäurevorstufenreiches Material in erster Linie betroffen ist. Dieses dürfte während des Transports im Flußwasser zudem wenig verändert werden.

2.3 Eigenschaften der Huminstoffe aquatischer Systeme IR-Spektren

Die für Huminstoffe (durch ihre Uniformität) recht typischen IR-Spektren sind hier wenig ergiebig, bestätigen jedoch die vorstehenden Überlegungen. Das anorganische Adsorbat überwiegt und läßt verhältnismäßig schwer die organische Komponente erkennen (Abb. 4).

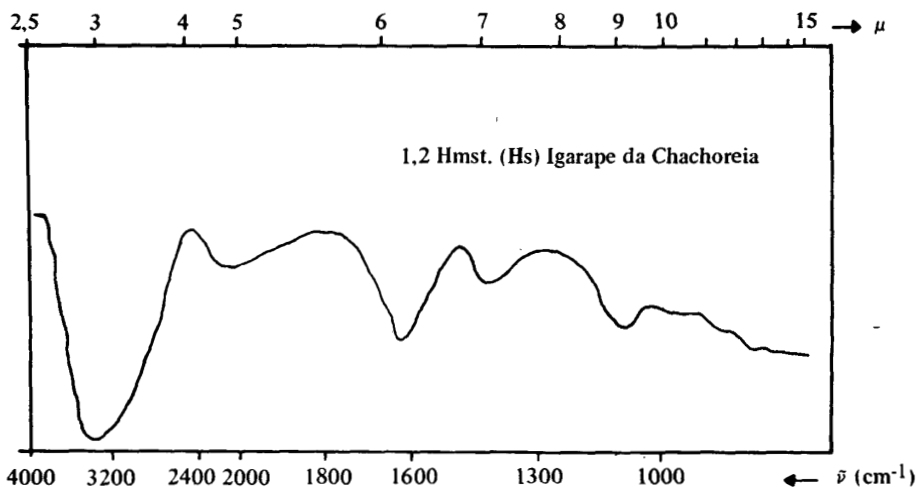


Abb. 4: IR-Spektrum d. Hmst aus Igarape da Chachoreia (1.2)

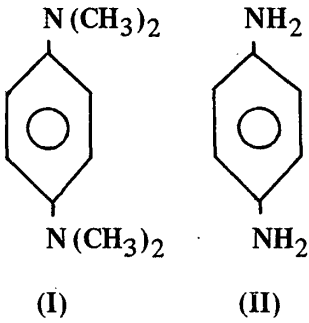
Für das Substrat 1.2 (Hs aus Igarape da Chachoreia) läßt sich feststellen:
Bande (sehr aufgeweitet) bei 3μ (3300 cm^{-1}):

- OH-Gruppen und H-Brücken
- $4,78 \mu$ (2100 cm^{-1}): $\text{Al}(\text{OH})_3$
- ~ $6,1 \mu$ (1630 cm^{-1}): Doppelbindungen C=C, C=O
- $7,1 \mu$ (1400 cm^{-1}): möglicherweise Ätherbrücken

ϵ -Übergänge

Das frühe Stadium mit der Bildung von Radikalen (SCHEFFER, ZIECHMANN, 1967) halten wir für die bestimmende Phase der Humifizierung. ϵ -Übergänge im Zuge einer intramolekularen Mesomerie schaffen die Möglichkeiten für die Ausbildung von Hauptvalenzbindungen und damit auch die eines für diese Gelegenheiten optimalen Stabilitätsgewinns. Erst wenn diese Möglichkeiten ausgeschöpft sind, weil eine Verteilung der Elektronen über viele mesomere Grenzzustände keinen ins Gewicht fallenden Energiegewinn mehr verspricht oder eine fortschreitende dreidimensionale Vernetzung die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen der fraglichen Molekülteile sehr herabsetzt, kann eine andere Bindungsart zu ϵ -Donator-Acceptor-Komplexen aufgrund einer intermolekularen Mesomerie führen. Komplexe dieser Art bilden sich zwischen elektrisch neutralen Molekülen (mit etwa 2% der Bindungsenergie von Kovalenzen), wenn diese über ϵ -anziehende bzw. -abgebende Gruppen verfügen. Da bei Huminstoffen beide Gruppen vorhanden sind und obwohl die ϵ -Acceptor- wie -Donator-Qualitäten nachgewiesen wurden (ZIECHMANN, 1972), konnte schließlich auch der Nachweis geführt werden, daß bei Huminstoffen zu erheblichen Anteilen ϵ -Donator-Acceptor-Komplexe vorliegen.

Die Substanz 1.2.3 (Rückstände von "Igarape da Chachoreia") wurde in Wasser suspendiert, schließlich mit HCl versetzt, dann mit Butanol extrahiert und bis zur Cl-Freiheit mit H_2O gewaschen. Der so gereinigte Butanol-Extrakt wurde auf eine Kieselgel-Folie gebracht und mit dem Laufmittel Butanol/Äthanol/ H_2O (4:1:1) chromatographiert und schließlich das Chromatogramm mit den Sprühreagenzien Tetramethyl-p-Phenylendiamin (I) und p-Phenylendiamin (II) behandelt. Da diese Verbin-



dungen ϵ -Donatoren sind, kann durch eine Anfärbung die ϵ -Acceptor-Qualität der Huminstoffe nachgewiesen werden.

Im Verlaufe der Zeit wird das anfärbende Reagenz durch den Luft-Sauerstoff selbst einer Oxydation (ϵ -Abgabe) unterliegen, so daß die gesamte Fläche blau angefärbt erscheint. Liegt indessen ein ϵ -Donator vor, der als Antioxydans die Oxydation des Tetramethyl-p-Phenylendiamin und damit seine Anfärbung verhindert, dann wird an dieser Stelle ein farbloser Fleck zurückbleiben.

Damit läßt sich ein Reagenz (TMe-p-PDA) in einem Nachweisgang - in entsprechendem zeitlichen Abstand natürlich - beide Qualitäten erkennen. (Abb. 5).

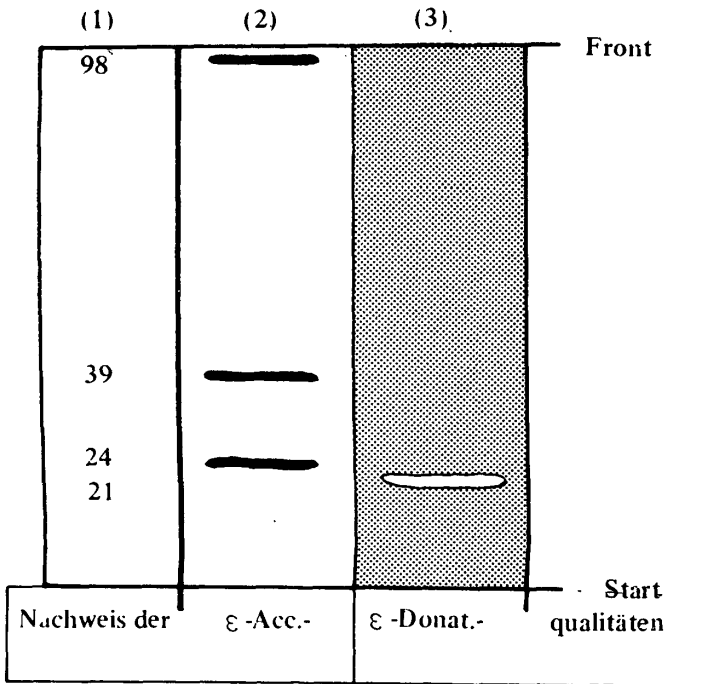


Abb. 5: Zum chromatographischen Nachweis der ϵ -Acceptor- und Donator-Qualitäten der Huminstoffe von Igarape da Chachoreia

- (1) hRf-Werte
 - (2) Fleckenbildung unmittelbar nach Anfärbung
 - (3) nach 20 Tagen
- Anfärbereagenz: TMe-p-PDA

Damit können auch für dieses Ökosystem die wichtigsten Verhaltensweisen der Huminstoffe als nachgewiesen gelten.

3. Allgemeine Überlegungen zur Wirkungsweise von Huminstoffen in Ökosystemen

Huminstoffe sind fast immer integrale Bestandteile terrestrischer Ökosysteme. Gewisse südamerikanische Flußwässer (Schwarzwässer) sind hervorragende Beispiele dafür, daß diese Naturstoffe auch Elemente aquatischer Ökosysteme sein können.

Ihre Einwirkungsmöglichkeiten sollte man als system-immanente (1) und systemüberschreitende (2) Effekte sehen, die beide letztlich für das beachtliche Reaktionsspektrum der Huminstoffe sprechen.

Schematisch lassen sich die fraglichen Wechselbeziehungen in der folgenden Darstellung (Abb. 6) zusammenfassen:

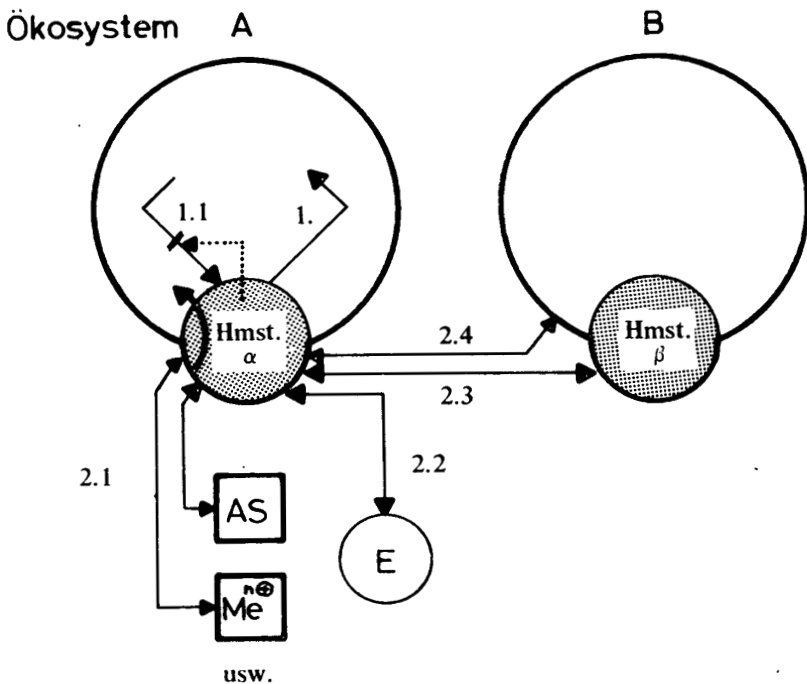


Abb. 6: Die chemische Bedeutung der Huminstoffe in Ökosystemen

(1) system-immanente Effekte

Steuerungsmöglichkeiten durch Beeinflussung

chemischer

physikalischer

physiologischer Prozesse

- z.B. 1.1 .Inhibition der Humifizierung: (SCHEFFER, ZIECHMANN, PAWELKE, 1959)
 system-immanente Organica fallen nicht der Humifikation "zum Opfer". Spezialisierte Stoffe (Enzyme, Biokatalysatoren usw.) bleiben als solche dem System erhalten.
- .Stabilisierung d. Redox-Verhältnisse
 d. pH-Wertes
 - .Leitungsvorgänge (Hmst als Halbleiter)
 - Festlegung und Freisetzung von system-immanenten Metallionen (Metallionenpool).

(2) system-überschreitende Effekte

- 2.1 "Huminstoff-Schleuse":
 Einbeziehung von systemfremden Ausgangsstoffen zur Huminstoffbildung (AS)
 Metallionen (Me^{2+})
 sowie anderer Substrate
 "via Huminstoffe"
- 2.2 Energieaustausch
 durch Lichtabsorption
 e^- -Anregungen
- 2.3 Wechselwirkungen mit "freien" oder zu anderen Systemen zählenden Huminstoffen (Hmst β)
 durch
 .Wasserstoffbrücken
 . e^- -DAK
 und damit Beeinflussung des Ökosystems B
- 2.4 Direkte Beziehung zu anderen Ökosystemen.

4. Zusammenfassung

1. Es wird über die Gewinnung von Huminstoffen aus südamerikanischen Flußwässern berichtet.
2. Als wesentliches Merkmal konnte auch bei diesen das Vorhandensein von
 e^- -Acceptor- und
 e^- -Donator-Qualitäten
 erkannt werden.
3. Anhand eines Schemas werden die Wirkungsmöglichkeiten der Huminstoffe in Ökosystemen diskutiert.

5. Resumo

1. Relata-se a obtenção das substâncias húmicas de águas fluviais sulamericanas.
2. Como característica essencial pode ser reconhecida a presença de e^- -receptores e e^- -doadores.
3. Com base em um esquema são discutidas as possibilidades de ação das substâncias húmicas em ecossistemas.

(Tradução por Dr. Reimar Schaden.)

6. Literatur

- GREENE, G., STEELINK, C. (1962): Structure of soil humic acid. II. Journ. of Organic Chemistry 27, 170
- KLEIST, H., MÜCKE, D. (1966): Stabile freie Radikale in Huminsäuren. Experientia 22, 166
- KLINGE, H. (1966): Tropische Podsole und Schwarzwasser. Umschau 66, 540
- ROCHUS, W. (1965): Die Gewinnung und Stabilisierung von Huminstoff-Fractionen. Mitt.Dtsch. Bodenkdl. Ges. 4; 301
- SCHEFFER, F., ULRICH, B.(1960): Humus und Humusdüngung. Stuttgart
- SCHEFFER, F., ZIECHMANN, W. (1967): Huminstoffe als Radikale. Z. Pflanzenern. u. Bodenkde. 116, 106-115
- SCHEFFER, F., ZIECHMANN, W., PAWELKE, G. (1959): Über die schonende Gewinnung natürlicher Huminstoffe. Z. Pflanzenern., Düng., Bodenkunde 85, 50
- STEELINK, C., TOLLIN, G. (1962): Stable free Radicals in Soil humic acid. Bioch. et biophys. acta 59, 25
- ZIECHMANN, W. (1960): Die Synthese von Huminstoffen im neutralen Milieu. Brennstoff-Chemie 41, 334-340
- ZIECHMANN, W. (1961): Gewinnung, Auftrennung und Charakterisierung von Huminstoffen. Z. Analytische Chemie 181, 503-513
- ZIECHMANN, W. (1961): Über das Auftreten von radikalischen Zwischenstufen bei der Bildung synthetischer Huminsäuren aus Hydrochinon. Die Naturwissenschaften 48, 456-457
- ZIECHMANN, W. (1972): Über die Elektronen-Donator- und Acceptor-Eigenschaften von Huminstoffen. Geoderma 8, 111-131
- ZIECHMANN, W., WAKIL, M. (im Druck): Natürliche Huminstoffe als ϵ -Donator-Acceptor-Komplexe (im Druck)

Anschrift des Autors:

Zum Druck angenommen im September 1974

Prof. Dr. W. Ziechmann
Interfakultatives Lehrgebiet Chemie
von-Siebold-Straße 2
D- 3400 Göttingen
BR Deutschland