

Analyse der Zusammensetzung der Kutikula (Schale) von Isopoden

Dr. Frank Neues, Prof. Dr. Matthias Epple
Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen

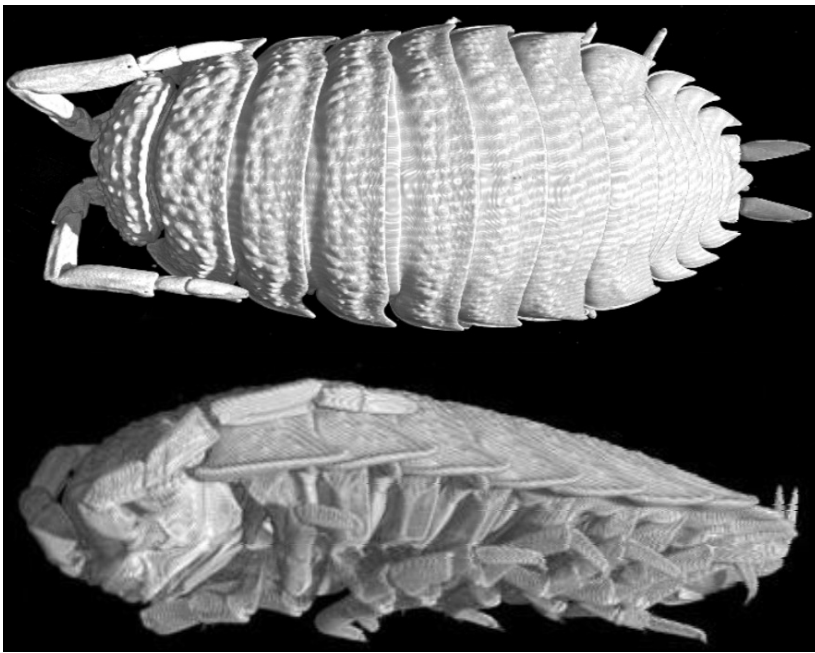


Abb. 1. SR μ -CT-Überblick über *P. scaber* von oben (oben) und schräg von der Seite (unten). Hier sind nur die mineralisierten Teile (Kutikula) des Tieres abgebildet; diese besitzen eine hohe Röntgenabsorption.

Mit der Bezeichnung Isopoda (Asseln) wird eine Ordnung von Tieren beschrieben, die zur Unterklasse der höheren Krebse (Malacostraca) gehören. Die übergeordnete Einordnung sind die Klasse Crustacea und der Stamm Gliederfüßer (Arthropoda). In ihr sind 80 % aller tierischen Lebensformen, wie unter anderem Insekten, Spinnen, Skorpione oder Tausendfüßer, eingeordnet. Gliederfüßer leben in nahezu allen Lebensräumen, von den Polen bis in Wüsten, von Gebirgsgipfeln bis tief in den Ozean, sogar unterirdisch oder in anderen Lebewesen.

Die Arthropoden entwickelten sich im Kambrium vor mehr als 500 Millionen Jahren. Im Laufe der Zeit entwickelten sich viele Lebewesen, von denen einige auch schon wieder ausgestorben sind, wie beispielsweise die Trilobiten. Auf Grund von Fossilien

wird vermutet, dass der Stamm der Euthycarcinoiden die ersten an Land lebenden Lebewesen stellte.^[1] In der Unterklasse Malacostraca finden sich 75 % aller Crustaceen.

Neben den Isopoden (Asseln) sind in dieser Gruppe Krabben, Hummer und Langusten eingeordnet. Von den Isopoden leben 3600 Arten an Land und 5400 im Wasser.^[2]

Abbildung 1 zeigt eine Aufnahme von der Assel *Porcellio scaber* mit synchrotronstrahlungsbasierter Mikrocomputertomographie (SR μ CT). Bei dieser Aufnahme sind nur die mineralisierten Teile des Körpers abgebildet. Diese besitzen gegenüber dem Weichgewebe eine höhere Röntgenabsorption und können so separat dargestellt werden.

Im Gegensatz zu Wirbeltieren besitzen Asseln ein Exoskelett, d.h. keine innen liegenden Knochen (Endoskelett), sondern nur eine mineralisierte Schale bzw. Außenhaut. Asseln spielen daher in der Biomineralisation eine wichtige Rolle als Modellorganismus, der Mineralien in das Exoskelett (auch Kutikula genannt) einbaut.^[3-5] Der Mineralanteil besteht aus Magnesium-Calcit, amorphem Calciumcarbonat (ACC)^[6,7] und amorphem Calciumphosphat (ACP). Ein

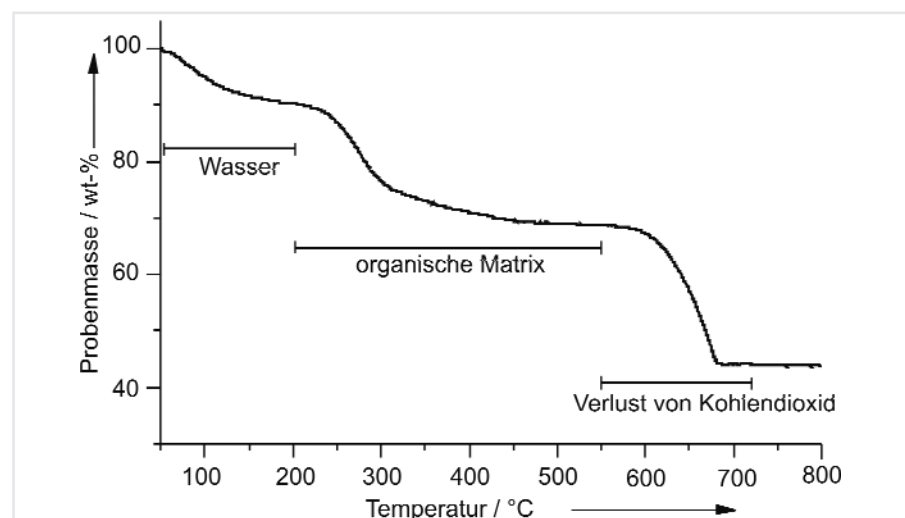


Abb. 2. Massenverlust der Kutikula von *Philoscia muscorum*

Spezies	Ca	Mg	Wasser	Organische Mixtur	Gesamt mineral	CaCo ₃	Mg-Calcit	ACC
<i>Philoscia muscorum</i> ^[7,9]	25.4	0.49	10.5	21.2	68.3	56.0	17.5	38.5
<i>Porcellio scaber</i> ^[4]	24.3	0.71	8.0	24.8	67.2	49.6	14.5	35.0
<i>Armadillidium vulgare</i> ^[4]	29.8	0.72	9.7	11.7	78.6	64.8	10.8	54.0

Spezies	ACC/calcit w:w	Mg/Ca w:w	MgCO ₃ in Mg-calcit [mol%]	Mg in Mg-calcit	Mg nicht in Mg-calcit	Ca nicht in CaCO ₃	ACP
<i>Philoscia muscorum</i> ^[7,9]	2.19	0.019	1.14	0.05	0.44	3.0	7.5
<i>Porcellio scaber</i> ^[4]	2.41	0.029	3.63	0.13	0.58	4.5	11.2

Tab. 1. Zusammensetzung der Kutikula. Angegeben ist jeweils der Massenanteil w in Gew.-%, sofern nichts anders angegeben ist.

Teil des Magnesiums der Isopoden substituiert das Calcium im Calcit, deshalb wird hier von Magnesium-Calcit gesprochen.^[4] Es wird auch vermutet, dass Magnesium zur kinetischen Stabilisierung (d. h. der Verhinderung der Kristallisation) des ACC beiträgt.^[8-10]

Es wurde die Kutikula verschiedener Asselarten mit quantitativer Pulverdiffraktometrie (XRD), Thermogravimetrie (TG) und Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) untersucht. Ihre Zusammensetzung wurde dann mit dem Verhalten oder dem Lebensraum verglichen.^[4,13]

Die Kutikulas der Tiere wurden von PD Dr. A. Ziegler (Universität Ulm) gesammelt.

Gezeigt wird hier die Analyse am Beispiel von *Philoscia muscorum*. An Hand der pulverdiffraktometrischen Daten wurde eine Rietveldver-

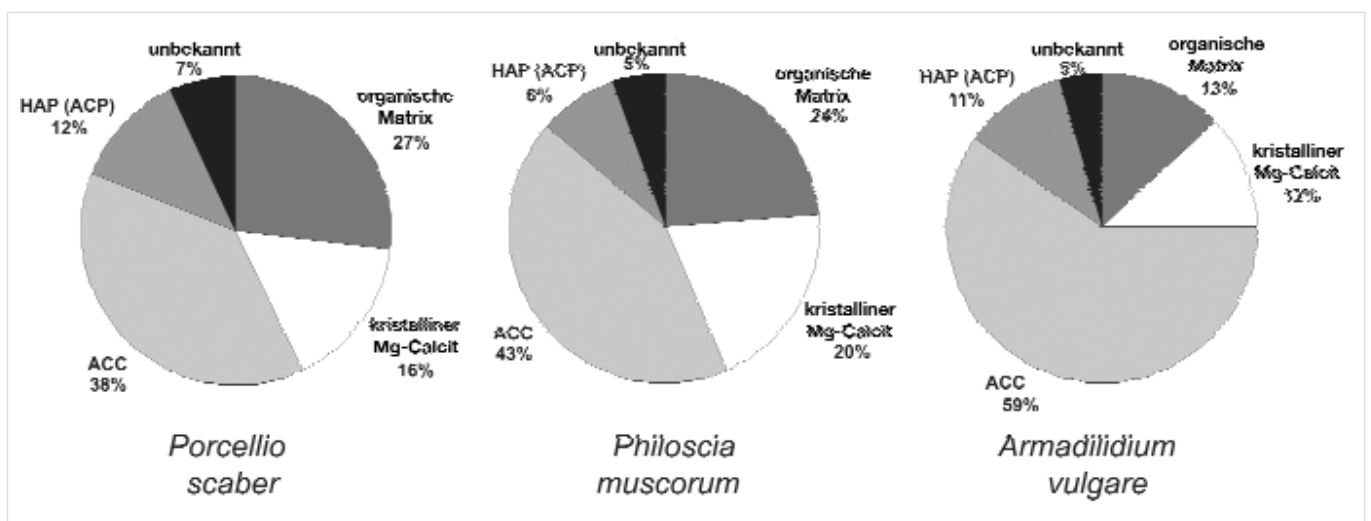


Abb. 3. Vergleich der Kutikulazusammensetzung von *Philoscia muscorum*, *Porcellio scaber* und *Armadillidium vulgare*

feinerung durchgeführt, welche den Anteil von kristallinem Magnesium-Calcit in der Probe und den Anteil des in Mg-Calcit gebundenen Magnesiums lieferte.

Für die Thermogravimetrie wurden die Proben unter dynamischer Sauerstoffatmosphäre mit 3 K/min auf 1000 °C erhitzt (Abbildung 2). Zu sehen sind dort das Verdampfen von Wasser (60 °C bis 200 °C), die Zersetzung des organischen Materials (200 °C bis 550 °C) und die Decarboxylierung des Carbonats (550 °C bis 730 °C). Dabei entstehen bei der Zersetzung hauptsächlich Kohlendioxid und Wasser und bei der Decarboxylierung Kohlendioxid. Durch den daraus resultierenden Massenverlust kann der Gehalt an Calciumcarbonat in der Probe bestimmt werden. Da der Gehalt von Calciumcarbonat durch die Thermogravimetrie und der Gehalt von Magnesium-Calcit durch die quantitative Pulverdiffraktometrie bekannt sind, kann daraus der Gehalt von ACC bestimmt werden.

In vorangegangenen Untersuchungen haben wir festgestellt, dass nicht das gesamte durch AAS ermittelte Calcium in Calciumcarbonat gebunden ist.^[4] Durch die Analyse der Diffraktogramme von Rückständen der thermogravimetrischen Analyse (1000 °C) konnte gezeigt werden, dass die Kutikula auch amorphes Calciumphosphat (ACP) enthält, welches beim Erhitzen in der TG kristallisiert. Die Funktion des Calciumphosphats in der Kutikula ist bisher unbekannt. In vitro Experimente unter physiologischen Bedingungen haben gezeigt, dass geringe Mengen an Phosphat die Kristallisation von Calcit verhindern.^{[11],[12]} Es ist also eine Rolle bei der ACC-Bildung genauso denkbar wie eine Verbesse-

rung der mechanischen Eigenschaften der Kutikula.

Die analytischen Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Abbildung 3 zu sehen. Dabei werden zusätzlich die Daten für die Spezies *Porcellio scaber* und *Armadillidium vulgare* dargestellt. Man sieht hier eine ähnliche Kutikulazusammensetzung bei *Philoscia muscorum*^[13] und *Porcellio scaber*. Beide Tiere zeigen ein ähnliches Fluchtverhalten zum Schutz vor Fressfeinden, d. h. sie laufen vor ihnen weg. Um leichter und flexibler zu sein, ist die Kutikula weniger mineralisiert als die von *Armadillidium vulgare*, dieses Tier rollt sich zum Schutz zusammen. Auf die beschriebene Art wurden zehn verschiedene Asselarten untersucht und verglichen.^[13]

Wir bedanken uns bei PD Dr. Andreas Ziegler für das Sammeln, Bestimmen und Präparieren der Tiere.

Literatur:

- ^[1] N.F. Hadley, *Sci. Am.* **1986**, 7, 98.
^[2] H. Schmalfuss, *Stuttg. Beitr. Naturk. Serie A* **2003**, 654, 1.
^[3] F. Neues, A. Ziegler, M. Epple, in *Biominalisation: Biological Aspects and Structure Formation* (Ed.: E. Baeuerlein), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
^[4] A. Becker, A. Ziegler, M. Epple, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 1814.
^[5] G. Luquet, F. Marin, *C.R. Palevol* **2004**, 3, 515.
^[6] L. Addadi, S. Raz, S. Weiner, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 959.
^[7] C. Günther, A. Becker, G. Wolf, M. Epple, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2830.
^[8] J. Aizenberg, G. Lambert, S. Weiner, L. Addadi, *J. Am. Chem.*

Soc. **2002**, 124, 32.

- ^[9] E. Loste, R.M. Wilson, R. Seshadri, F.C. Meldrum, *J. Cryst. Growth* **2003**, 254, 206.
^[10] S. Raz, P.C. Hamilton, F.H. Wilt, S. Weiner, L. Addadi, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 480.
^[11] B.N. Bachra, O.R. Trautz, S.L. Simon, *Arch. Biochem. Biophys.* **1963**, 103, 124.
^[12] M.M. Reddy, *J. Cryst. Growth* **1977**, 41, 287.
^[13] F. Neues, A. Ziegler, M. Epple, *Cryst. Eng. Comm.* **2007**, 9, 1245.



Prof. Dr. Matthias Epple



Dr. Frank Neues

Die Autoren

Prof. Dr. Matthias Epple hat an der TU Braunschweig Chemie studiert und in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. H. K. Cammenga über Festkörperreaktionen und Fest-Fest-Phasenumwandlungen promoviert. Derzeit ist er Professor für Anorganische Chemie an der Universität Duisburg-Essen.

Dr. Frank Neues studierte Chemie an der Universität Wuppertal. Er promovierte 2008 in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Epple an der Universität Duisburg-Essen. Für seine Doktorarbeit beschäftigte er sich mit der Anwendung von Synchrotronstrahlung zur Charakterisierung von Biomineralien. Er ist zurzeit wissenschaftlicher Mitarbeiter im Forschungszentrum Jülich.