

Abb. 3: Membranvakuole nach kurzer Filtration eines blauen Goldsols (runde dunkle Punkte = Goldteilchen).

Um den bis jetzt noch nicht geklärten Filtrationsmechanismus der verschiedenen Filter zu untersuchen,

wurden Kolloidteilchen durch Membrane gesaugt, die wesentlich kleiner als die Vakuolendurchlässe waren. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Abb. 3) zeigen, daß die Teilchen zuerst von der schalenförmigen Haut und den Streben der Vakuolen zurückgehalten werden. Mit zunehmender Filtrationsmenge ballen sich die Kolloide zusammen und begünstigen die mechanische Ausdehnung für kleinere Teilchen als die Durchlässe so lange, bis es zu einer Verstopfung der Einzelporen kommt.

Diese Modelluntersuchungen sollten dazu dienen, die Fragen über die Filtrationsvorgänge, Diffusion, Osmose usw. bei den natürlichen Membranen des Tier- und Pflanzenreiches wie in den Böden elektronenmikroskopisch zu erforschen.

Dr. H. Beutelspacher
Institut für Biochemie des Bodens

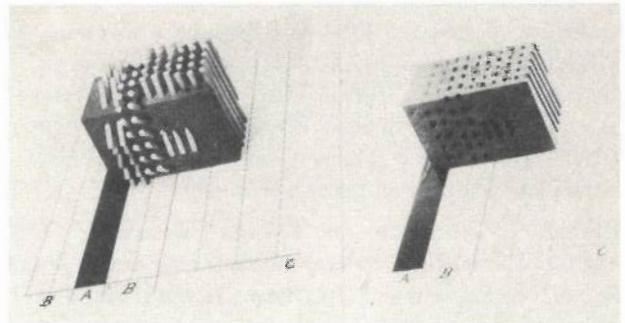
Das Lignin im Boden

Wenn die Pflanze abstirbt, beginnt unter natürlichen Bedingungen der Prozeß der Vermoderung. Die verschiedenen Holzbestandteile fallen dabei sehr ungleich rasch der Zersetzung anheim. Die Kohlenhydrate bilden für eine Unzahl von Mikroorganismen eine willkommene Nahrung und verschwinden daher sehr schnell. Das Lignin erweist sich als viel resistenter und gelangt so schließlich in den Boden, wo, wie man annimmt, seine langsame Umwandlung in Humusstoffe, insbesondere Huminsäuren, vor sich geht.

Aber auch das noch nicht, oder nicht wesentlich umgewandelte Lignin kann, wenn es in den Boden gelangt, dort eine günstige Wirkung entfalten. Dies weiß man aus den Erfahrungen mit technischen Holzverzuckerungsligninen, die sich als Bodenverbesserungsmittel bewährt haben. Trotz seiner hydrophoben Natur ist das besonders große Wasserhaltungsvermögen des Lignins für seine bodenverbessernden Eigenschaften (leichte Böden) verantwortlich. Das Freudbergische Eisenbetonmodell macht verständlich, daß nach Auslösung der Polysaccharidstäbe ein schwammartiges Gebilde hinterbleibt, das ein enormes Hohlraumvolumen besitzt. (Freudenberg verglich den Aufbau der Zellwand mit dem Bauprinzip des Eisenbetons, wobei an die Stelle der Eisenstäbe die Polysaccharidmicellen, an die Stelle des Betons des Lignin treten.) Damit ist eine ausserordentliche grosse Oberfläche verbunden, durch die das hohe Absorptionsvermögen des Lignins bedingt ist, das den zweiten wesentlichen Vorzug des Lignins für den Boden bedeutet. Die erwähntengünstigen Eigenschaften bleiben noch viel besser erhalten, wenn statt des rauh behandelten technischen

Lignins ein durch Vermoderung, also auf enzymatischem Wege gewonnenes Lignin vorliegt.

Über den mikrobiologischen Abbau des Lignins ist noch wenig bekannt. Die vorliegenden Ergebnisse der Forschung wurden meist an isolierten Ligninen und mit den verschiedensten Isolierungsverfahren gewonnen. Auch die Versuche, isolierte Lignine durch Bodenmikroorganismen oder im Verdauungstrakt höherer Tiere anzugreifen, führten zu Mißer-



folgen. Andererseits konnten Phillips¹⁾ u.a. zeigen, daß das native Lignin in Weizen-, Hafer-, Mais- und Reisstroh u.a. Kulturpflanzen aerob und manchmal anaerob in meist neutralem pH-Gebiet durch Mikroorganismen häufig recht gut abgebaut wird. Abbauprodukte sind allerdings nicht gefaßt worden.

Wesentlich resistenter scheint das Holzlignin zu sein, da es unter anaeroben Bedingungen im Boden über lange Zeiträume unverändert bleibt, wie aus verschiedenen Analysen fossiler Hölzer hervorgeht.

1) Phillips, M., H.D. Weihe und N.R. Smith; Soil Sci. 30, 383 (1930).

Isoliertes Lignin zeigt eine ausgeprägte bakterio-
statische Wirkung vermutlich durch Ausbildung eines
stabilen Lignin-Protein-Komplexes.

Die umfangreichen Arbeiten über Holzabbau mit holz-
zerstörenden Pilzen bedienten sich immer des nati-
ven Materials. Erst in neuester Zeit versuchte der
Arbeitskreis um *Gottlieb*²⁾ solche Pilze auf isolier-
tem Lignin zu züchten. Von 35 Weißfäulepilzen ge-
lang es aber nur bei zweien (*Polyporus abietinus*,
Poria subacida) Adaption an isoliertes Lignin zu
erreichen. Später wurde noch gefunden, daß einige
Stämme von *Polyporus versicolor* sehr gut auf ei-
nemschonend gewonnenen, isolierten Lignin (*Brauns-*
Lignin) wachsen. Es ist besonders interessant, daß
die an dieses Lignin adaptierten Stämme nun auch
imstande sind, auf allen Arten isolierter Lignine,
unabhängig von der Herstellungsart, zu gedeihen.

Über die Abbauprodukte des nativen Lignins durch
Weißfäulepilze ist so gut wie nichts bekannt. Der
erste Angriff scheint in einer Oxydation zu einer
Säure zu bestehen.

Die Existenz der Weißfäule beweist, daß es eine
ganze Anzahl von Organismen gibt, für welche die
Ligninstoffe eine willkommene Nahrung darstellt
als manche Polysaccharide wie z.B. die Cellulose.
In der normalen Bodenpopulation scheinen sie aber
keine Rolle zu spielen, da man hier ganz allgemein
beobachtet, daß der relative Ligningehalt des in
Zersetzung begriffenen Materials ständig zunimmt.
Offen bleibt dabei allerdings die Frage, ob jene
säureunlöslichen Substanzen, deren relative Zu-
nahme beim Zerfall der Pflanzenmaterialien beob-
achtet wird wirklich als ein aus der Pflanze heraus-
geschältes Lignin angesprochen werden können.

Soweit wir wissen, besteht die erste Veränderung
des Lignins beim biologischen Abbau in einer Ab-
spaltung von Methylgruppen. Damit beginnt zunächst
eine Einbuße an Hydrophobie und eine zunehmende
Hydrophilie. Die weitere Umwandlung zu Humi-
nsäuren wird sich wahrscheinlich nicht am Makro-
molekül des Lignins, sondern erst nach dessen Auf-
spaltung in niedermolekulare Bruchstücke vollziehen.

Durch eine solche Aufspaltung müssen o-Diphenole
entstehen, also Substanzen aus der Gruppe der Poly-
phenole, die schon lange als Vorstufe der Humi-
nsäurenbildung diskutiert werden. Ähnlich wie bei
der Entstehung des Lignins in der Pflanze, kann
auch jetzt wieder eine Ringverknüpfung durch Dehy-
drierung eintreten. Nur ist diesmal der Prozeß ge-
kuppelt mit der Dehydrierung der phenolischen Grup-
pen zu Chinonen und wahrscheinlich auch mit einer
Oxydation zu Oxychinon. Mit dieser Reaktion be-
ginnt die Ausbildung des Säurecharakters, da Oxy-
chinone stark sauer reagieren.

Damit ist in groben Zügen ein Bild von der Ent-
stehung des Lignins in der Pflanze bis zu seiner
Umwandlung in Huminsäuren im Boden gezeichnet.

Existiert ein „Kreislauf der Polyphenole“?

Es ist auffallend, daß man den Ligninen wie den
Huminsäuren eine Anzahl physikalischer Funktionen
zuschreibt, aber die Möglichkeit einer direkten
chemischen Beteiligung am physiologischen Ge-
schehen bisher weitgehend außer acht gelassen hat.

Von den Huminsäuren wurde zwar vermutet, daß sie
auch direkte chemische Wirkungen auf die Pflanzen
ausüben, aber erst nachdem *Flaig* zeigen konnte,
daß Substanzen, die als Modelle von Huminsäure-
vorstufen angesprochen werden können, eine för-
dernde Wirkung auf Pflanzen auszuüben vermögen,
die unbedingt chemisch zu verstehen ist, gewannen
diese Vermutungen eine reale Gestalt. Dabei stellte
sich heraus, daß gerade solche Modelle besonders
wirksam sind, die etwas mit o-Chinonen zu tun ha-
ben. o-Chinone sind aber wiederum als erste Dehy-
drierungsprodukte der Ligninspaltstücke zu er-
warten.

Aus dieser Feststellung folgt die Konsequenz einer
sozusagen postmortalen chemischen Rückwirkung

*Das Institut für Biochemie des Bodens berichtet aus sei-
ner Arbeit. Diese Ausstellung wurde anlässlich des
2. Völkenroder Tages am 1. und 2. September 1954 auf-
gebaut.*



2) Pelczar, M.L., S. Gottlieb und W.C. Day: Arch. Biochem.
25, 449 (1950).

des Lignins auf die Pflanze. Nach Untersuchungen von *Saalbach*³⁾ ist anzunehmen, daß die Chinon-Hydrochinon-Systeme am Einbau des Stickstoffs in die Pflanzensubstanz beteiligt sind.

*Flaig*⁴⁾ bezeichnet diese Wirkstoffe als Modelle von Stoffen, die beim Auf- oder Abbau von Huminsäuren entstehen können.

Die als Umwandlungsprodukte des Lignins bzw. der Huminsäuren möglichen Polyphenole können also von der Pflanze aus dem Boden aufgenommen werden.

Als wichtigste Bausteine des Lignins wurden andererseits der Coniferylalkohol und der Sinapinalkohol gekennzeichnet. Seit der Auffindung geringer Mengen von p-Oxybenzaldehyd unter den Oxydationsprodukten des Lignins glaubt *Nord*⁵⁾, daß dieses Monophenol als Ausgangsmaterial aufzufassen ist, und daß sich die anderen Ligninbausteine hieraus durch Einführung von OCH₃-Gruppen ableiten.

Eine solche Reaktion ist aber physiologisch ziemlich unwahrscheinlich. Viel wahrscheinlicher erscheint demgegenüber, daß die OCH₃-Gruppe aus der Verätherung eines Phenols mit Methylalkohol resultiert. Dies würde aber bedeuten, daß der Coniferylalkohol aus Kaffeealkohol, der Sinapinalkohol aus dem entsprechenden Diphenol hervorgeht.

Damit schließt sich aber ein Kreislauf der Polyphenole. Der letzten Phase kann man den physiologischen Sinn unterschieben, daß die von der Pflanze

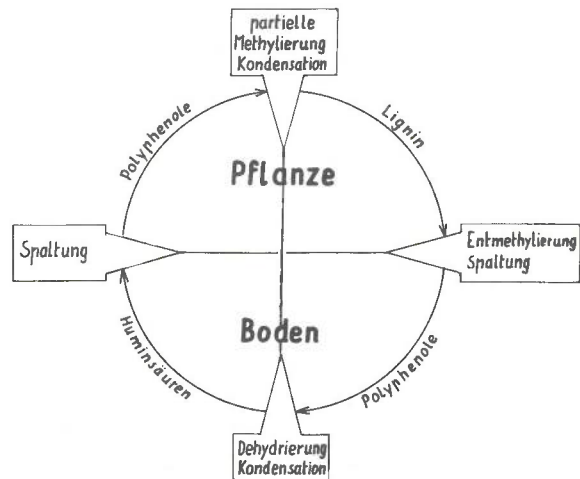
3) Saalbach, E.: Unveröffentlichte Versuche.

4) Flaig, W. und H. Otto: Landwirtschaftl. Forschung III, 1 (1951).

5) Nord, F.F. und G. de Stevens: Naturwiss. 39, 479 (1952).

aufgenommenen, als Wachstumsfaktoren benötigten Polyphenole durch partielle Methylierung inaktiviert (Verlust der Redoxeigenschaften) und als Lignin abgelagert werden. Dieser hypothetische Kreislauf ist in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt.

Hypothetischer Kreislauf der Polyphenole



Das Schema, das zunächst als Arbeitshypothese aufzufassen ist, soll natürlich nicht quantitativ verstanden werden. Ein großer Teil der Ligninsubstanz geht bei der Umwandlung im Boden oxydativ verloren und die Pflanze wird wahrscheinlich ihren Polyphenolbedarf hauptsächlich durch Synthese befriedigen.

Prof. Dr. Th. Ploetz
Institut für Biochemie des Bodens

Methan und Stalldünger

1776 fand der Italiener *Volta* Methan in dem Gas, das bei der Zersetzung pflanzlicher Rückstände unter Luftabschluß entsteht (*P. Walden*, 1947). Der englische Chemiker *Humphry Davy* fing aus einer Aufschwemmung von Stalldünger in Wasser ein Gasgemisch auf, das „wie die Untersuchung zeigte, . . . kohlen-saures Gas enthielt, der Überrest war kohlenstoffhaltiges Wasserstoffgas mit etwas Stickgas gemischt . . .“ (*Humphry Davy*, *El. d. Agrikulturchemie*, übers. v. F. Wolff, 1814).

Nach *M.G. Petillon* (zit. v. *L.E. Creplet*, 1951) wurde 1857 in der Nähe von Bombay die erste Anlage zur Erzeugung von brennbarem Gas aus Stalldünger erbaut, die jedoch das Interesse an dieser Gasgewinnung nicht so steigerte, daß die weitere Entwicklung entscheidend beeinflusst worden wäre. Das Mitglied der Académie des Sciences, *M. Reiset*, gab 1868 be-

kannt, daß das von *Humphry Davy* beschriebene Gas in jedem rottenden Stalldünger vorkomme. 20 Jahre später wies *Ulysse Gayon* vor der Société des Sciences physiques et naturelles in Bordeaux die Brennbarkeit eines Gases nach, das er bei einer Gärtemperatur von 35°C aus Stallmist gewonnen hatte. Die Entstehung des Gases führte er auf die Tätigkeit anaerober Mikroben zurück. *Schloesing* untersuchte die Methanbildung aus Stalldünger bei 52°C und erbrachte damit den Beweis, daß auch thermophile Methanbakterien vorkommen können. Aus 1 kg Mist konnte er bei 52° 27 Liter brennbares Gas gewinnen. 1894 gelang *Omelianski* der Abbau von Papier in Jauche oder Schlamm unter Gewinnung von Methan und Wasserstoff. 1899 wiesen *Dehérain* und *Dupont* auf die Beziehungen zwischen der lockeren bzw. festen Lagerung des Stalldüngers und der Methangasbildung hin. Unter weitgehendem