

ANGEWANDTE CHEMIE

87. Jahrgang 1975
Heft 15
Seite 527–554

Organische Verbindungen in der Natur: Die Grenzen unseres Wissens^[**]

Von Max Blumer^[*]

Neuere Forschungen auf dem Gebiet der Geochemie und der Umweltwissenschaften lassen in Böden und Sedimenten ein außerordentlich kompliziertes Spektrum von organischen Verbindungen erkennen. Ihr Auffinden wurde lange Zeit sowohl durch vorstellungsmäßige als auch durch analytische Barrieren verzögert. Selbst heute können die besten Methoden diese Gemische nicht vollständig in ihre Einzelkomponenten zerlegen. Struktur und Häufigkeit dieser Verbindungen werden jedoch in der Geochemie und ebenso für die Einschätzung der möglichen biologischen Effekte und der Auswirkungen auf die Umwelt gebraucht. Die klassische Naturstoffanalyse wird diese Informationen schwerlich liefern; es ist eine realistischere Naturauffassung vonnöten, die die Grenzen unseres gegenwärtigen analytischen Könnens und unseres Wissens berücksichtigt.

*What we have learnt, is like
a handful of Earth,
While what we have yet to learn,
is like the whole World.^[1]*

1. Organische Geochemie und Umweltchemie, zwei parallele Forschungsgebiete

Das Vorkommen organischer Verbindungen in der Lithosphäre ist wegen deren ungewöhnlicher Eigenschaften seit langem bekannt, z. B. der Brennbarkeit von Kohle und der halbfesten oder flüssigen Konsistenz von Erdwachs, Erdöl und Asphalt. Wissenschaftliche Untersuchungen über Herkunft, Wirkung und Schicksal von Kohlenstoffverbindungen in der Natur sind dagegen relativ neu. Derartige Studien sind im wesentlichen in zwei verwandten interdisziplinären Wissenschaften betrieben worden, nämlich in der organischen Geochemie und in der Umweltchemie. Beide wuchsen und entwickelten sich schnell, blieben aber trotz ihrer engen Verwandtschaft

voneinander isoliert. Beide Forschungsrichtungen würden sicherlich von einem besseren Informationsaustausch gewinnen, und eine Vorstellung von der überwältigenden Vielfalt der Geochemie könnte dem Umweltchemiker und -biologen helfen, die Grenzen unserer heutigen Naturerkennnis richtig einzustufen.

Die *organische Geochemie* versucht, die chemischen, physikalischen und biologischen Prozesse bei der Bildung und Zerstörung organischer Verbindungen in der Natur sowie ihre Wechselwirkung mit der Umwelt über geologische Zeiträume hinweg zu verstehen; sie ist älter als die Umweltchemie und geht auf Treibs' Entdeckung von Anthrachinonfarbstoffen sowie Chlorophyll- und Häminderivaten in alten Sedimenten zurück^[2]. Diese Arbeiten haben die Suche nach weiteren fossilen Biochemikalien ausgelöst. Bis heute wurden viele gefunden: einige offenbar unverändert, die meisten aber durch chemische und physikalische Prozesse im Erdinnern abgewandelt.

Das Hauptziel der *organischen Umweltchemie* ist ähnlich: Herkunft, Zusammensetzung und Schicksal vor allem derjeni-

[*] Dr. M. Blumer
Woods Hole Oceanographic Institution,
Woods Hole, Massachusetts 02543 (USA)

[**] Woods Hole Oceanographic Institution, 3443. Mitteilung.

gen organischen Verbindungen in der heutigen Umwelt zu verstehen, die auf den lebenden Organismus einwirken. Besonders angelegen ist diesem Wissenschaftsgebiet die vernünftige Nutzung der Rohstoffvorräte durch den Menschen. Die größte Aktivität auf diesem Gebiet folgte der Entdeckung, daß organische Syntheseprodukte in der Umwelt erscheinen und in der Nahrungskette weitergeleitet werden sowie dem wachsenden Bewußtwerden, daß die Umwelt durch fossile Brennstoffe verschmutzt wird. Viele dieser Entdeckungen geschahen zufällig infolge unvorhergesehener Umweltprobleme, wie sie durch DDT, chlorierte Biphenyle, Alkylmetallverbindungen, chlorierte Olefine usw. entstanden.

Die Forschungsziele der organischen Geochemie und der Umweltchemie überschneiden sich (Tabelle 1). Die organische Geochemie befaßt sich eingehend mit dem Vorkommen, der Zusammensetzung und dem Umweltverhalten organischer Verbindungen, und zwar hauptsächlich mit der langsamem Umwandlung natürlicher Kohlenstoffverbindungen während geologischer Zeiträume. Im Gegensatz dazu konzentriert sich die Umweltchemie in einem engeren Rahmen auf das Verhalten organischer Verbindungen, vornehmlich der Synthetica, in der Umwelt und auf die Wechselwirkung dieser Verbindungen mit der Biosphäre.

Tabelle 1. Geochemie und Umweltchemie organischer Verbindungen.

Forschungsziele	Geochemie	Umfang und Zeitraum	Umweltchemie
Herkunft des Materials	bio- und geochemisch		synthetisch und fossil
Zusammensetzung	große Spannweite des Molekulargewichts und der Zusammensetzung		Molekulargewicht ca. 100–300, im wesentlichen aus C, H, Halogenen und Metallen aufgebaut
Wechselwirkung	die gesamte Umwelt		Biosphäre, Nahrungskette, Mensch
Umwandlung	langer Zeitraum; langsame Reaktionen		kurzer Zeitraum, schnelle Reaktionen
Schicksal	10 ⁸ und mehr Jahre		Jahrzehnte

Diese Unterschiede im Schwerpunkt geben auch die Bereiche möglicher Wechselwirkung an. Beispielsweise sollte die Geochemie der Kohlenwasserstoffe mit ihrer Kenntnis über Zusammensetzung, Stabilität und Abbau der Erdölbestandteile in der Natur für den Umweltchemiker Bedeutung besitzen; umgekehrt könnten die relativ schnellen Reaktionen einiger Organica in der heutigen Umwelt dem Geochemiker helfen, die ersten Stufen im natürlichen Abbau organischer Verbindungen zu verstehen.

Die beiden Gebiete haben jedoch mehr gemeinsam: Beide benutzen ähnliche Proben und Analysenmethoden und beide sind ähnlichen Verunreinigungsproblemen und Störungen der Analysen ausgesetzt. Umweltproben enthalten oft fossile Chemikalien, während Proben für geochemische Analysen zunehmend durch organische Syntheseprodukte, z. B. polychlorierte Biphenyle und Weichmacher, verunreinigt sind.

Im folgenden wird ein Überblick über einige grundlegende Aspekte der organischen Geochemie gegeben. Ihre Vielfalt und Fülle sowie das Wechselspiel zwischen dem Fortschritt der analytischen Methodik und unserer Einsicht in die Natur werden besonders betont; bei dieser Betrachtung zeigen sich die Lücken in unserem heutigen Wissen und in unserer Fähigkeit, die Wirkung organischer Chemikalien auf die Umwelt vorauszubestimmen.

*Why not inventory the gaps in our factual knowledge and general understanding in every field?*¹³⁾

2. Grundlagen und Bedeutung der organischen Geochemie

Die organische Geochemie behandelt die langsame Umwandlung biochemischer Produkte bei relativ niedriger Temperatur und während geologischer Zeiträume zu fossilen Verbindungen und schließlich zu Methan und Graphit („Diagenese“, Tabelle 2). Die meisten dieser Ausgangsstoffe sind durch Biosynthese unter Aufnahme von Sonnenenergie entstanden. Sie besitzen einen hohen Energieinhalt und geringe thermodynamische Stabilität und sind durch die charakteristische Metastabilität der Kohlenstoffverbindungen vor schnellem Zerfall geschützt. Aus der sehr großen Anzahl möglicher Strukturen haben selektive enzymatische Prozesse in lebenden Organismen nur eine begrenzte Zahl ausgewählt. Das typische sich wiederholende Bauprinzip (z. B. in Isoprenabkömmlingen) läßt den biochemischen Ursprung fossiler Verbindungen selbst nach teilweiser Zerstörung der geochemischen Struktur noch erkennen.

Während der thermodynamischen Stabilisierung im Laufe der Diagenese verliert eine biochemische Substanz einen Teil ihrer Überschußenergie. Diese Prozesse beginnen schon während der Ablagerung organischen Materials und enden schließ-

Tabelle 2. Organische Geochemie: Biochemische Produkte auf ihrem Weg zum Graphit.

	Biosynthese	Diagenese	Graphit
Energiebilanz	Aufnahme von Sonnenenergie	Abgabe und Umwälzung	Ende der Abgabe
Energieinhalt	hoch	mittel	niedrig
thermodynamische Stabilität	niedrig	mittel	hoch
Metastabilität	hoch	niedrig	—
Reaktivität	mittel	hoch	niedrig
Strukturelle Ordnung	hoch	niedrig	hoch
Vielfalt	mäßig	extrem hoch	—
Informationsgehalt	hoch	extrem hoch	niedrig
Wissensstand	sehr gut	mangelhaft	sehr gut

lich mit der Bildung der hoch geordneten und stabilen Graphitstruktur. Die Diagenese ist jedoch kein monotoner Prozeß. Inter- und intramolekulare Disproportionierungen können vorübergehend weniger beständige Verbindungen bilden, während aber insgesamt eine Stabilisierung des Systems stattfindet.

Der charakteristischste Zug der organischen Diagenese und der wichtigste im Zusammenhang mit dieser Diskussion ist die extreme strukturelle Vielfalt und Unordnung im Zwischenstadium auf dem Wege von der hochgradigen biochemischen Ordnung im Ausgangsmaterial zu der noch größeren kristallographischen Ordnung im Endprodukt Graphit.

Trotz der Bildung eines breiten Spektrums von Verbindungen aus relativ wenigen Vorläufern sind die diagenetischen Produkte nicht völlig statistisch verteilt. Erdöl ist beispielsweise kein statistisches Gemisch von Kohlenwasserstoffen. Dies

ist sowohl für die Geochemie als auch für die Umweltwissenschaften wichtig. Die Untersuchung einer statistisch zusammengesetzten Mischung böte weit weniger Anreiz, und da die relative Häufigkeit ihrer Bestandteile voraussagbar und konstant wäre, könnte die Wirkung auf die Umwelt leichter vorausgesehen werden.

Unser Verständnis der Prinzipien der organischen Geochemie genügt für viele Anwendungszwecke, z. B. für die Suche nach fossilen Brennstoffen. Wir kennen den Ursprung der Kohlenstoffverbindungen und wissen über Triebkraft und Richtung ihrer diagenetischen Umwandlung sowie über das Ende des Prozesses bescheid. Auf einer detaillierteren molekularen und mechanistischen Ebene wissen wir weit weniger; wir kennen noch nicht einmal das Ausmaß der chemischen Umwandlung im Erdinnern, haben die natürlich vorkommenden chemischen Verbindungen nur begrenzt erfaßt und wissen praktisch nichts über die spezifischen Mechanismen und die Geschwindigkeiten der diagenetischen Umwandlungsprozesse^[4].

Der Grund für das bisherige Fehlen eines tieferen Einblicks in die organische Geochemie liegt in ihrer großen Vielfalt und der Schwierigkeit, Gemische aus derart vielen organischen Verbindungen analytisch vollständig aufzutrennen. Im Hinblick auf die Bedeutung geochemischer Produkte in der Umwelt von heute soll die Frage der Vielfalt ihrer Zusammensetzung näher behandelt werden.

“Information explosion” is a well recognized phrase ... but all viable theories have led to an ignorance explosion.^[3]

3. Wie kompliziert ist die organische Chemie der Natur?

Die Naturstoffchemie hat große Triumphe mit der Isolierung und Strukturaufklärung der wesentlichen organischen Bausteine lebender Organismen errungen. Auf ähnliche Weise hat die Entdeckung fossiler biochemischer Substanzen in geologischen Proben viel zum Wachstum der organischen Geochemie beigetragen. Die Bedeutung dieser Funde hat vielleicht zu der Annahme verleitet, daß wir jetzt kurz vor dem Verständnis von Ursprung und Aufbau der meisten organischen Verbindungen in der Natur stehen. Dennoch spricht vieles dafür, daß dem nicht so ist, besonders hinsichtlich des allgegenwärtigen organischen „Untergrundes“ in Wässern, Böden und Sedimenten. Diese enthalten zahlreiche organische Verbindungen von niedermolekularen Gasen zu Polymeren und von unpolaren Kohlenwasserstoffen zu multifunktionellen und polaren Verbindungen – ohne leicht ersichtliche strukturelle Verwandtschaft mit biochemischen Substanzen. Die Untersuchung dieses Materials erschien in der Vergangenheit weniger wichtig als die Suche nach spezifischen Verbindungen von nachweisbar biochemischem Ursprung. Dank der höheren Auflösung neuerer Analysentechniken erkennen wir jedoch heute immer häufiger derart komplizierte Gemische in Umweltproben.

3.1. Erdöl

Natürlich ist es wohl bekannt, daß sich Erdöl aus einer erstaunlichen Anzahl paralleler und sich überschneidender homologer Reihen von Kohlenwasserstoffen sowie aus zahlreichen Schwefel-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Metallverbindun-

gen zusammensetzt, von denen nur wenige ihre biochemischen Vorfahren offenkundig werden lassen. Zwar separiert die Gaschromatographie die niedrigst siedenden Kohlenwasserstoffe des Erdöls, doch steht die vollständige Auftrennung der höher siedenden Komponenten irgendeines Rohöls noch aus. Selbst mit den besten analytischen Mitteln wiesen *Coleman et al.*^[5] in hochsiedenden Petroleumfraktionen eine Vielfalt nach, die das Auflösungsvermögen ihrer Analysenmethoden weit übertraf. Folglich bleibt die Charakterisierung weiterhin auf die Angabe der Molekulargewichtsverteilung innerhalb der sich überlagernden homologen Reihen beschränkt; die vielen Isomeren werden nicht getrennt und die Häufigkeitsbestimmung einzelner Komponenten unterbleibt.

Die Kohlenwasserstoffgemische in alten Sedimenten und Ölschiefern scheinen ebenso kompliziert zu sein, sind allerdings weniger eingehend untersucht worden. Zudem enthalten Sedimente ein breiteres Spektrum von Polymeren, deren Strukturen die der niedermolekularen Kohlenwasserstoffe und Nichtkohlenwasserstoffe teilweise replizieren; diese sind noch unaufgetrennt und strukturell nahezu unerforscht.

Ist diese gesicherte Vielfalt in der Zusammensetzung fossiler Kohlenwasserstoffe einzigartig oder wird sie in anderen Klassen natürlicher Kohlenstoffverbindungen ebenfalls erreicht oder sogar übertroffen? Die Hinweise mehren sich, daß die fossilen Kohlenwasserstoffe in ihrer Vielfalt nicht einmalig dastehen. Die Einführung funktioneller Gruppen in das Kohlenwasserstoffgerüst macht zusätzliche strukturelle Permutationen möglich, und viele von ihnen sind vielleicht in der Natur realisiert. Daß diese gemeinhin nicht bekannt sind, kann hauptsächlich auf das ungenügende Auflösungsvermögen unserer Analysenmethoden zurückgeführt werden.

3.2. Porphyrine

Ein interessantes Beispiel bieten die fossilen Porphyrine. *Treibs* und andere Forscher benutzten bei ihren ersten Analysen klassische organische Methoden: Kristallisation, Säulenchromatographie und Spektrometrie im Sichtbaren. Die Analysen zeigten scheinbar das Vorliegen einiger leicht voraussehbarer und erklärlicher Komponenten an, die als in reiner Form isoliert betrachtet wurden (Abb. 1). Dieselben Methoden wurden in den drei Jahrzehnten nach der Entdeckung weiterhin angewendet, und die Zahl der bekannten fossilen Pigmente nahm bis zur Mitte der sechziger Jahre nur langsam zu. Dieses langsame Wachstum beruhte nicht auf der fehlenden Aktivität in diesem Gebiet, sondern hauptsächlich auf dem beschränkten Auflösungsvermögen der benutzten Methoden. Tatsächlich wurde während dieser Zeit in Hochschul- und Industrielabatorien intensiv gearbeitet, da die fossilen Porphyrine als vielversprechend für die Rohöl-Sediment-Korrelation und für andere geochemische Fragen angesehen werden. Ironischerweise stellten einige Laboratorien ihre Anstrengungen auf diesem Gebiet als unproduktiv ein, kurz bevor neue Trennungsmethoden schließlich die große Vielfalt und damit den großen geochemischen Informationsgehalt dieser fossilen Pigmente demonstrierten.

Für jemanden, der damals auf diesem Gebiet gearbeitet hat, ist der Gedanke an die Zehntausende von Pigmenten demütigend, die er täglich unter völliger Unkenntnis ihrer Existenz handhabte. Dies ist ein Beispiel „reiner Unwissenheit“^[3], „der Unwissenheit, die wir noch nicht erkennen“.

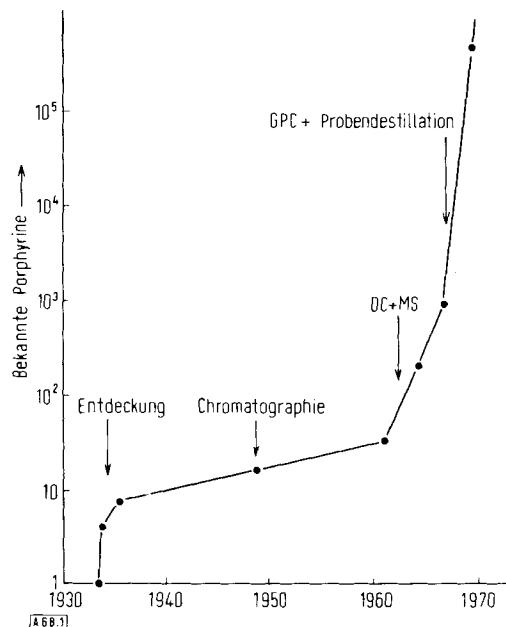


Abb. 1. Treibs' Entdeckung fossiler Chlorophyllideivate markiert den Beginn der organischen Geochemie [2]. Nach der Entdeckung verhinderte die beschränkte analytische Auflösung drei Jahrzehnte lang die Erkenntnis der komplizierten Zusammensetzung dieser Pigmente – und der Vielfalt der geochemischen Prozesse, durch die sie gebildet werden. Abkürzungen: DC = Dünnenschichtchromatographie, MS = Massenspektrometrie, GPC = Gelpermeationschromatographie.

Die Kombination neuer Trennungsmethoden wie Dünnenschichtchromatographie und Gelfiltration mit neuen Methoden der Endanalyse – insbesondere der Massenspektrometrie und der Probendestillation – zeigte schließlich die Existenz zahlreicher ausgedehnter und sich überschneidender, homologer wie isomerer Reihen auf, deren Einzelverbindungen selbst für ein einziges Sediment wahrscheinlich in der Größenordnung von 10^5 liegen^[6]. Wie in der Erdölchemie bleibt heute auf diesem Gebiet wenig Hoffnung, daß viele Verbindungen rein isoliert werden, außer möglicherweise die niedrigstmolekularen. Aber selbst wenn dies geschieht, werden wir der genauen Strukturkenntnis einiger weniger ausgewählter Verbindungen nicht mehr so viel Bedeutung beimessen dürfen, wie es in der Vergangenheit geschah.

3.3. Carbonsäuren

Fossile Carbonsäuren sind eine andere Klasse natürlich vorkommender organischer Verbindungen, die mit den Kohlenwasserstoffen bezüglich der komplizierten Zusammensetzung wetteifern können^[7]. Vor einigen Jahren habe ich mit Professor Eglinton und seinen Mitarbeitern die Fettsäuren in einigen Ölschiefern untersucht^[8]. Wir suchten insbesondere nach vielleicht vorhandenen Iso- und Anteisosäuren sowie nach Isoprenoiden neben den bekannten geradkettigen Säuren. Bezeichnenderweise wurden die Säuren, deren Vorliegen wir vermuteten, auch gefunden. Wie schwierig es ist, die „reine Unwissenheit“ zu überwinden, zeigt unsere damalige Behauptung bezüglich der Anzeichen für mehrere Reihen unerwarteter Säuren, nämlich daß „weitergehende Spekulationen zur Zeit ungerechtfertigt sind“! Ebenso erscheint es uns heute viel bedeutsamer, daß unsere Analysen an gepackten Gaschromatographiesäulen genau so viele Verbindungen aufzeigten wie es dem theoretischen Auflösungsvermögen der Säulen (fünf Säuren pro C-Zahl) entsprach! Dies wies auf das Vorliegen

unvermuteter Verbindungen hin, und die weiteren Anzeichen der Gaschromatographie für zusätzliche, nicht aufgetrennte Komponenten hätten uns zu einer eingehenderen Suche mit anderen Methoden nach der Struktur der unerwarteten Säuren veranlassen sollen. Eine solche Ausweitung unserer Untersuchung hätte durchaus zu einer umfassenderen und geochemisch realistischeren Interpretation führen können.

Das Verständnis der organischen Umweltchemie und der Prozesse bei der Bildung, Umwandlung und Zerstörung der organischen Verbindungen steht und fällt mit der Erkenntnis, daß hier überaus verwickelt zusammengesetzte Gemische vorliegen – eine möglicherweise allen fossilen Verbindungen gemeinsame Eigenart. Dies mag bisher vornehmlich Geochemiker betroffen haben; da jedoch fossile Verbindungen durch Verwitterung und Auswaschung in die Welt von heute gelangen, beschäftigen sie zunehmend auch Umweltchemiker und -biologen. Langsame geochemische Prozesse dürften jedoch nicht die einzige Quelle komplizierter organischer Verbindungsreihen in der heutigen Umwelt sein.

3.4. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Unsere Arbeiten über polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (Polyarene)^[9] in Böden und jungen Sedimenten legen nahe, daß komplizierte Kohlenwasserstoffgemische auch gegenwärtig gebildet werden; sie sind mit heutigen Analysenmethoden ebenso schwer aufzutrennen wie ihre fossilen Analogen. Die Kenntnis der Vielfalt in solchen Polyarengemischen hat sich langsam entwickelt – in überraschender Übereinstimmung mit der historischen Entwicklung auf dem Porphyringebiet (Abb. 2).

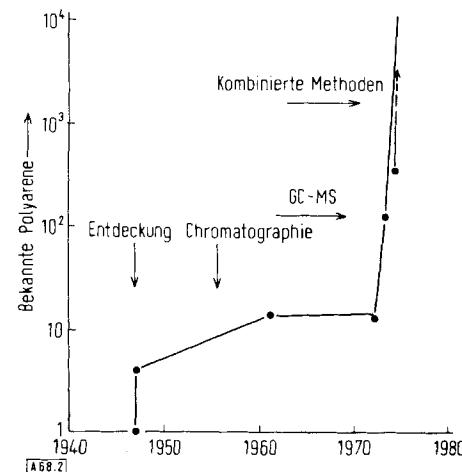


Abb. 2. Unser Einblick in die Zusammensetzung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (Polyarene) in der Umwelt wurde durch unzureichende Methoden verhindert. Über mehr als zwei Jahrzehnte nach Kerns Entdeckung [10] ahnten wir noch nichts von der Existenz ausgedehnter und sich überschneidender homologer Reihen dieser Kohlenwasserstoffe und ihrer Cycloalcan- wie Schwefelanalogen. Abkürzungen: GC = Gaschromatographie, MS = Massenspektrometrie.

Nachdem Kern^[10] Chrysen im Boden entdeckt hatte, stieß er alsbald auf einige weitere aromatische Verbindungen. Die ausgeprägte biologische Aktivität einiger polycyclischer Kohlenwasserstoffe regte zahlreiche weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet an. Wiederum gaben die klassischen Methoden nur beschränkten Einblick in die Zahl der tatsächlich in der

Umwelt vorkommenden Verbindungen, und wiederum arbeiteten wir täglich mit Sedimentextrakten, die hunderte oder tausende von substituierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen enthielten, von deren Existenz wir nichts ahnten! Mehr als zwei Jahrzehnte verstrichen nach der Entdeckung, bis neue Techniken (Dünnschicht-, Gelpermeations- und Gaschromatographie, Massenspektrometrie und Probendestillation) höhere Auflösung ermöglichten und die unvorhergesehenen Kohlenwasserstoffe erkennen ließen.

In den vier diskutierten Gebieten der organischen Geochemie hat vor kurzem der analytische Fortschritt, insbesondere die Kombination unabhängiger Methoden, das analytische Trennvermögen um mehrere Größenordnungen verbessert. In jedem Fall wich die Grenze des Unbekannten rasch zurück, während wir glaubten, uns ihr zu nähern. Auf jedem dieser Gebiete fehlt noch eine vollständige Analyse der Zusammensetzung; sie scheint jenseits der Grenzen gegenwärtiger analytischer Kunst zu liegen. Dies sind vermutlich keine isolierten Beispiele. Die Beziehung zwischen den bestehenden Grenzen der analytischen Möglichkeiten und unserem Einblick in die Vielfalt der Natur (Abb. 1 und 2) dürfte für die Situation auch in anderen rasch wachsenden Gebieten der beobachtenden Wissenschaften typisch sein.

3.5. Synthetische organische Verbindungen in der Natur

Alle bisher besprochenen Verbindungen sind die Produkte natürlicher organischer Prozesse. Während der letzten Jahrzehnte sind jedoch zunehmende Mengen synthetischer organischer Verbindungen in der Umwelt aufgetaucht. Wie einfach oder wie kompliziert sind diese Gemische zusammengesetzt?

Bei vielen organischen Synthesen entstehen neben dem gewünschten Produkt beträchtliche Mengen an Abfall. Der sprichwörtliche „schwarze Teer“ des synthetischen Labors ist ein Beispiel für diese strukturell unerforschten Nebenprodukte, die einen weiten Bereich an Funktionalität, Reaktivität und Molekulargewicht umfassen können. Andere synthetische Prozesse, besonders in der Petrochemie, sind relativ sauber, aber selbst hier können die Produkte von geringen Konzentrationen komplizierter und unerwünschter Nebenprodukte begleitet sein. Solche Abfall- und Nebenprodukte gelangen durch Vermüllung oder durch Verteilung infolge des normalen Gebrauchs des Hauptproduktes in die Umwelt. Sie werden vielleicht nur erkannt, wenn sie unerwartete Umweltprobleme aufwerfen. Mit der ihnen oft eigenen Vielfalt und besonders nach ihrer Verdünnung und Vermischung mit anderen natürlichen Chemikalien stellen diese *Synthetica* der Umweltanalyse ebenso schwierige Probleme wie die geochemischen Produkte.

Die Analyse von Umweltproblemen dient verschiedenen Zwecken, z. B. der Industrie, der geochemischen Forschung, Umweltstudien oder ökologischen Untersuchungen. Die für eine Analyse notwendige Zeit und damit die Kosten hängen vom Aufwand ab. Wenn wir die Natur als so kompliziert anerkennen, daß eine vollständige Analyse gegenwärtig nicht möglich ist, müssen wir fragen, wie umfassend eine Analyse sein und wie weit unser Naturverständnis gehen muß, damit wir Trugschlüsse in der Auswertung der Analysen vermeiden können.

*It seems likely
that our ignorance
is as great as it ever was.^[3]*

4. Müssten wir die chemische Vielfalt der Natur verstehen?

Je nach dem Zweck einer Umweltanalyse variiert auch das erforderliche Maß an analytischer Auflösung. Soweit sich die industrielle Chemie mit dem Abbau oder der drastischen Umlagerung chemischer Strukturen befaßt, z. B. in der Erdölraffination, benötigt sie nur eine relativ grobe Kenntnis der Detailzusammensetzung. In der Geochemie ist die Situation anders; ohne ein angemessenes Verständnis der Vielfalt fossiler organischer Verbindungen können wir nur begrenzten Einblick in die Kompliziertheit natürlicher Vorgänge erhalten. Dies wird durch die Geschichte der Porphyrin-Geochemie deutlich illustriert: Die ungenügende analytische Auflösung hat während mehrerer Jahrzehnte das Ausmaß der geochemischen Prozesse verborgen gehalten, welche die Struktur dieser Pigmente abwandeln.

Dennoch benötigen Geochemiker trotz des Bedürfnisses nach detaillierter Strukturanalyse nur selten die umfassende Kenntnis aller Bestandteile einer geochemischen Probe; viel wichtiger als die Bestimmung einiger ausgewählter Verbindungen ist die genaue Beschreibung der Hauptstrukturmerkmale, des Molekulargewichtsbereichs und des allgemeinen Verteilungsmusters innerhalb homologer Reihen. Dies sind die wichtigsten Merkmale, die durch geochemische Prozesse geprägt wurden und sie widerspiegeln. Selbst mit derartigen Teilanalysen und mit Methoden, die für die vollständige Trennung komplizierter Gemische in Einzelkomponenten ungeeignet sind, haben Geochemiker wichtige Beiträge zur reinen und angewandten Wissenschaft (z. B. Lagerstättenkunde) geleistet, und manche fundamentale geochemische Fragen könnten wohl immer noch durch relativ einfache analytische Untersuchungen beantwortet werden^[11].

Einen noch höheren Grad an struktureller Einsicht in die Zusammensetzung komplizierter organischer Gemische erfordert die Umweltchemie und -biologie. Die biologischen Auswirkungen von Chemikalien hängen unmittelbar von ihrer chemischen Feinstruktur ab, und zwar in einer Weise, die sich trotz intensiver pharmazeutischer Forschung im Ganzen noch nicht verstehen läßt. Deshalb müßten alle Komponenten eines natürlichen organischen Gemisches bekannt sein, bevor seine biologische Auswirkung vollständig vorhergesagt werden kann. Selbst wenn solch eine eingehende Analyse möglich wäre, setzt eine Deutung die Kenntnis aller synergistischen und antagonistischen Effekte voraus sowie die Verfügbarkeit der reinen Verbindungen für biologische Tests mit all ihren Einschränkungen.

Die kritische Abhängigkeit der biologischen Aktivität von der chemischen Feinstruktur zeigten Hoffmann et al.^[12]. Diese Autoren testeten die Carcinogenität des reinen Chrysens und seiner sechs isomeren Methyllderivate (Tabelle 3). Während Chrysens höchstens ein schwaches Carcinogen ist und weitere fünf Methylisomere selbst inaktiv sind, ist 5-Methylchrysen ein starkes Carcinogen. Dieselbe Verbindung und auch das isomere 3-Methylchrysen sind ausgeprägte Krebsauslöser, wenn sie gleichzeitig mit einem Cocarcinogen aufgetragen werden, das selber inaktiv ist.

Mit höherer Alkylsubstitution werden viele weitere Isomere formal möglich; viele von ihnen kommen vielleicht in fossilen Brennstoffen^[5], in Böden und jüngeren Sedimenten^[9, 13] gemeinsam mit Chrysens und Methylchrysenen vor. Ihre molekulare Feinstruktur ist ebenso unerforscht wie ihre biologische

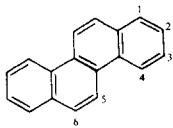


Tabelle 3. Carcinogenität von Chrysene und seinen Methylderivaten [12].

	Methylchrysene						
	Chrysene	1-Me	2-Me	3-Me	4-Me	5-Me	6-Me
Krebs-erreger	?	—	—	—	—	++	—
Krebs-auslöser [a]	+	+	+	++	+	++	+

[a] Nur in Gegenwart eines Cocarcinogens wirksam.

Frage: Ein breites Spektrum weiterer Alkylchrysene (und anderer Arene) kommt in jungen und alten Sedimenten sowie im Erdöl vor [9, 13]. Wie können wir ihre biologische Wirkung – allein oder in komplizierten Gemischen – beurteilen?

Aktivität; zudem sind wenige reine Standardverbindungen für einen Biotest verfügbar. Selbstverständlich kann der Umweltchemiker und -biologe ihre physiologischen Effekte und ökologischen Auswirkungen nicht aus dem bloßen Wissen vorhersagen, daß solche möglicherweise aktiven Verbindungen in Umweltproben vorkommen, ohne einen genauen Einblick in ihre Häufigkeit und Struktur zu besitzen.

So legt diese Übersicht nahe, daß Umweltchemiker und -biologen die vollständigste Analyse brauchen und die Vielfalt der natürlichen Kohlenstoffverbindungen am besten kennen müssen. In ihren Bedürfnissen und ihrer Motivierung sind sie weit von denjenigen technischen Chemikern entfernt, die sich mit einem viel oberflächlicheren Naturverständnis zufriedengeben können. Im Hinblick auf beispielsweise die Auswirkungen einer Ölverschmutzung würden letztere vermutlich in Begriffen der Grobzusammensetzung denken wie Flüchtigkeit, Löslichkeit, Gehalt an Schwefel, Stickstoff und Spurenmetallen, Anteilen an Alkanen, Naphthenen und Arenen in der Kohlenwasserstoff-Fraktion etc. Dem Umweltchemiker sind diese Begriffe fremd, er sucht – und wird enttäuscht durch die Schwierigkeit, sie zu erhalten – genaue Strukturinformationen, die er in eine Abschätzung der biologischen Auswirkung ummünzen kann. Im folgenden wird diskutiert, wie brauchbar die gegenwärtige analytische Kunst zur Auf trennung der komplizierten natürlichen Gemische und zur Vermittlung der Einsichten ist, die für die Vorhersage biologischer Auswirkungen von Chemikalien in der Umwelt gebraucht werden.

*We have heard the paeans
for our great capabilities
and the criticisms for these
at the same time.^[3]*

5. Eignet sich die heutige Analysentechnik zum Studium der natürlichen Vielfalt?

Die Kunst der organischen chemischen Analyse ist während der letzten Jahrzehnte rasch fortgeschritten. Analysen von Struktur und Zusammensetzung, die früher das Material ganzer Doktorarbeiten abgegeben hätten, werden heute routinemäßig innerhalb von Tagen, wenn nicht von Stunden durchgeführt. Der phänomenale Fortschritt der Gaschromatographie läßt uns heute selbst untergeordnete Komponenten in komplizierten Gemischen erkennen und oft identifizieren. Die Massen-

spektrometrie blüht und scheint noch große Möglichkeiten zu besitzen, speziell in der Kombination mit der Gas- und Flüssigkeitschromatographie, mit der automatischen Datenverarbeitung und mit neuen Ionenquellen, die eine wesentliche genauere Kontrolle des Anregungsprozesses erlauben.

Die meisten Wissenschaftler und Gerätehersteller sind enthusiastisch über diese Instrumente und deren Forschungs- und Verkaufsmöglichkeiten. Aber nachdem wir jetzt eine Ahnung von der überwältigenden Vielfalt der Natur bekommen haben und die Notwendigkeit detaillierter Strukturkenntnis verstehen, sollten wir einen zweiten Blick auf die Eignung unserer Methoden und Geräte und ihr Auflösungsvermögen werfen (Tabelle 4).

Tabelle 4. Analytisches Auflösungsvermögen.

Methode	Anzahl der getrennten Verbindungen
Spektroskopie roher Gemische	
UV-Spektroskopie	2-5
IR-Spektroskopie	2-5
Fluoreszenz-Spektroskopie	2-5
Massenspektrometrie	10-100
Trennungen	
Gegenstromverteilung	5-10
Dünnschichtchromatographie	5-10
Destillation	10 und mehr
Säulenchromatographie, einschließlich wechselnder Laufmittel und Ionenaustauscher	20 und mehr
Hochleistungsfüssigkeitschromatographie	20 und mehr
Gaschromatographie (gepackte Säulen)	100 (5 pro C-Zahl)
Gaschromatographie (Kapillarsäulen)	1000 (5 pro C-Zahl)

Kombinierte Methoden: Im Idealfall, wenn jede Methode auf eine andere physikalische oder chemische Eigenschaft der Moleküle anspricht, kommt die Gesamtauflösung dem Produkt aller Einzelauflösungen nahe

Es scheint, daß im allgemeinen die Analyse roher, nicht vorgetrennter Gemische – selbst mit den besten Spektralmethoden – nur die Erkennung einer begrenzten Anzahl von Komponenten zuläßt. Unter diesen Methoden steht die Massenspektrometrie an der Spitze, aber auch sie läßt im Gemisch eher Verbindungsklassen als Einzelkomponenten erkennen. Sie arbeitet zwar gut mit Anregungsmethoden, die das Molekülion gegenüber den Fragmenten bevorzugen, aber dann bringt uns die Unterdrückung des Molekülzerfalls um die Strukturinformationen, die zur Erkennung individueller Verbindungen nötig sind. Die mathematische Analyse der linienreichen Spektren, die ohne Unterdrückung des Zerfalls erhalten werden, ist zwar möglich, erreicht aber wegen der mangelnden Reproduzierbarkeit bei der Anregung und wegen der statistischen Streuung schnell ihre Grenzen. Daher kann selbst die Massenspektrometrie ohne vorherige Fraktionierung der Probe bestenfalls einige zehn Komponenten in einem komplizierten Gemisch erkennen, und das reicht für die Analyse von Umweltproben kaum aus.

Eine wesentlich höhere Auflösung läßt sich durch mehrstufige Verteilung, vor allem bei chromatographischem Arbeiten, erreichen. Wie Kovats^[1,4] so hervorragend für den Fall der Gaschromatographie demonstriert hat, ergeben diese Trennverfahren zugleich auch einen ausgezeichneten Einblick in die Struktur der beteiligten Verbindungen. Die höchste Auflösung ist in der Kapillargaschromatographie erreicht worden, die bis zu tausend Verbindungen in einem Durchgang auftrennen kann. Viele Chemiker nähren die Hoffnung, daß die Flüssigkeitschromatographie nachziehen und die Auflösung der Gaschromatographie schließlich sogar übertreffen wird, und

daß sich Proben trennen lassen, die gaschromatographisch nicht leicht zu bearbeiten sind.

Trotz der guten Auflösung der chromatographischen Verfahren können sie die besprochenen komplizierten natürlichen Gemische nicht vollständig zerlegen. Die Gaschromatographie, die sich ideal zur Analyse von Kohlenwasserstoffen mit hoher Flüchtigkeit, geringer Polarität und mäßiger Reaktivität eignet, ist selbst auf dem Erdölgebiet unzureichend. Die Zahl der Bestandteile einer Ölprobe kann das ausgewiesene hohe Auflösungsvermögen der Gaschromatographie um mehr als den Faktor 10^3 übertreffen! Mit anderen Worten: Das Gaschromatogramm eines Öls zeigt uns womöglich weniger als ein Zehntel Prozent aller vorhandenen Komponenten! Andere Umweltproben, die polares Material mit höherem Molekulargewicht enthalten, lassen sich gaschromatographisch überhaupt nicht untersuchen, und für ihre Trennung steht noch kein einzelnes ähnlich leistungsfähiges Verfahren zur Verfügung.

Das gegenwärtig schnelle Anwachsen unserer Fähigkeit, die wahre Vielfalt natürlicher organischer Gemische zu erkennen, beruht nicht auf irgendeinem einzelnen Analysenverfahren, dessen Auflösungsvermögen immer noch begrenzt ist, sondern auf der Einführung von Analysenmethoden in die Geo- und Umweltchemie, die mehrere analytische Prinzipien kombinieren. Die höchste Auflösung wird erreicht, wenn die beteiligten Methoden auf unabhängige physikalische und chemische Eigenschaften der zu untersuchenden Substanzen ansprechen. Im Idealfall nähert sich das Auflösungsvermögen des kombinierten Einsatzes dann dem Produkt des Auflösungsvermögens der Einzelverfahren.

Die Leistungsfähigkeit dieses Vorgehens wird gut durch die Analyse eines hochsiedenden Rohöldestillats von *Coleman et al.*^[5] veranschaulicht. Diese Autoren wandten die Destillation, die Gelpermeation, die Adsorptionschromatographie, die Elementaranalyse und die Massen- sowie Kernresonanzspektroskopie an. Jedes Verfahren reagiert auf andere Strukturmerkmale der Kohlenwasserstoffe und Heteroverbindungen im Erdöl, und kombiniert bieten sie einen viel genaueren Einblick in die Zusammensetzung von Rohöl als es selbst der Kapillargaschromatographie allein möglich wäre. Eine derartige Kombination von Methoden bringt nicht nur eine höhere Auflösung, sondern erzielt sie auch rasch und oft mit relativ einfachen Einzelschritten. Sie ist viel billiger als das Anstreben extrem hoher Auflösung mit einer einzigen Methode.

Es ist bezeichnend, daß selbst die besten Kombinationen analytischer Verfahren, die das höchste Maß an Auflösung gestatten, weder ein Rohöl noch die Porphyrine oder die Säuren alter Sedimente, noch die aromatischen Kohlenwasserstoffe neuerer Sedimente in die Einzelkomponenten aufgetrennt haben. Die meisten organischen Umweltchemikalien kommen auf einem komplizierten Untergrund von Bio- und Geochemikalien sowie von *Synthetica* vor, und es ist kaum anzunehmen, daß die vollständige Analyse in diesen Fällen einfacher ist als in den obigen. Bisher scheint jeder neue analytische Fortschritt eine größere Vielfalt der Natur enthüllt zu haben; die „Explosion des Wissens“ fand in der „Explosion der Unwissenheit“ ihr Gegenstück^[3]. Daraus ergibt sich, daß wir im Augenblick den Umweltchemikern und -biologen oft nicht die detaillierten Analysen liefern können, deren sie zum Verständnis der Wechselbeziehung von Chemikalien in der Umwelt mit lebenden Organismen bedürfen.

It might be helpful to remind ourselves of the sizeable incompleteness of our understanding of nature and the world around us.^[3]

6. Die Folgerungen

Die Erkenntnis, daß die organische Geochemie – und wahrscheinlich auch die organische Chemie der heutigen Umwelt – so außerordentlich kompliziert ist, stammt aus neuester Zeit, wenn auch Erdöl schon lange als sehr schwieriges analytisches Problem bekannt war. Plötzlich scheinen nun in unserem Studium der Umwelt die Methoden der Naturstoffchemie, die in der Biochemie und anfangs auch in der Geochemie so erfolgreich waren, aussichtslos zu sein. Der Grund dafür liegt nicht so sehr in der Begrenzung unserer Fähigkeit, zu trennen und zu analysieren, sondern in der großen Vielfalt der Umweltchemikalien, den sich verbietenden Kosten einer vollständigen Analyse und dem begrenzten Vorrat an Mitteln und Fachkräften.

Es scheint heute, daß wichtige Fragen unbeantwortet bleiben werden (z. B. „Welche alkylierten Chrysene kommen alle in jüngeren Sedimenten vor, und welche biologische Auswirkung haben sie“?) – nicht weil diese Fragen grundsätzlich nicht zu beantworten sind, sondern wegen der großen Anzahl gleich wichtiger anderer Fragen und der unübersichtlichen Zusammenhänge („Welche alkylierten Benzanthracene, Benzothiophene, Benzopyrene usw. kommen alle in der Umwelt vor, welche biologische Auswirkung haben sie und welche Synergismen und Antagonismen treten dabei innerhalb dieser Gruppe und mit anderen Umweltchemikalien auf etc. ?“).

An diesem Punkt trennt sich die Forschung des Naturstoffchemikers von der des Umwelt- und Geochemikers. Natürliche organische Verbindungen in nichtlebenden Systemen sind viel zu kompliziert, um sich dem anspruchsvollen, aber langsamen Vorgehen des ersteren zu beugen, und es ist schwierig, seinen Kriterien für den Wert einer Untersuchung zu genügen, nämlich: Reinheit der isolierten Verbindungen und vollständige Beschreibung in physikalischer wie chemischer Hinsicht. Selbst wenn dieses Ziel für eine oder ein paar Komponenten eines Gemisches erreicht werden könnte, wäre die Signifikanz geringer als in der Biochemie, weil wir Vorkommen und Bedeutung einer weit größeren Anzahl von Verbindungen mit gleichem Informationsgehalt außer acht ließen.

Ein beträchtlicher Anteil der geochemischen Arbeiten ist noch den Methoden der Naturstoffchemie verhaftet, und genauso geht ein Großteil der heutigen Umweltanalyse, etwa die Suche nach spezifischen Schadstoffen, nach dieser Methode vor. Es soll hier nicht behauptet werden, daß die Weiterführung derartiger Unternehmen plötzlich wertlos sei; viele der so gewonnenen Antworten behalten ihre Bedeutung. Aber wir dürfen nicht übersehen, daß diese Antworten weit weniger umfassend sind, als wir vor dem Gewahrwerden der Vielfalt natürlicher organischer Verbindungen dachten. Letztlich wird die Methode der Naturstoffchemie wegen der von ihr vermittelten begrenzten Naturanschauung nur wenige fundamentale Probleme der organischen Geo- und Umweltchemie lösen können. Wir müssen jetzt nach dem Übergang zu einem realistischeren Naturstudium suchen, das die Grenzen unserer heutigen analytischen Mittel und die Lücken in unserem Verständnis berücksichtigt.

Es ist müßig, darüber zu spekulieren, wie schnell diese Anpassung kommen wird, welchen Weg sie nehmen wird, noch darüber, welche neuen Konzepte und Werkzeuge wir entwickeln müssen, um mit der Vielfalt der Kohlenstoffverbindungen in der Natur und ihrer Wechselwirkung mit den Organismen fertig zu werden. In der Umweltchemie und der organischen Geochemie jedoch erscheint es wichtig, Analysen anzustreben, die die größtmögliche Auflösung und den weitgehendsten Einblick in alle Komponenten natürlicher Gemische liefern. In unserer Arbeit müssen wir uns vor Vorurteilen hüten, sowohl bei der Analyse als auch bei der Planung von Experimenten. Wir müssen uns vor Augen halten, daß unsere derzeitige Kenntnis der organischen Verbindungen in der Natur sehr unvollständig ist. Die vorgestellten Beispiele – unsere begrenzte Kenntnis des Erdöls, der Porphyrine, der Carbonsäuren sowie der Carcinogene und Mutagene in der Umwelt – sind nur eine kleine Illustration unserer Unwissenheit. Diese Unwissenheit hat dort die ernstesten Folgen, wo wir versuchen, die biologische Auswirkung in der Natur vorliegender Chemikalien zu beurteilen oder vorherzusagen. Wir müssen bei der Übernahme von Toleranzgrenzen vorsichtig sein, so lange unsere Analysen so unvollständig sind, und wir sollten Sicherheitsfaktoren vorschlagen und fordern, die zum Schutz gegen unvorhergesehene Auswirkungen noch unbekannter, biologisch aktiver Verbindungen in unserer Umwelt ausreichen.

Der Chemiker wird heute oft dazu angehalten, Grundwerte („base line values“) festzustellen, beispielsweise für die organischen Verbindungen im Meer. Vermutlich würden dann spätere Analysen mit denselben standardisierten (aber stehengebliebenen) Methoden Veränderungen in der Umweltchemie aufdecken. Wenn jedoch dieser Zeitpunkt erreicht ist, erkennen wir vielleicht, daß unsere Unwissenheit uns sowohl von einer sinnvollen Definition des Problems als auch von der Auswahl der besten Methoden abgehalten hat. Deshalb birgt die Überbetonung derartiger Programme gegenüber der flexiblen Grundlagenforschung die Gefahr in sich, unser Verständnis der Natur und ihrer Umwandlungsprozesse eher zu verzögern als zu fördern.

Die meisten bedeutenden Entdeckungen in der organischen Geochemie geschahen zufällig, und die meisten ernsten Probleme der Umwelttoxikologie traten unerwartet auf. Wenn wir das wissen, macht es uns Sorge, daß Wissenschaftler Politiker

immer noch dahingehend beraten, daß (chemische) Umweltforschung eine reine Entwicklungsarbeit und daher planbar sei, und daß sie auf praktische und sofort nutzbare Ziele zu richten sei^[15]. Ich hoffe, daß der Einblick in natürliche organische Prozesse und in die Vielfalt natürlicher organischer Verbindungen, der aus der geochemischen Forschung erwachsen ist, uns vor der möglicherweise verheerenden Überbewertung unseres gegenwärtigen analytischen Könnens und unserer Einsicht bewahrt – und daß er uns die stetige „reine“ Unwissenheit vor Augen hält.

Das Office of Naval Research und die National Science Foundation haben es mir seit vielen Jahren ermöglicht, Fragen der Ozeanographie, der Geochemie und der Umweltwissenschaften zu verfolgen, die scheinbar unzusammenhängend waren. Ich hoffe, daß die Gesamtheit dieser Arbeiten uns hilft, die Vielfalt der Natur zu erkennen, und danke für die Freiheit in der Unterstützung meiner Forschung. Gegenwärtige Mittel: ONR Contract N00014-74-C-0262 und NSF Grant DES74-22781.

Eingegangen am 7. Oktober 1974 [A 68]

-
- [1] *Saint Avaiyār*, indische Dichterin, 1. Jahrhundert v. Chr., zitiert von S. S. Iyer, *Science* 185, 400 (1974).
 - [2] A. Treibs, *Liebigs Ann. Chem.* 509, 103 (1934); 510, 42 (1934); 517, 172 (1935); 520, 144 (1935); *Angew. Chem.* 49, 682 (1936).
 - [3] N. Hackerman, *Science* 185, 401 (1974).
 - [4] M. Blumer, *Pure Appl. Chem.* 34, 591 (1973).
 - [5] H. J. Coleman, D. E. Hirsch u. J. E. Dooley, *Anal. Chem.* 41, 800 (1969); H. J. Coleman, J. E. Dooley, D. E. Hirsch u. C. J. Thompson, *ibid.* 45, 1724 (1973).
 - [6] M. Blumer u. M. Rudrum, *J. Inst. Petrol.* 56, 99 (1970).
 - [7] W. K. Seifert, *Progr. Chem. Org. Natur. Prod. (Fortschr. Chem. Org. Naturst.)* 32, 1 (1975).
 - [8] A. G. Douglas, M. Blumer, G. Elington u. K. Douraghi-Zadeh, *Tetrahedron* 27, 1071 (1971).
 - [9] W. Giger u. M. Blumer, *Anal. Chem.* 46, 1663 (1974).
 - [10] W. Kern, *Helv. Chim. Acta* 30, 595 (1947).
 - [11] M. Blumer, *Ann. Acad. Brasil. Cienc.*, im Druck.
 - [12] D. Hoffmann, W. E. Bondinell u. E. L. Wynder, *Science* 183, 215 (1974).
 - [13] M. Blumer u. W. W. Youngblood, *Science* 188, 53 (1975).
 - [14] E. Kovats, *Helv. Chim. Acta* 41, 1915 (1968); A. Wehrli u. E. Kovats, *ibid.* 42, 2709 (1959).
 - [15] Schweizerischer Wissenschaftsrat, *Forschungsbericht*. Band 2, S. 43, Bern 1973.