



Der Gelbstoff CDOM ist der wichtigste Faktor für die Verteilung von Licht im Meer.

CDOM is the most important factor for the distribution of light in seawater.



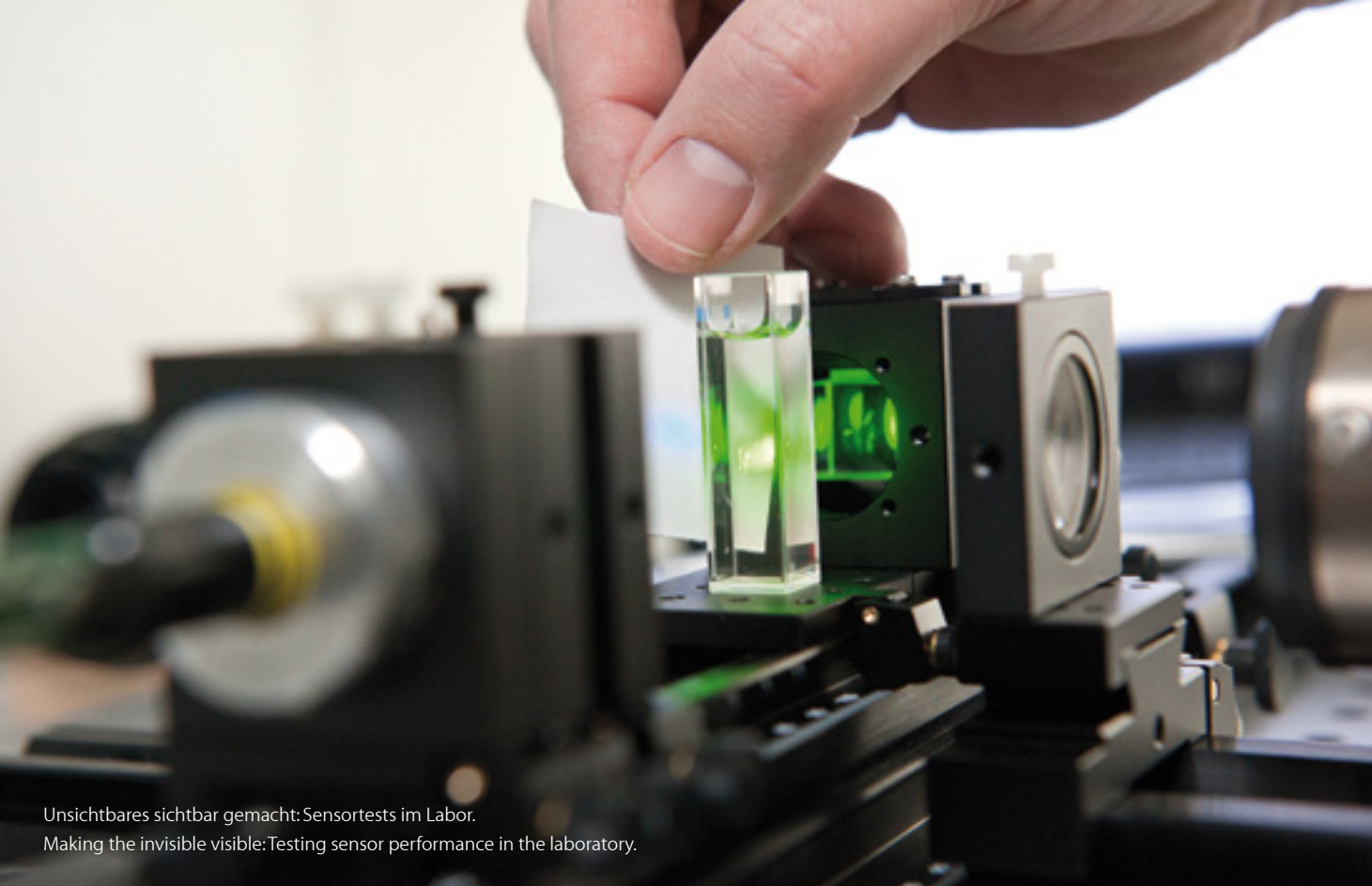
Die Wiederentdeckung der „himmelblauen Fluoreszenz“

Rediscovering "Sky-Blue Fluorescence"

Oliver Zielinski

„Colored Dissolved Organic Matter – Gefärbte gelöste organische Materie“, so nennen Meeresforscher jenen Stoff, der dem Meerwasser seine gelbe Farbe gibt. Über den Gelbstoff lässt sich der Weg des Wassers über Hunderte von Kilometern durch die Meere verfolgen. Seine himmelblaue Fluoreszenz ermöglicht hochsensitive spektrale Fingerabdrücke – die die ICBM Arbeitsgruppe Marine Sensorsysteme mithilfe neuer Messtechniken erfassbar macht.

"Colored Dissolved Organic Matter" (CDOM) is the term used by marine scientists to refer to the substance that gives seawater its yellowish colouring. Using this "yellow substance", researchers can trace the passage of water across the oceans for hundreds of kilometres. Its sky-blue fluorescence enables highly sensitive spectral fingerprints, detectable by new measurement techniques applied at the ICBM Marine Sensor Systems working group.



Unsichtbares sichtbar gemacht: Sensortests im Labor.
 Making the invisible visible: Testing sensor performance in the laboratory.

„Überall in der Natur im Bereich der Erdrinde findet sich ein im ultravioletten Licht hellblau fluoreszierender Stoff. Nachgewiesen wurde er bisher in der Atmosphäre, in allen in der Natur vorhandenen Wasservorkommen: im Nebel, Schnee, Regen, Rauheif, Gletschereis, in Wellen, Bächen, Flüssen, Seen und im Oberflächen- und Tiefenwasser der Weltmeere.“ So beginnt eine Abhandlung des deutschen Meereschemikers Kurt Kalle über das Verhalten und die Herkunft der „himmelblauen Fluoreszenz“ in Gewässern und Atmosphäre aus dem Jahr 1963. Bereits 1909 hatte der Chemiker Dienert diesen Effekt für natürliche Gewässer beschrieben. Kalle untersuchte in seinen Arbeiten seit Ende der 1930er Jahre die Verteilung des Fluoreszenz-Stoffes im Küstenmeer. Daneben galt sein Interesse einem zweiten Stoff, der dem Wasser seine humusartige, gelbe Farbe gibt: Kalle nannte ihn Gelbstoff. In der wissenschaftlichen Literatur ist heute neben diesem Begriff und der direkten Übersetzung als „yellow substance“ vor allem die Bezeichnung CDOM üblich, die Abkürzung für „Colored Dissolved Organic Matter“ (gefärbte gelöste organische Materie). Gelbstoff ist der farbige, genauer gesagt: der im Blauen absorbierende Anteil des Pools gelöster organischer Materie (DOM). Mit etwa 700 Gigatonnen in den

700 Gigatonnen gelöste organische Materie

Ozeanen ist DOM mit der Vegetationsmasse an Land vergleichbar. Im Küstenbereich wird CDOM in erster Linie über Flüsse und unterseeische Quellen in die Meere eingetragen. In offenen Ozeanen entstehen die Gelbstoffe vor allem als Abbauprodukte von Algenblüten. Über den CDOM-Gehalt lässt sich der Weg des Wassers über Hunderte von Kilometern durch die Meere verfolgen, beispielsweise von der Deutschen Bucht bis in den Skagerrak. Trotzdem ist diese organische Materie noch weitgehend unerforscht. WissenschaftlerInnen der Max-

Planck Forschungsgruppe Marine Geochemie der Universität sind dabei, mit aufwendigen Labormethoden ihre chemische Zusammensetzung zu entschlüsseln.

Seinen Ursprung hat die gefärbte gelöste organische Materie CDOM in den Stoffwechsel- und Abbauprodukten von Pflanzen und Tieren. CDOM ist – abgesehen von den Absorptionseigenschaften reinen Wassers – der wichtigste Faktor für die Verteilung von Licht im Meer. Es absorbiert ultraviolette Strahlung und schützt so marine Organismen vor negativen Effekten. Seine Absorptionsbanden im blau-grünen Spektralbereich überlagern sich mit denen des Phytoplanktons, wodurch die Physiologie und Primärproduktion der Algen beeinflusst wird. Darüber hinaus bindet CDOM Spurenmetalle, dient als Nahrung für Mikroorganismen und steht in direktem Zusammenhang mit dem gesamten Pool organischer Materie. Das Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM) untersucht die Prozesse, die zu Aufbau, Abbau und Verteilung gelöster organischer Materie führen, auf breiter interdisziplinärer Basis. Dabei setzen die WissenschaftlerInnen auf modernste Labormethoden sowie auf Messtechniken, die hoch auflösend und über lange Zeiträume hinweg in situ – und das heißt hier: im Wasser – eingesetzt werden können. Gelbstoff als optisch aktiver Anteil von organischer Materie ist für dieses Verfahren besonders geeignet, da die Absorption blauen und ultravioletten Lichts in sensitive und zuverlässige Messtechnik überführbar ist. Die Arbeitsgruppe Marine Sensorsysteme am ICBM entwickelt seit Mai 2011 neue Sensorprinzipien und arbeitet an der Optimierung existierender Ansätze. Seit November 2011 fördert das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) das Projekt „Entwicklung einer Online-Methode zur Bestimmung und Charakterisierung von in Wasser gelösten organischen Substanzen (DOM - gemess-

"Throughout the natural world on the surface of the earth is a substance that fluoresces light blue when exposed to ultraviolet light. So far it has been shown to be present in the atmosphere, in all natural water reserves: in fog, snow, rain, hoar frost, glacial ice, in waves, streams, rivers, lakes and in both the surface and depths of the world's oceans." These are the opening words of a publication by German marine chemist Kurt Kalle from the year 1963. As early as 1909 a chemist by the name of Dienert described this phenomenon in natural waters. At the end of the

700 giga-tons of dissolved organic matter in the oceans

1930s Kalle began to investigate the distribution of fluorescent substances in coastal waters. At the same time he was also interested in a second component, one that lends water its humus-like yellow colour: Kalle called it "Gelbstoff". Besides this term and its direct translation as "yellow substance", in scientific literature the most widely used term is "Coloured Dissolved Organic Matter" or CDOM. Yellow substance is the coloured, or more precisely, the blue-absorbing part of the Dissolved Organic Matter (DOM) pool. The world's oceans contain an estimated 700 gigatonnes of DOM, a quantity comparable with the biomass of vegetation on land. In coastal areas, CDOM is primarily washed into the sea by rivers and subsea seeps. Out at sea CDOM mainly occurs as a degradation product of algal blooms. The CDOM content makes it possible to track the passage of water through the seas for hundreds of kilometres, for instance, from the German Bight to the Skagerrak. Yet very little research has been conducted into this organic substance. Scientists from the university's Max Planck Marine Geochemistry research group are now implementing complex laboratory methods to work on decoding its chemical composition.

Coloured Dissolved Organic Matter originates from the metabolism and degradation products of plants and animals. CDOM is – the absorbent properties of pure water aside – the key factor for the distribution of light in the sea. It absorbs ultraviolet radiation and protects marine organisms from its negative effects. Its absorption bands in the blue-green spectral range overlap with those of phytoplankton, which means that it influences the algae's physiology and primary

production of algae. Moreover CDOM absorbs trace metals, serves as a nutrient for microorganisms and is directly linked to the entire pool of organic matter.

The Institute for Chemistry and Biology of the Marine Environment (ICBM) is studying the processes that lead to the formation, degradation and distribution of DOM on a broad interdisciplinary basis. The scientists involved in the project are working with state-of-the-art laboratory methods and measurement systems that can be applied at high-resolution over long periods of time and in situ, which in this case means: in the water. As the optically active element of organic matter, yellow substance is particularly well suited to this process because the absorption of blue and ultraviolet light can be assessed with sensitive and accurate measuring equipment. Since May 2011, the Marine Sensor Systems working group at the ICBM has been developing new sensor principles and is working to optimize existing approaches. Since November 2011, the Federal Ministry of Economics and Technology (BMWi) has been funding the project titled "Development of an Online Method to Determine and Characterise Dissolved Organic Material (DOM – measured as DOC or BSB5) using Fluorescence Spectroscopy" (DOMsense). DOMsense

Using high-resolution measuring technology

is a cooperative project between Oldenburg scientists, an international sensor manufacturer and Hamburg University. DOMsense aims to improve sensor technology for optically active constituents in natural waters. Aside from CDOM there is also an interest in "sky-blue fluorescence".

In contemporary literature this fluorescence is often described as CDOM Fluorescence in order to emphasize its absorption-defined connection with Coloured Dissolved Organic Matter. Although Kalle's research was based on the assumption that two different substances were in play here, today we know that yellow substances and fluorescent substances are both components of the vast DOM pool, albeit subject to different photochemical processes. Scientists use the term FDOM when referring to the fluorescent properties of Dissolved Organic Matter. FDOM stands for Fluorescent Dissolved Organic Matter and can be measured with great precision and above



Zur Person Personal Details

Prof. Dr. Oliver Zielinski, Hochschullehrer für Marine Sensorsysteme am Institut für Chemie und Biologie des Meeres, wurde 2011 an die Universität Oldenburg berufen. 2005 etablierte er an der Hochschule Bremerhaven den Studiengang Maritime Technologien und war dort Mitgründer und erster Direktor des Instituts für Marine Ressourcen. Zielinski ist Vorsitzender der Deutschen Gesellschaft für Meeresforschung.

Prof. Dr. Oliver Zielinski, professor on marine sensor systems at the Institute for Chemistry and Biology of the Marine Environment (ICBM), accepted a chair at Oldenburg University in 2011. In 2005 he established the Maritime Technologies degree course at Bremerhaven University of Applied Science and was co-founder and first director of the Institute for Marine Resources there. Zielinski is chairman of the German Association of Marine Research.



EEM-Fluorometer: Technische Assistentin ermittelt spektralen Fingerabdruck.

EEM Fluorometer: A technical assistant measures the spectral fingerprint.

sen als DOC oder BSB5) mittels Fluoreszenzspektroskopie“ (DOMsense). DOMsense ist ein Kooperationsprojekt der Oldenburger WissenschaftlerInnen mit einem international agierenden Messtechnikhersteller und der Universität Hamburg. Bei DOMsense geht es um die Verbesserung der Sensorik für die optisch aktiven Anteile natürlicher Gewässer. Neben dem

Lehrangebot Marine Sensorik

Sensorik ist eine Querschnittstechnologie, die in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens genutzt wird. Auch in der Meeres- und Umwelttechnik ist sie ein wesentlicher Motor für wissenschaftliche Erkenntnisse und wirtschaftliche Anwendungen. Die Universität Oldenburg entwickelt daher in Kooperation mit der Jade Hochschule Wilhelmshaven den forschungsorientierten Masterstudiengang Marine Sensorik. Dieser soll ab dem Sommersemester 2014 mit dem Lehrbetrieb starten und richtet sich an Studierende, die einen Bachelor in der Meerestechnik, den Umweltwissenschaften oder vergleichbaren Disziplinen mitbringen. Unter der Anleitung von Professoren der Oldenburger Universität und der Wilhelmshavener Fachhochschule werden dann Expertinnen und Experten für die Erforschung, die Optimierung und den Einsatz sensorischer Fragestellungen am Standort Wilhelmshaven ausgebildet. Die Nähe zu Forschungseinrichtungen wie ICBM-Terramare, DEWI und Senckenberg am Meer sowie Kontakte zu regionalen Unternehmen und Behörden ermöglichen forschungsorientiertes Lernen in authentischen Kontexten.

CDOM ist auch hier die „himmelblaue Fluoreszenz“ Thema. In der modernen Literatur wird sie oft als CDOM-Fluoreszenz bezeichnet, um den durch Absorption definierten Zusammenhang mit der gefärbten gelösten organischen Materie zu betonen. Ging Kalle in seinen Untersuchungen noch von zwei unterschiedlichen Stoffen aus, so ist heute bekannt, dass Gelbstoffe und Fluoreszenzstoffe beide Bestandteile des großen DOM-Pools sind, auch wenn sie unterschiedlichen photochemischen Prozessen unterliegen. WissenschaftlerInnen sprechen von FDOM, wenn es um die Fluoreszenzeigenschaften der

Im Einsatz: Hochauflösende Messtechniken

gelösten organischen Materie geht. FDOM steht für „Fluorescent Dissolved Organic Matter“ (fluoreszierende gelöste organische Materie) und lässt sich hochempfindlich und vor allen Dingen spektral mehrdimensional messen. Variiert man die Wellenlänge vom tiefen UV bis zum sichtbaren blauen Licht und erfasst dabei die Farbverteilung der Fluoreszenz, so ergibt sich ein spektraler Fingerabdruck, der charakteristisch für verschiedene Quellen des FDOM ist – eine Technik, die als Excitation-Emission-Matrix-Spectroscopy, kurz EEMS, in der Fachwelt bekannt ist. Ein neues EEMS-Fluorometer – das erste seiner Art in ganz Europa – steht an der Universität Oldenburg den WissenschaftlerInnen zur Verfügung. Sie können damit spektrale Fingerabdrücke im Minutentakt erstellen.

Auch wenn modernste Technik im Spiel ist: Laborgeräte sind für die Arbeitsgruppe Marine Sensorsysteme nur Zwischenstufen auf dem Weg zum Ziel einsetztauglicher in situ-Messverfahren. Das gilt auch für das Forschungsprojekt DOMsense, bei dem die Ergebnisse aufwendiger Laboruntersuchungen von Langzeitdaten optimierte Kombinationen aus Anregungs- und Detektionswellenlängen ergeben, die dann zu einem neuartigen Mehrkanal-UV-Fluorometer führen sollen: quasi-EEMS im Sekundentakt, vierundzwanzig Stunden am Tag, sieben Tage die Woche. Eingesetzt in Flüssen, Flussmündungen, Buchten und Küstenmeeren lassen sich damit die Abbauprozesse von Bakterien und Algen analysieren sowie die Einträge durch Regen oder landwirtschaftliche Aktivitäten sichtbar machen – ein ideales Werkzeug für den Schutz von Meeresumwelt und Gewässern. Das Einsatzspektrum der Technologie ist damit lange noch nicht erschöpft. So weisen polyzyklisch aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), natürliche Bestandteile von Kohle und Erdöl, ebenfalls charakteristische Signaturen auf, die sich mit dem EEMS-Fluorometer abbilden lassen. Das Forschungsvorhaben „Neue optische Sensoren zur Detektion von PAK in Öl-Wasser-Gemischen“ AquaPAK am ICBM, das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert wird, zielt daher auf den Nachweis gelöster Kohlenwasserstoffe im Wasser – speziell, wenn diese bei Reinigungsprozessen zum Beispiel beim Ölabscheiden des Bilgenwassers von Schiffen in die marine Umwelt eingeleitet werden. Weitere Einsatzfelder sind die Überwachung von Öl- und Gasförderanlagen und Warnsysteme für sensible Wasserentnahmestellen wie beispielsweise bei der Trinkwassergewinnung aus Meerwasser. Einsatzfelder, die für das ökologische Gleichgewicht unseres Planeten von größter Bedeutung sind.



Meeresforscher Oliver Zielinski mit Versuchsanordnung, die den Gelbstoff visualisiert.
Marine scientist Oliver Zielinski with a test arrangement that visualises yellow substance.

all in spectral multi-dimensionality. When the wavelength is varied from deep UV to visible blue light, measuring the colour distribution of the fluorescence in the process, it produces a spectral fingerprint characteristic of various sources of FDOM – a technique known as Excitation-Emission Matrix Spectroscopy or EEMS. Oldenburg University is home to a new EEMS fluorometer – the first of its kind in Europe. Scientists

can use it to produce spectral fingerprints at minute intervals. Even with cutting edge technology at its disposition, for the Marine Sensor Systems working group laboratory equipment constitutes just an intermediate step on the path to its ultimate objective of viable in situ measurement. This is also the case for the DOMsense research project, whose aim is to apply the results of complex long-term data laboratory tests – which produce optimised combinations of excitation and detection wavelengths – to develop a new type of multichannel UV fluorometer: essentially EEMS at second intervals, 24 hours a day, seven days a week. Implemented in rivers, estuaries, bays and coastal waters these instruments would make it possible to analyse the degradation processes of bacteria and algae and track input from rain and agricultural activities – an ideal tool for protecting the marine environment and waters.

The range of potential applications for this technology by no means ends there. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which occur naturally in coal and petroleum, also have characteristic signatures which can be imaged using the EEMS fluorometer. The research project "New Optical Sensors for the Detection of PAHs in Oil-Water Compounds" (AquaPAK) at the ICBM, funded by the Federal Ministry of Education and Research (BMBF), therefore aims to detect the presence of dissolved hydrocarbons in water – in particular when these are introduced to the marine environment during cleaning processes such as the separation of oil from bilge water on ships. Other applications include monitoring of oil- and gas-pumping facilities and warning systems for sensitive water intake points, such as places where drinking water is produced from seawater. These are fields of application which are of key importance for the ecological balance of our planet.

Course in Marine Sensor

Sensor technology is a cross-sector technology with many applications in everyday life. In marine and environmental technology it is also an essential motor for scientific findings and business applications. The University of Oldenburg is therefore working with the Jade University of Applied Sciences in Wilhelmshaven to develop the research-oriented Masters programme Marine Sensors. This is scheduled to be up and running by the Summer semester 2014, and is aimed at students with a Bachelor's degree in marine technology, environmental sciences or comparable disciplines. Under the guidance of professors from the University of Oldenburg and the Jade University of Applied Sciences experts will be trained in the research, optimization and application of sensor technology at the Wilhelmshaven location. The proximity to research institutions such as the ICBM-Terramare, DEWI and Senckenberg am Meer, as well as contacts with companies and authorities in the region allow for research-oriented learning in authentic contexts.