



universität
wien

MASTERARBEIT

Titel der Masterarbeit

„Charakterisierung von gelöstem organischem Material
in Moorwässern“

Verfasser

Christof Andreas Reinold Plessl, BSc

angestrebter akademischer Grad

Master of Science (MSc)

Wien, 2012

Studienkennzahl lt. Studienblatt:

A 066 862

Studienrichtung lt. Studienblatt:

Masterstudium Chemie

Betreuerin / Betreuer:

ao. Univ.-Prof. Mag. Dr. Regina Krachler

Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis.....	1
2	Zusammenfassung	3
3	Abstract.....	5
4	Einleitung	7
4.1	Der globale Kohlenstoffkreislauf	7
4.2	Der Ozean als CO ₂ -Senke	9
4.3	Senkung des Kohlendioxidgehalts in der Atmosphäre.....	10
4.4	Eisen, limitierender Faktor in weiten Meeresregionen.....	12
4.5	Huminstoffe	13
4.6	Moore als wichtige Huminstoffquelle	15
4.7	Ziele dieser Arbeit.....	16
5	Material, Methoden und Durchführung.....	17
5.1	Proben	17
5.2	Aussalzen	18
5.3	Festphasenextraktion	18
5.4	Größenausschlusschromatographie.....	19
5.5	Kupferoxid-Oxidation	21
5.6	Gaschromatographie-Massenspektroskopie	23
5.7	Eisenmessungen	25
5.8	Bestimmung der allgemeinen Parameter	27
6	Ergebnisse	28
6.1	Allgemeine Parameter der natürlichen Proben	28
6.2	Größenausschlusschromatographie und Eisenmessung.....	28

1 Inhaltsverzeichnis

6.3	Gaschromatographie-Massenspektrometrie	32
6.3.1	Kalibrierung	34
6.3.2	Bestimmung der Nachweisgrenzen (LOD)	35
6.3.3	Analyse der Proben	36
6.3.4	Bestimmung des Anteils am Gesamtkohlenstoff	39
7	Diskussion	40
7.1	Größenausschlusschromatographie	40
7.2	Gaschromatographie-Massenspektrometrie	41
7.2.1	Qualitativer Nachweis	41
7.2.2	Quantifizierung	42
8	Conclusio	43
9	Danksagung	44
10	Lebenslauf	45
11	Tabellen und Abbildungsverzeichnis	46
12	Literatur	49
13	Anhang	52

2 Zusammenfassung

Eisen spielt in den oberflächlichen Schichten der Ozeane eine wichtige Rolle, da es in weiten Teilen den limitierenden Faktor für die Primärproduktion des Phytoplanktons darstellt. Es hat dadurch einen Einfluss auf den globalen Kohlenstoffkreislauf und, damit verbunden, die Entfernung von Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre. Diese Stellung als limitierender Faktor rührt daher, dass Eisen(III) im Meerwasser nur eine geringe Löslichkeit aufweist.

Terrestrische Huminstoffe sind in der Lage, die Löslichkeit von Eisen auch unter euhalinen Bedingungen durch Komplexbildung zu erhöhen und damit signifikant mehr Eisen im Wasser in Lösung zu halten. Eine wichtige Quelle für Huminstoffe als Eisenträger stellen Torfmoore dar.

Mit dieser Arbeit wurde die Arbeit von Kittinger (2010) fortgeführt, und zwei natürliche Wasserproben aus Gewässern, welche Hochlandmoore in Nordschottland beziehungsweise dem östlichen Mühlviertel in Oberösterreich entwässern, untersucht. Weiters wurden zwei kommerziell erhältliche Referenzsubstanzen aus einem Fluss in einem Sumpfgebiet in Florida und einem Trinkwasserreservoir in Norwegen analysiert.

Dazu wurde nach elf als Bestandteile von Huminstoffen bekannten Verbindungen sowie einer aus dem Abbau von Torfmoosen stammenden Verbindung gesucht und versucht, diese hinsichtlich ihres Einflusses auf die Fähigkeit von Huminstoffen Eisenkomplexe zu bilden zu untersuchen.

Dabei kam ein mehrstufiges Experiment zum Einsatz:

Durch Hinzufügen einer künstlichen Meersalzmischung wurden die Vorgänge im Mündungsbereich eines Flusses simuliert und die ausgefallenen Anteile abfiltriert.

Anschließend wurde die Probe mittels einer C18-Festphasenextraktionssäule konzentriert und die Salze wieder entfernt.

Es folgte eine Trennung mittels einer Größenausschlusschromatographie in mehrere Fraktionen, in welchen anschließend mittels Flammen-Atomabsorptions-Spektrometrie (Flammen-AAS) die Eisenkonzentrationen bestimmt wurden.

2 Zusammenfassung

Nach einem teilweisen Abbau der Verbindungen mittels Kupferoxid-Oxidation erfolgte eine Untersuchung der Abbauprodukte mittels GC/MS in Hinsicht auf zwölf Analyte. Durch Vergleich der Konzentrationsmuster der Fraktionen mit hohem und niedrigem Eisengehalt sollten Aussagen über den Einfluss der Verbindungen auf die Eisentragfähigkeit von Huminstoffen ermöglicht werden.

Es zeigte sich, dass bei den drei Proben nördlicherer Herkunft die Fraktionen mit höherem Molekulargewicht größere Eisenkonzentrationen aufweisen. Beim subtropischen Fluss gibt es Hinweise auf ein anderes Verhalten.

Außerdem zeigten die Untersuchungen, dass die Zusammensetzung der unter euhalinen Bedingungen eisentragenden Huminstoffe in Hinsicht auf die zwölf Analyte relativ stark von der geographischen Herkunft abhängt.

3 Abstract

Iron is very important in surface water of the ocean, since it represents the limiting factor in primary production of phytoplankton in wide regions. Thereby, it influences the global carbon cycle and also the removal of carbon dioxide from the atmosphere. The lack of iron is caused by the low solubility of iron(III) in sea water.

Terrestrial humic substances can increase the solubility of iron under euhaline conditions by forming chelate complexes. Thus, iron can be transported into the open sea. Peat bogs are an important source for humic substances as iron carrier.

With this thesis I continued the work of Kittinger (2010). Two natural water samples from peat bog run offs - one in Northern Scotland and one in Upper Austria - were analyzed, as well as two commercially available reference substances from Suwannee River and a drinking water reservoir in Norway.

It was tried to identify eleven known compounds of terrestrial derived humic substances aswell as one constituent of peat mosses cellwalls and get information on their influence on the iron bearing capability of these samples.

For this goal a multistage experiment was carried out:

The mixing zone was simulated by adding different salts in typical seawater concentrations. Precipitated matter was filtered.

The next step was a solid phase extraction (SPE) on a C18-column, which was used to remove the salt and to increase the concentration of the sample.

After this, a size exclusion chromatography (SEC) was performed to separate the sample into several fractions. In the fractions the iron concentration was determined by flame atomic absorption spectroscopy (flame AAS).

The last step was a gaschromatography-massspectrometry (GC/MS) analysis to identify the twelve analytes after a partial oxidative degradation with copper oxide. A comparison of the concentration patterns of fractions with high concentrations of iron with such of low

concentrations should give information about the influence of the twelve analytes with respect to their ability to complex iron.

In case of the three samples of northern origin, the fractions of higher molecular weight showed a higher concentration of iron. There were indications of a different behavior in case of the Suwannee River.

Furthermore it could be shown that there are differences between the concentration patterns of the 12 analytes depending on the geographical origin.

4 Einleitung

4.1 Der globale Kohlenstoffkreislauf

Unter dem globalen Kohlenstoffkreislauf versteht man den Weg des gesamten auf der Erde vorhandenen Kohlenstoffs durch die einzelnen Kompartimente des Ökosystems. Diese Kohlenstoffpools stehen im ständigen Austausch untereinander, wobei die Verweildauer des Kohlenstoffes in den einzelnen Kompartimenten stark unterschiedlich ist (Bliefert 2002). Die Verteilung des Kohlenstoffs auf die einzelnen Pools ist in Tabelle 1 ersichtlich.

Kohlenstoffpool	Menge [Gt]
Atmosphäre	720
Ozeane (gesamt)	38 400
Anorganisch gesamt	37 400
Oberflächliche Schichten	670
Tiefe Schichten	36 730
Organisch gesamt	1 000
Lithosphäre	
Carbonatsedimente	> 60 000 000
Kerogene	15 000 000
Terrestrische Biosphäre (gesamt)	2 000
Lebende Biomasse	600-1 000
Tote Biomasse	1 200
Aquatische Biosphäre	1-2
Fossile Brennstoffe (gesamt)	4 130
Kohle	3510
Öl	230
Gas	140
Andere	250

Tabelle 1: Kohlenstoffpools der Erde (Falkowski, Scholes et al. 2000)

Ein bedeutender Teil des globalen Kohlenstoffkreislaufs ist dabei die Wechselwirkung der Atmosphäre mit den anderen Kompartimenten. Kohlenstoff kommt in der Atmosphäre hauptsächlich in Form von Kohlenstoffdioxid (CO_2) vor und seine Verweildauer dort ist, verglichen mit den anderen Kompartimenten, relativ kurz. Tabelle 2 zeigt exemplarisch einige Kohlenstoffflüsse zwischen der Atmosphäre und den anderen Kompartimenten. Je

4 Einleitung

nachdem ob dadurch mehr CO₂ an die Atmosphäre abgegeben oder aus dieser entfernt wird, spricht man von CO₂-Quellen beziehungsweise -Senken.

Vorgang	Fluss
Photosynthese	-120
Pflanzenatmung	+59
Bodenrespiration	+58
Verbrennung fossiler Brennstoffe	+6,3
Flächenverbrauch und Abholzung	+1,6
Aufnahme der Ozeane	-92
Abgabe der Ozeane	+90

Tabelle 2: Flussraten von Kohlenstoff zwischen der Atmosphäre und den anderen Kompartimenten in Gigatonnen pro Jahr (Houghton 2007)

Über die Photosynthese autotropher Lebewesen wird der Atmosphäre CO₂ entzogen und in der Biosphäre in Form von organischer Materie für längere Zeit fixiert. Nach dem Absterben wird die organische Materie von heterotrophen Organismen veratmet, wodurch zumindest ein Teil des gebundenen CO₂ wieder an die Atmosphäre abgegeben wird. Dauerhaft aus dem Kreislauf entzogen wird Kohlenstoff hauptsächlich durch Sedimentation am Meeresgrund. Der Ozean ist damit die bedeutendste CO₂-Senke (siehe Kapitel 4.2).

Der Mensch greift seit ca. 1850 in diesen Kreislauf hauptsächlich durch Emission von CO₂ in die Atmosphäre ein. Etwa 4% der gesamten weltweiten CO₂-Emissionen sind anthropogen verursacht und machen damit etwa 50 mal mehr aus, als durch die Ozeane aus dem Kreislauf entfernt werden kann (Schwendt 1996). So stieg die globale CO₂-Konzentration in der Atmosphäre seit Beginn der Industrialisierung von 280 ppm (um 1750) auf 367 ppm im Jahr 1998 (Bliefert 2002) und 393,77 ppm im Mai 2012 (NOAA/Earth System Research Laboratory 2012).

Durch die erhöhte CO₂-Konzentration in der Atmosphäre wird der sogenannte Treibhauseffekt verstärkt. Die hohe Infrarotabsorption von CO₂ und anderen Treibhausgasen führt zu einer Erwärmung der Erdoberfläche, was häufig als globale Erderwärmung bezeichnet wird (Bliefert 2002). Neben den direkten Folgen für die Erde und ihre Bewohner wie beispielsweise die Gletscherschmelze mit einem damit verbundenen Anstieg der Weltmeere oder der Veränderung der Flora und Fauna, führt die globale Erderwärmung

auch zu weiteren Folgen, welche nicht sofort ersichtlich sind. So beschleunigt sie zum Beispiel das Auftauen borealer Permafrostböden. Dies führt dazu, dass organischer Kohlenstoff, der die letzten Jahrtausende im Eis eingeschlossen war, nun von Mikroorganismen abgebaut werden kann und als CO_2 zurück in den Kreislauf gelangt. Zwar führt das Auftauen der Böden auch zu erhöhter Kohlenstofffixierung durch verstärkten Pflanzenwuchs, allerdings ist diese Kohlenstofffixierung geringer als die Freisetzung alten organischen Kohlenstoffs. Somit würden die Permafrostböden zur CO_2 -Quelle (Schuur, Vogel et al. 2009).

4.2 Der Ozean als CO_2 -Senke

Die Gesamtmenge des im Ozean gelösten CO_2 ist etwa 50 mal höher als die in der Atmosphäre (Falkowski, Scholes et al. 2000). Die oberflächlichen Schichten der Weltmeere stehen dabei in ständiger Interaktion mit der Atmosphäre, wobei der Stofffluss hier, wie in Tabelle 1 ersichtlich, etwa 90 Gt Kohlenstoff pro Jahr und Richtung ausmacht. In vorindustrieller Zeit waren diese Kohlenstoffflüsse ausgeglichen, der Ozean hat die gleiche Menge an CO_2 abgegeben wie er aufgenommen hat. Seit Beginn der industriellen Revolution findet jedoch ein Nettofluss in Richtung Ozean statt, der derzeit etwa 2 Gt pro Jahr ausmacht (Raven and Falkowski 1999).

Die CO_2 -Konzentration im Ozean nimmt in Tiefen ab etwa 300 m deutlich zu (Falkowski, Scholes et al. 2000). Dafür verantwortlich sind die sogenannte solubility pump und die biologische Pumpe. Der Mechanismus der solubility pump beruht darauf, dass bei niedrigen Temperaturen eine höhere Löslichkeit von CO_2 zu beobachten ist als bei hohen. Dichte, kalte Wassermassen aus Regionen in hoher geographischer Breite sinken samt dem darin gelösten CO_2 in tiefe Schichten des Ozeans. Dieses Wasser wird durch die sogenannte thermohaline Zirkulation über die Grenzen der Hemisphären hinweg langsam in wärmere Gebiete transportiert (Broecker and Peng 1992). Dort gelangt es durch das sogenannte Upwelling in höhere Schichten, und steht dadurch wieder in Wechselwirkung mit der Atmosphäre. So wird CO_2 für relativ lange Zeit im Ozean gebunden, da diese Vorgänge aufgrund des

langsamen Austauschs zwischen den oberflächlichen Schichten und dem Inneren des Ozeans über 1000 Jahre dauern (Sarmiento and Gruber 2002).

Der zweite Mechanismus ist die biologische Pumpe. Deren Motor stellt die Photosynthese des Phytoplanktons an der Meeresoberfläche dar. Diese fixiert gelöstes CO_2 als Biomasse, wodurch die Aufnahme von weiterem CO_2 aus der Atmosphäre gefördert wird. Etwa ein Drittel des an der Oberfläche fixierten Kohlenstoffs sinkt in Form abgestorbenen organischen Materials und als Ausscheidungen höherer Lebewesen, in tiefere Schichten ab (Falkowski, Barber et al. 1998). Sinkt der Kohlenstoff unter die Thermokline ab und wird dort durch heterotrophe Veratmung oxidiert, wird er als gelöstes CO_2 für Jahrhunderte dort gespeichert (Falkowski, Barber et al. 1998). Außerdem kann er als partikulärer Kohlenstoff sedimentieren (Millero 2007). Die biologische Pumpe hält die CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre um 150 bis 200 ppm niedriger als sie ohne Photosynthese durch das Phytoplankton wäre (Falkowski, Scholes et al. 2000).

4.3 Senkung des Kohlendioxidgehalts in der Atmosphäre

Aufgrund der stark steigenden Konzentration an CO_2 in der Atmosphäre wird nach Möglichkeiten gesucht, die CO_2 -Konzentration wieder zu senken. Angestrebt wird dabei auf lange Sicht wieder die Konzentration, die vor dem Beginn der industriellen Revolution herrschte. Neben dem Versuch die CO_2 -Emissionen zu verringern gibt es auch Bestrebungen, CO_2 aktiv aus der Atmosphäre zu entfernen. Dies stellt eine Spielart des so genannten „Geoengineering“ dar, bei dem versucht wird, auf technischem Wege das Weltklima zu beeinflussen (Royal Society 2009).

Eine Möglichkeit ist dabei die Entfernung von CO_2 aus Abgasen durch Rauchgaswäsche und die anschließende Lagerung des CO_2 . Als Lagerstätten werden dabei mehrere Varianten diskutiert. Einerseits besteht die Möglichkeit, das CO_2 direkt in die Tiefsee einzubringen und dort zu speichern, allerdings werden dabei wahrscheinlich marine Systeme zerstört. Außerdem ist nicht garantiert, dass das gelagerte CO_2 dadurch dauerhaft aus dem Kohlenstoffkreislauf entzogen ist. Eine weitere Überlegung geht dahin, das ausgewaschene

CO₂ in ausgeförderte Erdöl- oder Erdgaslagerstätten zu pumpen und damit dauerhaft aus dem Kreislauf zu entfernen. (von Goerne 2009)

Als eine weitere Möglichkeit wird gesehen, das Phytoplankton und damit die Photosynthese im Ozean zu vermehren. So gibt es Ansätze nährstoffreiches Tiefenwasser an die Oberfläche zu pumpen, um dort eine Algenblüte auszulösen, wobei der zu erwartende Nutzen in keiner Relation zu den berechneten Kosten zu stehen scheint (Royal Society 2009).

In großen Teilen des Ozeans stellt Eisen den limitierenden Faktor für die Primärproduktion des Phytoplanktons dar (Coale, Johnson et al. 1996). So ist die Primärproduktion in über 20% des Oberflächenwassers der weltweiten Ozeane gering, obwohl diese ausreichend mit Licht und den wichtigsten Nährstoffen versorgt sind (Martin, Coale et al. 1994). Man spricht in diesem Falle von sogenannten „high-nutrient, low-chlorophyll“-Gebieten (HNLC). So gab es bereits 1993 eine Expedition mit dem Ziel eine Fläche von 64 km² im äquatorialen Pazifik mit Eisen zu düngen und die Auswirkungen zu überprüfen. Bei diesem unter dem Namen „IronEx“ bekannten Experiment wurden 15 600 L einer ca. 0,5 M Eisensulfatlösung mit einem Schiff ins Meer eingebracht. Das Ergebnis, betrachtet über den zehntägigen Beobachtungszeitraum, war eine Verdopplung der Biomasse, eine Verdreifachung des Chlorophylls und eine Vervierfachung des Pflanzenwachstums im gedüngten Bereich (Martin, Coale et al. 1994). Bis 2009 gab es mehrere derartige Versuche, die bislang letzte Expedition war LOHAFEX des Alfred-Wegener-Institutes für Polar- und Meeresforschung in der Helmholtz-Gemeinschaft gemeinsam mit dem National Institute of Oceanography, Goa in Indien im Jahr 2009. Bei diesem Experiment wurden etwa 20 Tonnen Eisensulfat auf eine Fläche von ca. 300 km² eingebracht und damit eine Algenblüte ausgelöst. (Alfred-Wegener-Institut 2009)

Es gibt allerdings zunehmend kritische Stimmen, die von unabsehbaren Folgen solcher Experimente für das gesamte Ökosystem sprechen. So führt die auf die Eisendüngung folgende Algenblüte dazu, dass nicht nur Kohlenstoff, sondern auch Nährstoffe wie Stickstoff und Phosphor aus den oberflächlichen Schichten entfernt werden. Einige Modellrechnungen ergäben sogar, dass die großflächige Eisendüngung zu einem Sauerstoffmangel im Ozean führen könnte, was dramatische Auswirkungen auf alle marinen Organismen hätte (Strong, Chisholm et al. 2009). Weiters zeigen Modellrechnungen, dass selbst eine dauerhafte

Düngung des gesamten südlichen Ozeans anfangs nur etwa 11% des anthropogenen Kohlenstoffausstoßes dauerhaft aus dem globalen Kohlenstoffkreislauf entfernen könnte. Nach kurzer Zeit würde dieser Wert weiter sinken, sodass über die ersten 100 Jahre im Mittel nur 3% entfernt werden könnten (Zahariev, Christian et al. 2008).

4.4 Eisen, limitierender Faktor in weiten Meeresregionen

Eisen hat in der Erdhülle einen Massenanteil von 4,7% und ist damit das vierthäufigste Element in dieser. Mit zunehmender Tiefe steigt der Eisenanteil auf 90% im Erdkern. Insgesamt wird der Eisenanteil der Erde auf 37-40% geschätzt (Binder 1999). In der Natur kommt Eisen, mit Ausnahme von Meteoriten, nicht gediegen, sondern in Form chemischer Verbindungen vor. Die häufigsten Eisenerze sind Magnetit (Fe₃O₄), Roteisenstein (Fe₂O₃) und Brauneisenstein (Fe₂O₃ · nH₂O) (Riedel 2004). Die bedeutendsten Oxidationsstufen des Eisens sind +II und +III.

Während Fe²⁺ sehr gut in Meerwasser löslich ist, ist Fe³⁺ nahezu unlöslich (Falkowski, Scholes et al. 2000). Durch die oxidierenden Bedingungen im sauerstoffreichen, leicht alkalischen Ozean wird Fe²⁺ rasch zu Fe³⁺ oxidiert und fällt als Hydroxid fast quantitativ aus. Nur dadurch ist es möglich, dass ein an sich sehr häufiges Element zum limitierenden Faktor werden kann.

Als Hauptquelle für Eisen im Ozean gilt der Eintrag durch atmosphärische Deposition aus ariden Gebieten (Raven and Falkowski 1999), aber auch küstennahe Sedimente, Aerosole, Upwelling und die Gletscherschmelze werden als Quellen genannt (Cassar, Bender et al. 2007). Lange Zeit vernachlässigt wurden die Flüsse als Eisenlieferanten für den Ozean. Die Gründe dafür waren einfach: Wie bereits erwähnt ist Fe³⁺ unter den oxidierenden, leicht alkalischen Bedingungen des Meerwassers kaum löslich, weshalb man annahm, dass die gesamte Eisenfracht der Flüsse im Mündungsbereich ausfallen würde.

Ausgehend von der Tatsache, dass im Ozeanwasser mit einer Konzentration 0,3 - 0,5 nmol/L (Liu and Millero 2002) mehr Eisen löslich ist als in reiner Kochsalzlösung der selben Salinität, wurden weitere Untersuchungen angestellt. Der Verdacht, dass organische Liganden das Eisen durch Komplexbildung vor der Ausfällung als Fe(OH)₃ und nachfolgender Sedimentation schützen könnten, wurde durch die Bestrahlung mit ultravioletttem Licht

bestätigt (Kuma, Nishioka et al. 1996). Gegenüber einer Referenzprobe sank die Eisenkonzentration in der bestrahlten Probe, was auf die Zerstörung der organischen Liganden zurückzuführen war. In Küstennähe ist die Löslichkeit von Eisen(III)hydroxid generell höher als im offenen Ozean, weswegen man in dieser Region eine höhere Konzentration an organischen Liganden, die durch die Flüsse eingetragen werden, annehmen kann (Matsunaga, Nishioka et al. 1998).

Es wurde gezeigt, dass die Transportkapazität für Eisen stark von der Natur des Flusses abhängt. So überstehen nur 5% der Eisenfracht der Schwarza, einem kleinen Gebirgsfluss in Österreich, die simulierte Mischungszone, während ein kleiner huminstoffreicher Bach aus dem Tannermoor, ebenfalls Österreich, 20% seines Eisens bis in küstennahe Gewässer bringen könnte (Krachler, Jirsa et al. 2005).

Untersuchungen der Kinetik der Komplexierung von Eisen durch terrestrische Huminstoffe deuten darauf hin, dass die Komplexbildungsrate der Huminstoffe mit Eisen mit der starker Komplexbildner vergleichbar ist und dass diese daher einen wichtigen Liganden für den Transport von Eisen in marinen Systemen darstellen (Rose and Waite 2003). Mittels cathodic stripping voltammetry (CSV) wurde erstmals ein Beweis für die Existenz von Huminstoff-Eisen-Komplexen im Ozean gefunden (Laglera and van den Berg 2009). Somit können Huminstoffe als natürliche Eisenträger einen Beitrag zur Eisendüngung des Ozeans liefern und damit verbunden zur Entfernung von CO₂ aus der Atmosphäre beitragen.

4.5 Huminstoffe

Unter Huminstoffen versteht man braunefärbte natürliche Makromoleküle, die aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften in drei Untergruppen unterteilt werden können (Ziechmann 1996). Der Anteil der Huminstoffe, der bei jedem pH-Wert in Lösung bleibt, wird Fulvosäuren genannt, jener der im sauren Milieu unter pH=1 ausfällt Huminsäuren. Humine bilden die letzte Untergruppe und sind weder im Sauren noch im Basischen löslich (IHSS 2007). In aquatischen Systemen kommen folglich nur Fulvo- und Huminsäuren vor, jedoch keine Humine.

4 Einleitung

Huminstoffe bestehen aus verschiedenen verknüpften funktionellen Bausteinen ohne einheitlicher, klar definierter Struktur. Die wichtigsten funktionellen Gruppen der Huminstoffe sind die Carboxyl-, Carbonyl-, Amino-, Imino-, Hydroxy- und Sulfhydryl-Gruppen (Bliefert 2002). Ihre Molekülmasse schwankt zwischen 1 000 und 500 000 g/mol (Schwendt 1996).

Über die genaue Entstehung von Huminstoffen ist wenig bekannt, es werden aber mehrere Wege für möglich gehalten. Ein Verstehen der Vorgänge der Huminstoffentstehung würde große Rückschlüsse auf ihrer Struktur zulassen, und helfen den Kohlenstoffkreislauf besser zu verstehen (Stevenson 1994).

Die erste, seit der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts bekannte Variante ist, dass es sich bei Huminstoffen um modifiziertes Lignin handelt. Dabei erfolgt der Abbau durch Mikroorganismen nur unvollständig und führt zur Bildung von o-Hydroxyphenolen und zur Oxidation von aliphatischen Seitenketten zu Säuregruppen (Stevenson 1994). Weiters wird ein mehrstufiger Prozess zum Aufbau der Huminstoffe beschrieben. In diesem polymerisieren aus dem Abbau von Lignin stammende, von Mikroorganismen modifizierte Polyphenole (Stevenson 1985). Eine Abwandlung dieses Mechanismus geht von Polyphenolen aus, die nicht aus Lignin stammen, sondern von anderen Quellen wie beispielsweise Zellulose (Stevenson 1994). Ein weiterer vorgeschlagener Weg ist, ähnlich der Maillard-Reaktion, eine Kondensation von Aminosäuren oder ähnlichen Verbindungen mit reduzierenden Zuckern (Stevenson 1985; Ziechmann 1996).

Vermutlich ist keiner dieser Wege der einzig Richtige, sondern vielmehr scheint der überwiegende Mechanismus stark von den jeweiligen Umwelt- und Klimaeinflüssen abzuhängen. So dürfte der vom Lignin ausgehende Weg in Mooren und Feuchtgebieten von größerer Bedeutung sein und in Laubwäldern Polyphenole aus dem Abbau von Blättern eine wichtige Rolle spielen, während die Zucker-Amino-Kondensation in Gebieten mit stark kontinentalem Klima vorherrscht (Stevenson 1994).

Schon durch diese vielfältigen Wege der Entstehung von Huminstoffen ist klar, dass sie keine einheitliche Struktur besitzen können. Selbst wenn man es schaffen würde, ein einzelnes Huminstoff-Makromolekül genau zu beschreiben und seinen molekularen Aufbau zu

bestimmen, wäre dieses Ergebnis insofern wertlos, als das benachbarte Partikel eine ganz andere Struktur aufweisen würde (Ziechmann 1996).

Der Huminstoffgehalt im Boden hängt stark von dessen Beschaffenheit ab. So enthalten Ackerböden etwa 1-2%, Schwarzerdeböden 2-8% und Wiesen 10%, während der Anteil in moorigen Böden bis 20% betragen kann (Bliefert 2002).

4.6 Moore als wichtige Huminstoffquelle

Ökosysteme die eine torfbildende Flora und eine mindestens 30 cm dicke Torfschicht aufweisen, werden als Moore bezeichnet (Colditz 1994). Voraussetzung für die Bildung eines Moores ist ein wasserundurchlässiger Untergrund und ein damit verbundener staunasser Untergrund auf dem Moose beginnen ein Torfmoor aufzubauen. Bei diesen Moosen handelt es sich um die sogenannten Torfmoose der Gattung *Sphagnum*. Torfmoose besitzen keine Wurzeln, sondern heben das Wasser durch Kapillarität. Torfmoose erreichen bis zum 20fachen ihres Trockengewichts durch die Wasserspeicherung, können aber ihren Wasserhaushalt nicht regulieren und vertrocknen daher bei Fehlen des Wassers sofort (Gerken 1983).



Abbildung 1: Torfmoose in Nordschottland
Foto: Regina Krachler

Neben den Moosen gibt es noch eine Reihe weiterer, auf das Überleben im Moor spezialisierte Pflanzen, wie beispielsweise die Moorbirke, die Moorkiefer und Vertreter aus der Familie der Heidekrautgewächse.

Abgestorbenes pflanzliches Material wird in Mooren nicht vollständig abgebaut, sondern es findet eine unvollständige Humifizierung statt. Dieses, nur teilweise abgebaute, organische Material stellt die Torfbildung dar. Torfmoore wachsen sehr langsam, der jährliche Zuwachs beträgt in Mitteleuropa 0,5 bis 1,5 mm (Colditz 1994).

Moore zählen zu den stark von Zerstörung bedrohten Ökosystemen. Sie wurden und werden aus vielen Gründen zerstört. Einerseits werden Moore durch Entwässerungsgraben trocken gelegt, um Fläche für Aufforstung oder landwirtschaftliche Nutzung zu gewinnen. Andererseits werden Moore zur Torfgewinnung abgebaut. Getrockneter Torf wird neben einigen anderen Anwendungen hauptsächlich als Brennstoff verwendet. So stammen etwa in Finnland und Irland 5 - 7% und in Estland und Schweden 1,9 bzw. 0,7% des Primärenergiebedarfs aus der Verbrennung von Torf (World Energy Council 2010). Die Zerstörung der Moore geht soweit, dass beispielsweise in den nördlichen Teilen des deutschen Bundeslandes Niedersachsen, wo einst 30% der Fläche von Mooren bedeckt waren, kein einziges großflächiges Moor mehr existiert (Gerken 1983).

4.7 Ziele dieser Arbeit

Ein Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung von Huminstoffen als Eisenkomplexbildner unter euhalinen Bedingungen durch Detektion von 12 verschiedenen Ligninphenolen mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS). Außerdem ging es darum eine Kalibrierung für diese 12 Analyte zu erstellen und diese zu quantifizieren. Zuletzt sollten etwaige Unterschiede in der Zusammensetzung in Abhängigkeit von der geographischen Herkunft der Huminstoffe untersucht werden.

5 Material, Methoden und Durchführung

5.1 Proben

Die Untersuchungen wurden an zwei Proben aus Nordschottland und Oberösterreich sowie an zwei Referenzsubstanzen durchgeführt. Die beiden natürlichen Proben stammen aus Oberflächengewässern die Moore entwässern und sind daher braungefärbt und sehr huminstoffreich. Im Falle des schottischen Wassers ist dies der Craggie Burn bei N 58° 25.817 E 003° 54.317 auf 88 m Seehöhe. Die Probe „Craggie Burn“ wurde dort von Prof. Dr. Regina Krachler und Dr. Rudolf Krachler am 18. August 2011 genommen, filtriert (0,2 µm Celluloseacetat) und im 10 L-PP-Kanister bei 4°C bis zur weiteren Untersuchung gelagert. Die zweite Probe „Tannermoor“ stammt aus dem Tannermoor in der Gemeinde Liebenau im östlichen Mühlviertel (Oberösterreich) bei N 48° 30.340' E 014° 51.731' auf einer Seehöhe von 921 Metern und wurde am 21. April 2012 genommen. Die Proben wurden noch vor Ort durch ein 0,2 µm Celluloseacetatfilter (Sartobran 150) druckfiltriert.



Abbildung 2: Probenahmestelle "Tannermoor"
Foto: Margret Vogt



Abbildung 3: Probenahmestelle "Craggie Burn"
Foto: Regina Krachler

Die Referenzsubstanzen „Suwannee River NOM“ und „Nordic Reservoir NOM“ wurden von der International Humic Substances Society (IHSS) bezogen. Es wurden Lösungen mit einem berechneten Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) von 50 mg/L hergestellt, die anschließend gleich wie die natürlichen Proben behandelt wurden.

Der Suwannee River entspringt im Okefenokee Swamp, einem großen Mooregebiet im Süden Georgias und mündet in Florida in den Golf von Mexico. „Nordic Reservoir NOM“ stammt

aus einem norwegischen Trinkwasserreservoir bei Vallsjøen, Skarnes (IHSS). Die Substanzen wurden von der IHSS durch Umkehrosmose aus den ursprünglichen Gewässern gewonnen und als entsalztes, gefriergetrocknete Pulver geliefert (IHSS).

5.2 Aussalzen

Um die salinen Bedingungen im Mündungsbereich der Flüsse (mixing zone) zu simulieren, wurden die Wässer mit einer künstlichen Meersalzmischung nach Kester (Kester, Duedall et al. 1967) versetzt und anschließend für 72 Stunden am Rüttler stehen gelassen, da nach dieser Zeit sowohl der DOC als auch die Eisenkonzentration auf einen konstanten Wert abgesunken ist (Kittinger 2010). Von den natürlichen Proben „Tannermoor“ und „Craggie Burn“ wurden 3 Liter-Portionen verwendet, von den Referenzsubstanzen aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit nur je 500 mL. Die Zusammensetzung des künstlichen Meerwassers ist in Tabelle 3 ersichtlich.

Salz	Einwaage pro Liter [g]
NaCl	23,92
Na ₂ SO ₄	4,00
KCl	0,66
NaHCO ₃	0,19
KBr	0,098
H ₃ BO ₃	0,026
NaF	0,003
MgCl ₂ ·6 H ₂ O	10,83
CaCl ₂ ·2 H ₂ O	1,518
SrCl ₂ ·6 H ₂ O	0,024

Tabelle 3: Zusammensetzung von künstlichem Meerwasser
(Kester, Duedall et al. 1967)

5.3 Festphasenextraktion

Nach dem Aussalzen wurde eine Festphasenextraktion, ähnlich wie bei Louchouart, Opsahl et al. (2000) und bei Kittinger (2010) beschrieben, durchgeführt um die Analyte zu konzentrieren und die Salze abzutrennen. Dazu wurden kommerziell erhältliche

Festphasenextraktionssäulen verwendet, wobei diese je nach Probenvolumen in zwei verschiedenen Größen zum Einsatz kamen. Für die natürlichen Proben „Craggie Burn“ und „Tannermoor“ wurden Mega Bond Elut C-18 60 mL von Agilent Technologies mit 10 g Säulenmaterial verwendet, während für die Referenzsubstanzen „Suwannee River“ und „Nordic Reservoir“ die kleineren Mega Bond Elut C-18 12 mL mit 2 g Säulenmaterial verwendet wurden. Mit diesem Säulenmaterial ergeben sich Wiederfindungsraten für den gelösten Kohlenstoff von 40-60% (Dittmar, Koch et al. 2008).

Die Säulen wurden mit 100 mL bzw. 40 mL Methanol (Acros Organics) konditioniert und anschließend mit 50 bzw. 20 mL, mit Salzsäure (HCl) auf pH=2 angesäuertem, Millipore-Wasser gespült.

Die Salzlösung wurde durch ein 0,2 µm Celulloseacetat-Filter (Sartobran 150) druckfiltriert (50 mL/min) um die ausgefallenen Anteile abzutrennen. Anschließend wurde die filtrierte Lösung in 500 mL-Portionen mit konzentrierter HCl auf pH=2 gebracht und sofort mittels peristaltischer Pumpe (Watson Marlow 520S) bei 50 mL/min Fließgeschwindigkeit auf die Säule aufgebracht. Daraufgehend wurde die Säule mit 1000 bzw. 400 mL angesäuertem Millipore-Wasser (pH=2) gespült, anschließend zur weitgehenden Entfernung der HCl trocken gesaugt, und sofort mit 100 bzw. 40 mL Methanol eluiert. Auf das bei Louchouart (Louchouart, Opsahl et al. 2000) beschriebene Lagern bei 4°C wurde bewusst verzichtet, da die Gefahr besteht, dass die Eisenkomplexe im sauren Milieu zerstört werden. Das Eluat wurde am Rotationsverdampfer bei 40°C und 120 mbar Druck auf 2,5 bzw. 5 mL eingengt und mit Milliporewasser auf 20 bzw. 40 mL aufgefüllt. Die so erhaltene Lösung hatte ca. pH=4,5 und wurde bei 4°C im Kühlschrank aufbewahrt.

5.4 Größenausschlusschromatographie

Die konzentrierten Huminstoffkomplexe wurden anschließend auf einer Größenausschlusschromatographie (size exclusion chromatographie, SEC) nach ihrer Größe aufgetrennt. Wie bei Kittinger (2010) beschrieben, kam dazu als stationäre Phase Sephadex LH-20 von GE Healthcare zum Einsatz. Dabei handelt es sich um hydroxypropyliertes, quervernetztes Dextran mit einer Ausschlussgröße von 4000 – 5000 Dalton. Die Partikel

5 Material, Methoden und Durchführung

liegen in Kugelform vor und haben im trockenen Zustand eine Größe von 18 bis 111 μm (GE Healthcare 2006). Die stationäre Phase wurde in eine SR 25/100-Chromatographiesäule von GE Healthcare gepackt und ergab eine effektive Säulenbetthöhe von 81,5 cm bei einem Innendurchmesser von 2,5 cm. Die Säule wurde mit einer automatisierten Flüssigchromatographieanlage (GE Healthcare ÄKTApurifier 10) verbunden. In Abbildung 4 ist der schematische Aufbau des ÄKTApurifiers dargestellt.

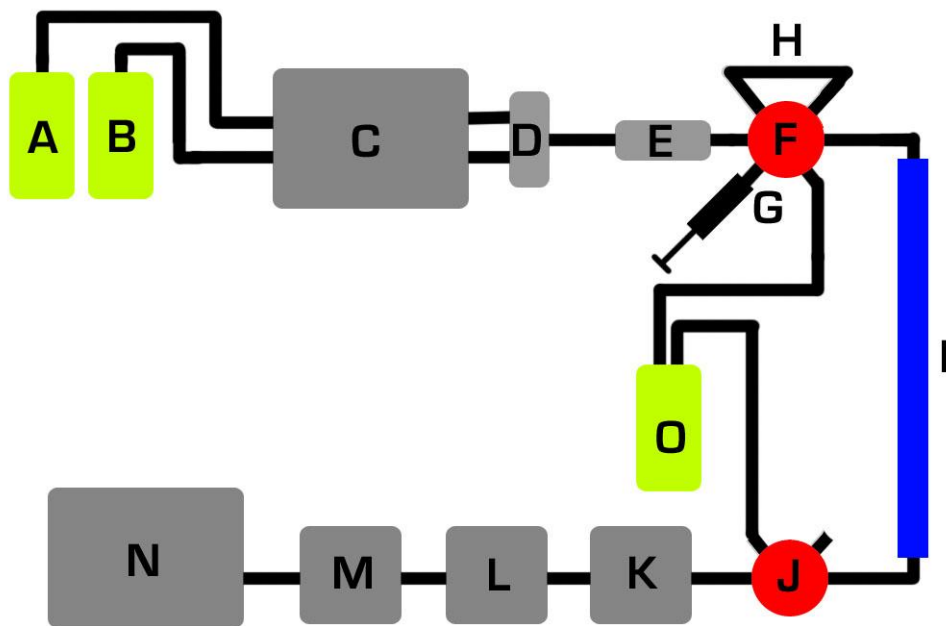


Abbildung 4: Schematischer Aufbau des ÄKTApurifiers

A: Laufmittel A (Wasser); B: Laufmittel B (Methanol); C: Pumpe P900; D: Mischkammer mit Magnetrührer; E: Online-Filter; F: Injektionsventil; G: Spritze zur Probeninjektion; H: Probenschleife; I: Trennsäule SR 25/100; J: Auslassventil; K: UV-Detektor UV900; L: Leitfähigkeitszelle; M: pH-Elektrode; N: Probensammler FRAC900; O: Wastebehälter

Als Laufmittel kamen Millipore-Wasser und Methanol zum Einsatz. Um Lufteintrag auf die Säule zu verhindern, wurden die Laufmittel vorher 10 Minuten lang im Ultraschallbad (Bandelin Sonorex RK 102) entgast.

Die optimalen Trennbedingungen wurden durch Variation der Methanolkonzentration zwischen 1,5 und 9% sowie der Laufgeschwindigkeit zwischen 0,1 und 0,5 mL/min ermittelt. Ein besonderer Vorteil des ÄKTApurifier gegenüber dem Aufbau mit händischer Probensammlung wie bei Kittinger (Kittinger 2010) beschrieben, ist der automatische

Probensammler FRAC900. Mit Hilfe dessen ist es möglich, die Laufgeschwindigkeit weiter zu verringern und über einen längeren Zeitraum Fraktionen zu nehmen. Die Größenausschlussgrenzen wurden mit Blue Dextran (ca. 2000 kDa) und Aceton (58 Da) bestimmt. Die ersten 100 mL vor der Ausschlussgrenze wurden verworfen und ab dann Fraktionen zu je 10 mL genommen.

Der Probenaufrag auf die Säule erfolgte über eine 2 mL-Probenschleife. Alle Lösungen wurden mittels 5 mL-Einmalspritzen durch ein 0,2 µm-Teflonvorsatzfilter (VWR) in das Gerät injiziert. Die Detektion erfolgte im UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 242 nm sowie mittels Leitfähigkeitsmessung.

Zusätzlich wurde eine Größenausschlusschromatographie ohne vorherige Festphasenextraktion durchgeführt, um auch jenes Material zu erfassen, das in der SPE verloren geht. Dies wurde auf einer ähnlichen Säule unter etwas anderen Bedingungen (Sephadex LH-20 in SR 25/100, 10% Methanol, 0,5 mL/min Flussgeschwindigkeit) durchgeführt, wobei nur der nach etwa 11 Stunden eluierende Peak (Peak 3) aufgefangen und zur weiteren Reinigung mehrmals erneut auf die Säule aufgetragen wurde. Diese zusätzliche Trennung wurde ausschließlich bei der schottischen Probe durchgeführt.

5.5 Kupferoxid-Oxidation

Die alkalische Kupferoxid-Oxidation dient dazu, die Liganden der Huminstoffeisenkomplexe weiter abzubauen und in ihre Monomere zu zerlegen. Sie wurde erstmals zu Beginn der 1980er Jahre beschrieben um Lignin durch Abbau in Ligninphenole näher zu charakterisieren (Hedges and Ertel 1982). Seit damals wurde die Methode mehrmals leicht abgewandelt und hat sich inzwischen zum Standard in der Lignin- und Huminstoffforschung etabliert (Steinberg, Venkatesan et al. 1984; Kögel and Bochter 1985; Knuutinen and Mannila 1991; Goñi and Hedges 1992; Lobbes, Fitznar et al. 1999; Louchouart, Opsahl et al. 2000; Kittinger 2010).

Mehrere von der SEC gesammelte Fraktionen wurden vereinigt und am Rotationsverdampfer bei 40°C und 60 mbar Druck auf etwa 5 mL eingeeengt. Je 2 mL dieses Konzentrats wurden in zwei Teflonbecher überführt und 1 g Kupferoxid (CuO, Sigma-

Aldrich), das zuvor mit Dichlormethan (CH_2Cl_2 , Acros Organics) gewaschen und anschließend im Exsikkator über Silicagel aufbewahrt wurde, zugegeben. Als Sauerstofffänger wurden 50 mg Ammoniumeisen(II)-sulfat (Mohr'sches Salz, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, Sigma-Aldrich) hinzugefügt. Anschließend wurden in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre 2 mL einer 8%igen, zuvor mit Stickstoff gespülten, Natriumhydroxidlösung (NaOH, Fluka) zugegeben und die Teflonbecher mit Argon gefüllt, in die Aufschlussbomben gestellt und diese verschlossen. Die Bomben wurden für 3 Stunden bei 160°C in den Ofen gestellt, wobei sie alle 30 Minuten kurz entnommen und geschüttelt wurden. Nach Ablauf der 3 Stunden wurden die Aufschlussbomben mit Leitungswasser gekühlt, nach 15 Minuten Abkühlzeit vorsichtig geöffnet und die Reaktionsgefäße entnommen. Der Inhalt wurde mit 20 mL NaOH (8%) in ein 50 mL-Zentrifugenröhrchen überführt und 10 Minuten bei 4 500 Umdrehungen abzentrifugiert (Hettich Rotofix 32A). Anschließend wurde der Überstand in ein Kunststoffbecherglas überführt, das Reaktionsgefäß mit weiteren 20 mL NaOH ausgespült, damit der Niederschlag gewaschen und neuerlich abzentrifugiert. Dieser Vorgang wurde ein weiteres Mal wiederholt und die nun erhaltenen kombinierten basischen Extrakte mit konzentrierter HCl auf $\text{pH}=1$ angesäuert.

Die Lösung wurde nach dem Abkühlen mit 3x20 mL Diethylether ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, Acros Organics), der zuvor, um Peroxide zu entfernen, mit einer gesättigten Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung behandelt wurde, extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat (Na_2SO_4 , Sigma-Aldrich) getrocknet. Das Trocknungsmittel wurde über Glaswolle abfiltriert und der Ether am Rotationsverdampfer bei 40°C und 850 mbar Druck auf ca. 5 mL eingengt. Um letzte Feuchtigkeitsreste zu entfernen wurde dabei eine Spatelspitze Na_2SO_4 zugegeben.

Die Lösung wurde in ein 10 mL Probefläschchen überführt und der Kolben mit weiteren 5 mL behandeltem und getrocknetem Diethylether nachgewaschen. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter einem wasserfreien Argonstrom abgedampft. Um die Verdunstungskälte zu kompensieren und die Bildung von Kondenswasser zu vermeiden, wurde das Gefäß dazu in eine Kristallisierschale mit heißem Silicagel gestellt. Der Rückstand wurde in 1 mL Pyridin (Acros Organics) gelöst und durch ein $0,2\ \mu\text{m}$ Teflon-Spritzenvorsatzfilter (Acrodisk®) filtriert.

5.6 Gaschromatographie-Massenspektroskopie

Die Analyse der durch die Kupferoxid-Oxidation erzeugten Bruchstücke erfolgte mittels Gaschromatographie mit einem Massenspektrometer als Detektor (GC/MS). Da bei der Gaschromatographie die mobile Phase gasförmig ist, müssen auch die Analyte entweder Gase oder leicht verdampfbare Flüssigkeiten sein. Um die Flüchtigkeit nicht flüchtiger Verbindungen zu erhöhen, kann eine vorgeschaltete Derivatisierung erfolgen (Heller and Naumer 2002). In diesem Falle wurden die Analyte mit N,O-Bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamid (Sigma Aldrich) silyliert. Dazu wurden in einem GC/MS-Vial 200 µL der Analytlösung in Pyridin mit 200 µL N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid versetzt, 20 Minuten bei 70°C reagieren gelassen und anschließend analysiert.

Zum Einsatz kam ein Perkin Elmer Clarus 500 Gas Chromatograph. Verwendet wurde eine 30 m lange Säule mit 0,25 mm Innendurchmesser, die im Säulenofen mittels Temperaturprogramm mit 4°/min von 100°C auf 250°C geheizt wurde und im Anschluss 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten wurde. Als Trägergas kam Helium zum Einsatz, der Split betrug 1/13. (vergleiche Kittinger (2010) und Hedges and Ertel (1982))

Als Massenspektrometer kam ein Perkin Elmer Clarus 500 Mass Spectrometer zur Anwendung. Dabei handelt es sich um einen Massenspektrometer mit einer electron impact (EI) oder chemical ionisation (CI) Ionenquelle und einem Quadrupol als Analysator. Betrieben wurde er im EI-Mode mit 70 eV.

Neben einem Massenscan wurde nach 11, als mögliche Produkte der Kupferoxid-Oxidation von Huminstoffen und Lignin beschriebenen, Verbindungen (Hedges and Ertel 1982) sowie nach Sphagnumsäure gesucht. Die Analyte wurden mit Hilfe der Retentionszeiten und je drei charakteristischen Massen identifiziert. Eine Liste der gesuchten Verbindungen, ihre Retentionszeiten sowie ihre charakteristischen Massen sind in Tabelle 4, die Strukturformeln in Abbildung 5 ersichtlich.

5 Material, Methoden und Durchführung

Substanz	Retentionszeit [min]	target ions [m/z]
4-Hydroxy-Benzaldehyd	8,74	179/151/194
4-Hydroxy-Acetophenon	11,09	193/208/151
Vanillin	12,67	194/193/209
Acetovanillon	14,80	193/208/223
4-Hydroxy-Benzoesäure	15,11	267/223/193
Syngaldehyd	16,92	224/239/254
Vanillinsäure	18,64	267/297/312
Acetosyngon	18,67	238/253/268
Syngasäure	21,98	327/312/342
p-Coumarinsäure	22,94	219/293/308
Ferulasäure	26,50	338/249/323
Sphagnumsäure	30,50	320/147/348

Tabelle 4: Analyte und ihre Retentionszeiten sowie charakteristischen Massen

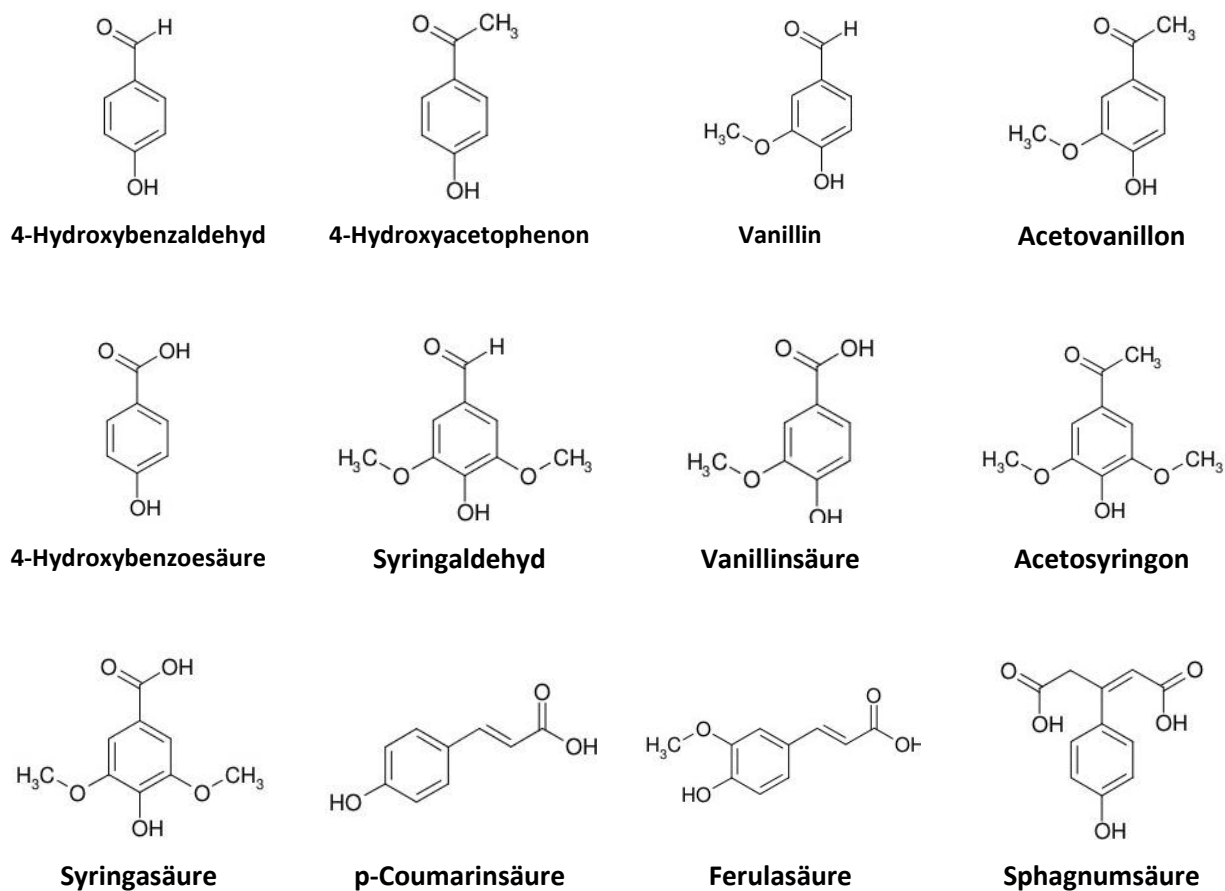


Abbildung 5: Strukturformeln der gesuchten Analyte

Es wurden Kalibriergeraden für die einzelnen Analyte aufgestellt sowie die Nachweisgrenze (Limit of detection, LOD) bestimmt.

Die Kalibrierung erfolgte mittels einer Verdünnungsreihe eines Mehrkomponentenstandards. Die genauen Konzentrationen sind in Tabelle 9 bis Tabelle 20 im Anhang ersichtlich. Als Kalibrierfunktion wurde eine Gerade durch den Nullpunkt ausgewählt.

Die Berechnung der Nachweisgrenzen erfolgte nach folgender Formel:

$$LOD = \frac{3,3 \sigma}{S}$$

σ ist die Standardabweichung der y-Achsenabschnitte mehrerer Kalibriergeraden in Bereich des Detektionslimits, S die Steigung der Kalibriergeraden (European Medicines Agency 1995).

Zusätzlich wurde versucht, den Anteil der 12 Analyte am gesamten Kohlenstoff in der Ausgangsprobe zu bestimmen. Dazu wurde der total organic carbon (TOC) einer ausgesalzenen Craggie Burn Probe mittels eines TOC-V Total organic carbon analyser by Shimadzu gemessen. Die Probe wurde anschließend wie oben beschrieben einer Festphasenextraktion auf einer Mega Bond Elut C18 2GM 12 mL SPE-Säule unterzogen, das Methanol am Rotavapor auf ca. 2 mL abgezogen und mit Milliporewasser auf exakt 6 mL aufgefüllt. Damit wurde ohne vorherige Trennung auf der SEC eine Kupferoxid-Oxidation mit darauffolgender GC/MS-Analyse durchgeführt. Die Konzentrationen der 12 Analyte wurden auf den Kohlenstoffgehalt zurückgerechnet und in Verhältnis zum ursprünglichen TOC gesetzt.

5.7 Eisenmessungen

Alle Eisenmessungen wurden mittels Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (Flammen-AAS) gemessen. Zum Einsatz kam ein AAnalyst 200 von Perkin Elmer.

Bei der Flammen-AAS wird die Probe mithilfe eines Zerstäubers in ein Aerosol überführt und mit Brenn- und Hilfsgas gemischt. Zur Anwendung kam Acetylen als Brenn- und Luft als Hilfsgas. Mit dieser Kombinationen lassen sich Temperaturen bis 2 500 K erzielen, was für

5 Material, Methoden und Durchführung

eine Bestimmung der meisten Elemente ausreicht (Otto 2000). Typischerweise kommen sogenannte Laminarbrenner mit einer Flammenlänge von 5 - 10 cm zum Einsatz (10 cm im Falle des AAnalyst). Ein Teil des ursprünglichen Aerosols gelangt mit dem Gasgemisch in die Flamme und wird dort verdampft. Im Anschluss daran findet die Dissoziation in freie Atome, sowie die Anregung durch die Strahlung statt. Als Lichtquelle dienen elementspezifische Hohlkathodenlampen. Die Kathode dieser Lampen besteht aus dem zu analysierenden Element, die Lampe selbst ist mit Argon oder Neon mit einem Druck von 200 – 800 Pa gefüllt. Durch diesen niedrigen Druck findet eine kalte Emission statt, deren Emissionslinien mit einer Breite von 10^{-4} - 10^{-5} nm deutlich schmaler sind als die 10^{-3} - 10^{-2} nm breiten Absorptionslinien der Analyte in der Flamme (Otto 2000).

Die Kalibrierung erfolgte mittels einer Standardreihe mit folgenden Konzentrationen: 0,025 mg/L, 0,050 mg/L, 0,10 mg/L, 0,50 mg/L, 1,0 mg/L, 5,0 mg/L. Als Stammlösung wurde eine kommerziell erhältliche Eisenstandardlösung mit einer Konzentration von 999 ± 4 mg/L (Fluka) verwendet. Die Kalibrierung wurde vor jeder Messung neu durchgeführt, als Kalibrierfunktion wurde „nichtlinear durch Null“ gewählt. Abbildung 6 zeigt beispielhaft eine der Kalibrierkurven.

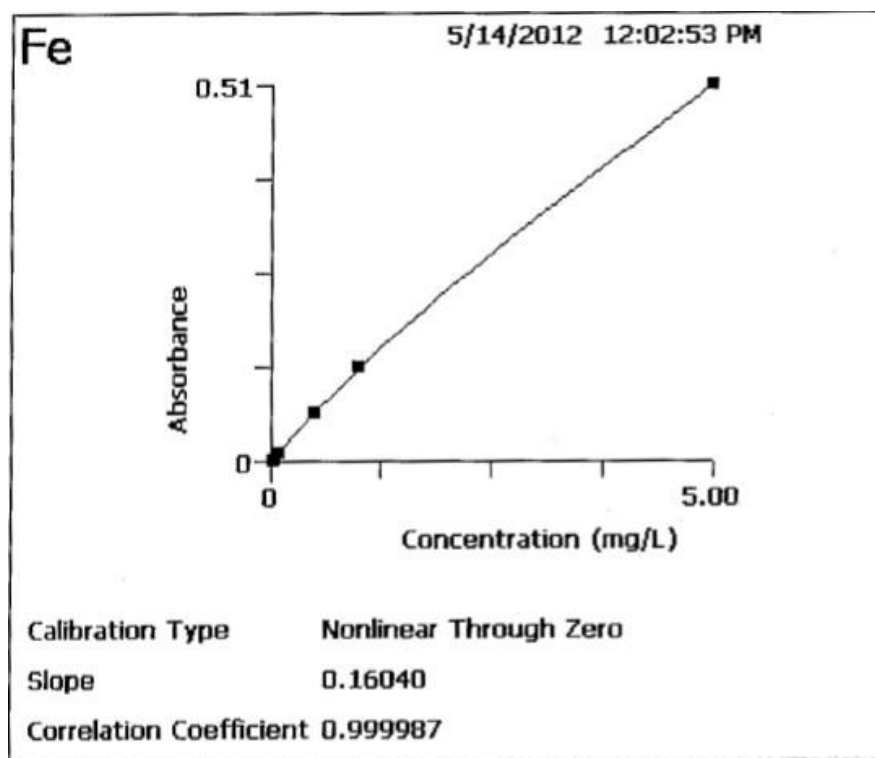


Abbildung 6: Kalibrierkurve der Eisenmessung

5.8 Bestimmung der allgemeinen Parameter

Die Bestimmung des pH-Wertes sowie der Leitfähigkeit der natürlichen Proben erfolgte am Ort der Probennahme mittels portabler Geräte.

Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) sowie der gelöste Stickstoff (DN) wurde mit einem TOC-V Total organic carbon analyser by Shimadzu gemessen. Hierzu wird die Probe durch Zugabe von HCl zuerst angesäuert um Carbonate zu zerstören. Anschließend wird der Kohlenstoffanteil der Probe durch katalytische Verbrennung im Hochtemperaturofen quantitativ zu CO₂ oxidiert. Das so gebildete CO₂ wird mittels eines Trägergasstromes aus synthetischer Luft in den NDIR-Detektor (nicht-dispersives-Infrarot) überführt und dort gemessen. Aus der gemessenen Menge an CO₂ wird anschließend die Kohlenstoffkonzentration in der ursprünglichen Probe errechnet.

Die Analyse einiger wichtiger Metallionen erfolgte mit einer Perkin Elmer AAnalyst 200 Flammen-AAS. Die genauere Funktionsweise des AAnalyst 200 ist im Kapitel 5.7 beschrieben.

6 Ergebnisse

6.1 Allgemeine Parameter der natürlichen Proben

In Tabelle 5 sind einige der wichtigsten Parameter der beiden Proben aufgelistet.

	Leitf. [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	pH	DOC [mg/L]	DN [mg/L]	Fe [mg/L]	Na [mg/L]	K [mg/L]	Ca [mg/L]	Mg [mg/L]
Craggie Burn	77,3	5,9	25,4	0,499	1,47	15,71	0,69	3,9	3,5
Tanner Moor	47,9	4,1	39,0	0,635	1,00	0,76	0,34	1,54	0,32

Tabelle 5: ausgewählte chemische und physikalische Parameter der Proben

6.2 Größenausschlusschromatographie und Eisenmessung

Die Optimierung der Parameter der Größenausschlusschromatographie brachte die beste Trennleistung bei 4,5% Methanol und 95,5% Wasser bei einer Laufgeschwindigkeit von 0,125 mL/min, wobei die Laufgeschwindigkeit mehr Einfluss auf die Qualität der Trennung hatte als unterschiedliche Methanolkonzentrationen. Zur Eruierung dieser Parameter wurde die Probe aus Schottland herangezogen.

Die Auftrennung auf der Größenausschlusschromatographie ergab für beide Proben und die Referenzsubstanzen sehr ähnliche Ergebnisse. Die niedrigere UV-Absorption bei den Referenzsubstanzen ist auf die niedrigere Konzentration derselben im Konzentrat nach der SPE zurückzuführen. In den folgenden Diagrammen (Abbildungen 7-10) sind die UV-Absorption und die Eisenkonzentration gegen das Retentionsvolumen aufgetragen. Es ist allerdings anzumerken, dass die Eisenkonzentrationen in den Fraktionen (insbesondere bei den Referenzsubstanzen) sehr niedrig sind, und größtenteils unterhalb des kalibrierbaren Bereichs liegen.

Die Eisenkonzentration in Peak 3 der schottischen Probe „Craggie Burn“ wurde mit ICP-MS gemessen (^{56}Fe im He-Modus mit $4,5 \text{ mL min}^{-1} \text{ He}$) und betrug $0,074 \text{ mg/L}$.

6 Ergebnisse

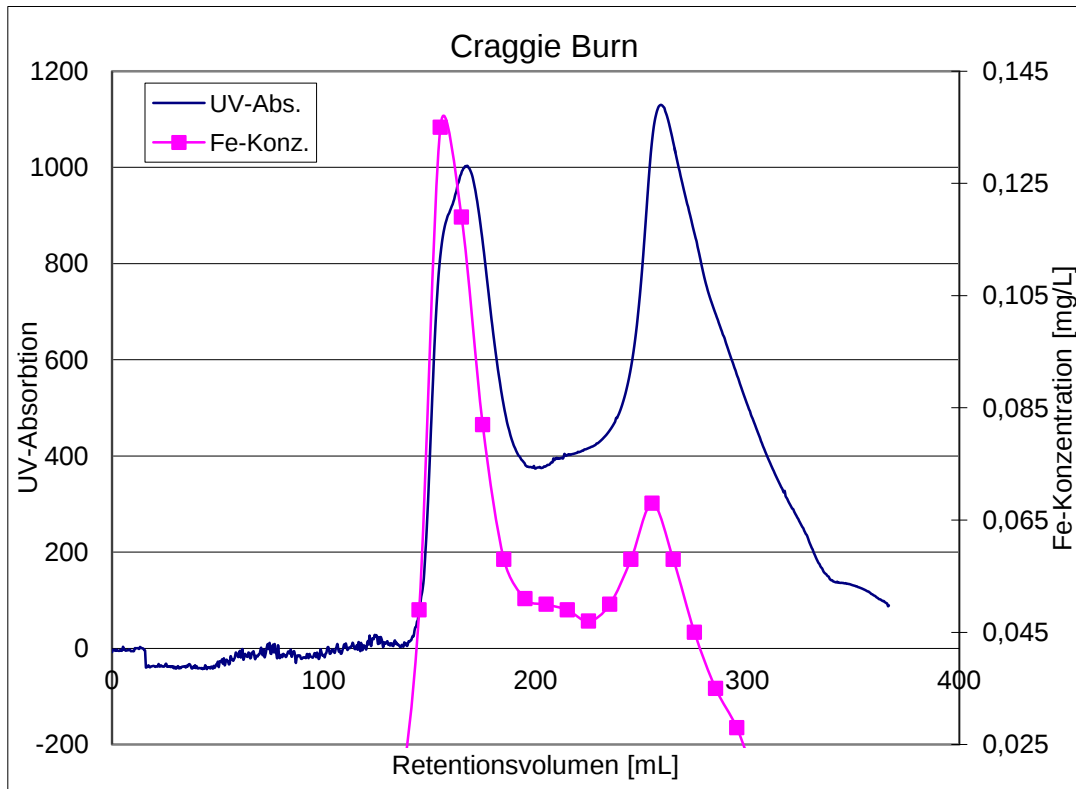


Abbildung 7: SEC und Eisenkonzentration Craggie Burn

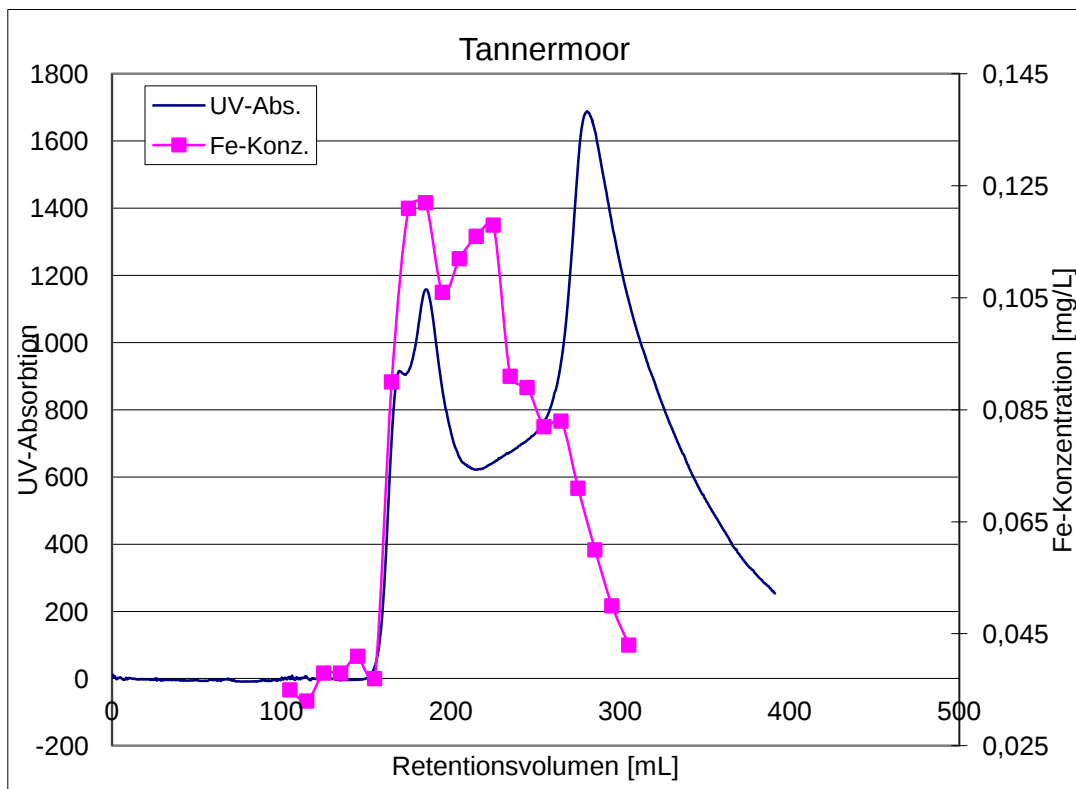


Abbildung 8: SEC und Eisenkonzentration Tannermoor

6 Ergebnisse

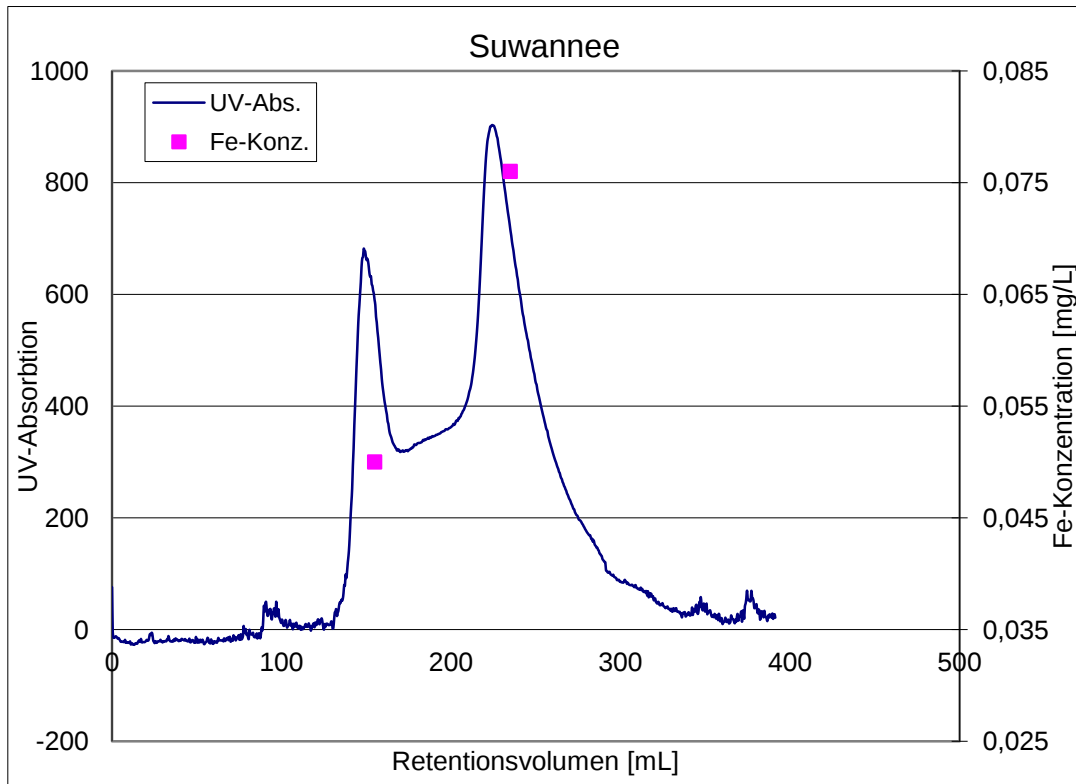


Abbildung 9: SEC und Eisenkonzentration Suwannee

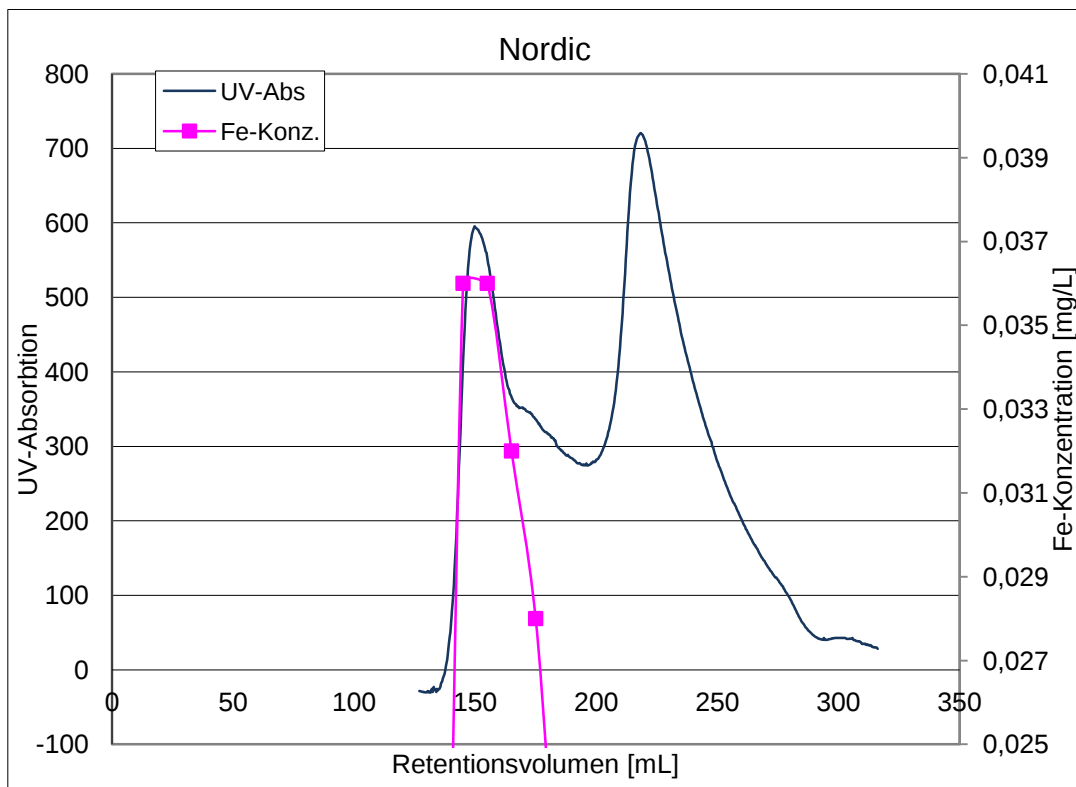


Abbildung 10: SEC und Eisenkonzentration Nordic Reservoir

6 Ergebnisse

Für die anschließenden Kupferoxid-Oxidationen wurden je 4 SEC-Läufe der schottischen Probe, 3 der Tannermoorprobe und je 5 Läufe der Referenzsubstanzen durchgeführt und Fraktionen zu je 10 ml genommen. Die einem Peak zugeordneten Fraktionen der Runs einer Probe wurden vereinigt und für die Kupferoxid-Oxidation weiterverwendet. Tabelle 6 gibt einen Überblick über die Zuordnung der Fraktionen, wobei die Anzahl der verwendeten Fraktionen in jedem Lauf der selben Probe ident war. Abbildung 11 zeigt exemplarisch ein Chromatogramm, die übrigen Chromatogramme sind im Anhang zu finden. (Abbildung 22 ff.)

	Fraktionen des 1. Peaks	Fraktionen des 2. Peaks
Craggie Burn	4, 5, 6, 7, 8	13, 14, 15, 16, 17
Tannermoor	6, 7, 8, 9, 10	17, 18, 19, 20, 21, 22
Suwannee River	4, 5, 6	12, 13, 14, 15, 16
Nordic Reservoir	4, 5, 6, 7	11, 12, 13, 14, 15

Tabelle 6: Zuordnung der Fraktionen zu den SEC-Peaks

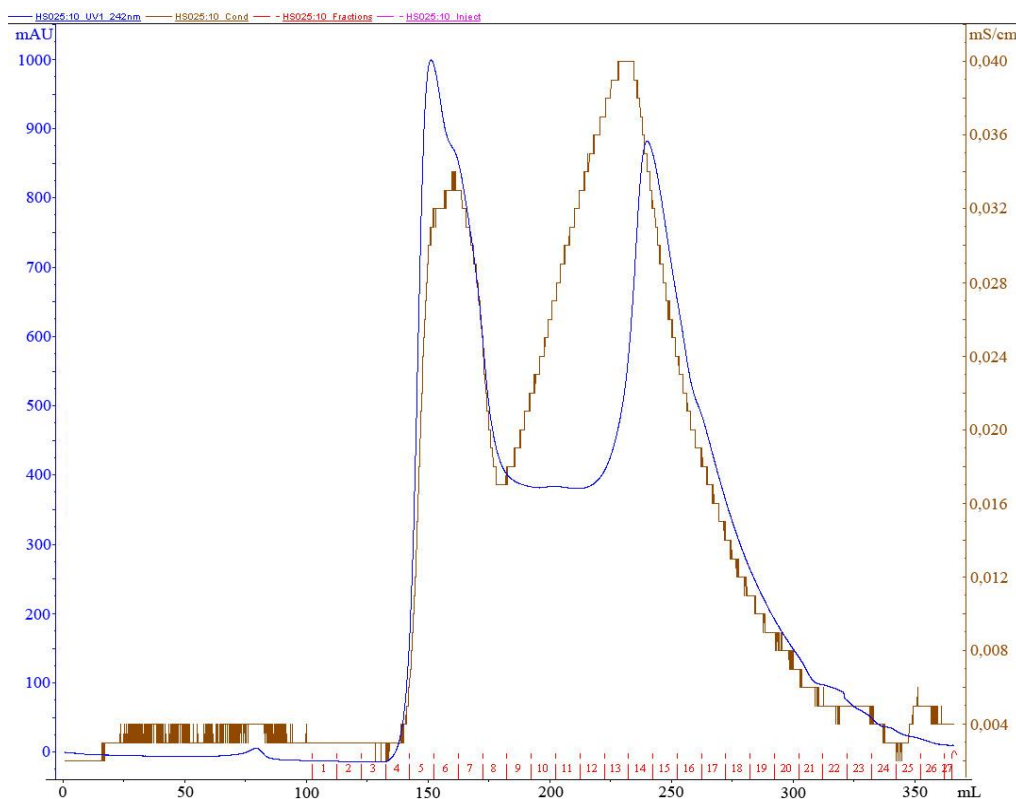


Abbildung 11: Größenausschlusschromatogramm von Craggie Burn, blau die UV-Kurve bei 242 nm, braun die Leitfähigkeitskurve.

6.3 Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Bei allen GC/MS-Messungen wurde ein Massenscan durchgeführt sowie im single ion mode nach je drei charakteristischen Massen der 12 Analyte gesucht.

Abbildung 12 und Abbildung 13 zeigen den Scan einer Messung eines hochkonzentrierten Mehrkomponentenstandards. Bei den Spektren der eigentlichen Proben kann man die Peaks der 12 Substanzen aufgrund der niedrigen Konzentrationen im Scan nicht erkennen. Der Peak bei 18,64 hat die doppelte Höhe, da Vanillinsäure und Acetosyringon sehr ähnliche Retentionszeiten haben. Durch die unterschiedlichen charakteristischen Massen können sie dennoch nebeneinander bestimmt werden.

Abbildung 14 zeigt das vollständige Massenspektrum von Vanillin einer Messung der Standards, Abbildung 15 den positiven Nachweis von Vanillin im zweiten Peak der Schottlandprobe mittels der drei charakteristischen Massen.

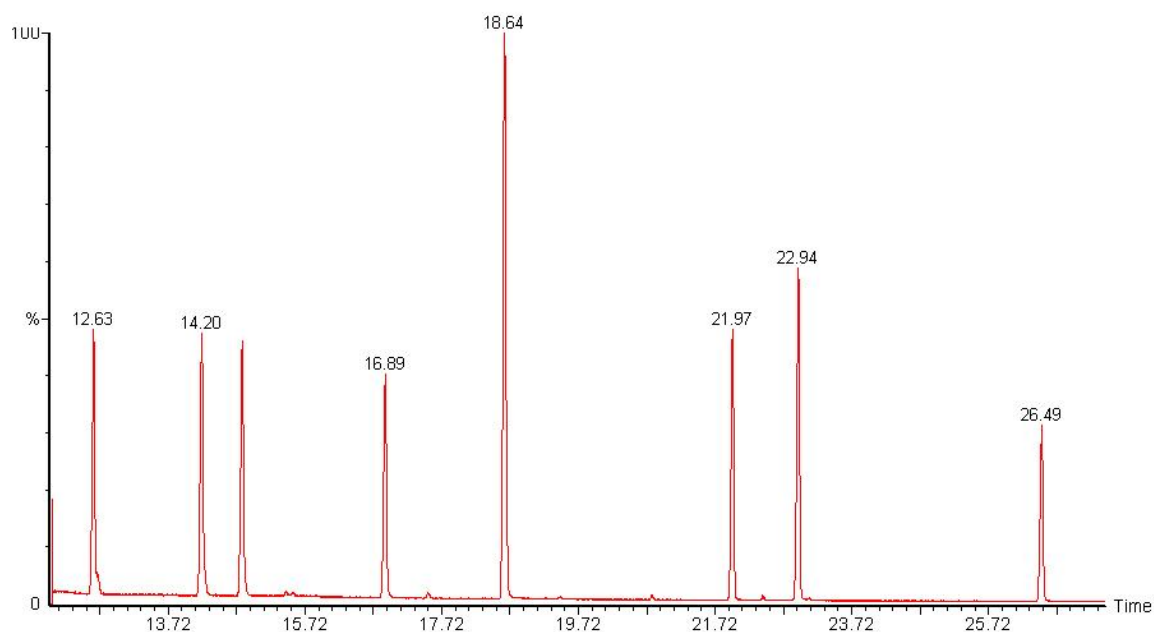


Abbildung 12: GC/MS-Chromatogram (Massenscan) eines Mehrkomponentenstandards (Vanillin, Acetovanillon, Syringaldehyd, Vanillinsäure, Acetosyringon, Syringasäure, p-Coumarinsäure und Ferulasäure)

6 Ergebnisse

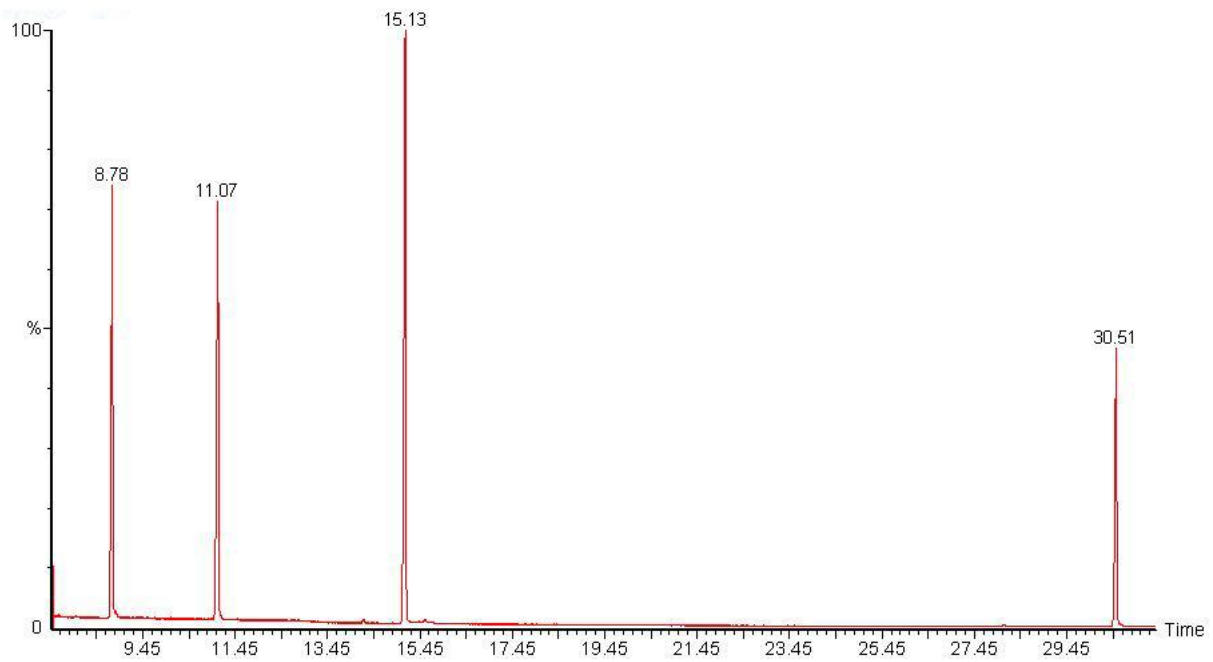


Abbildung 13: Chromatogramm eines Mehrkomponentenstandards (4-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxybenzoesäure, Sphagnumsäure)

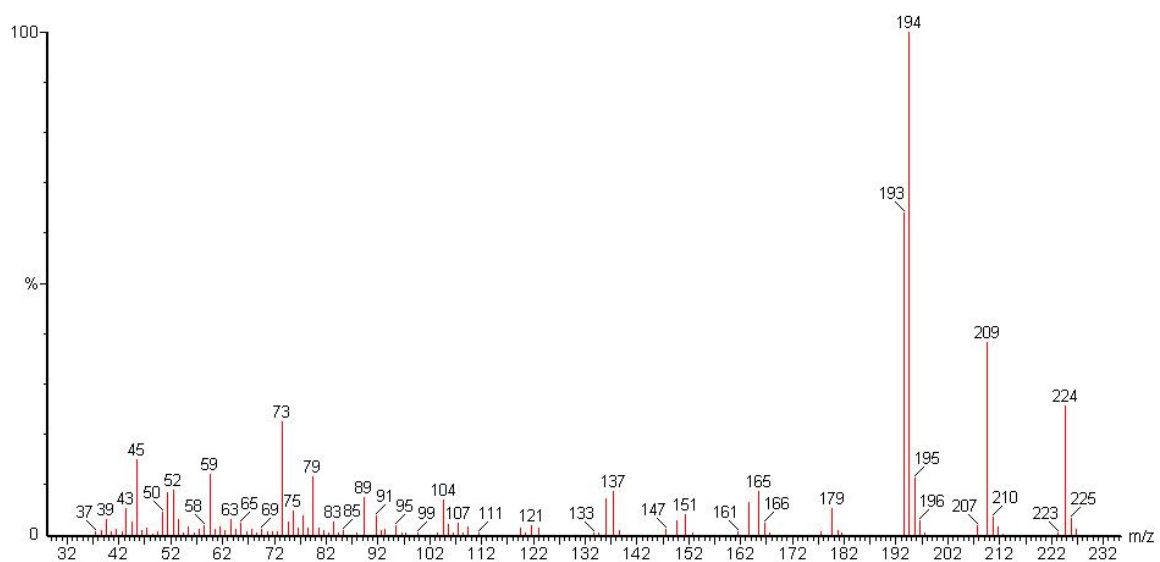


Abbildung 14: Vollständiges MS-Spektrum von Vanillin

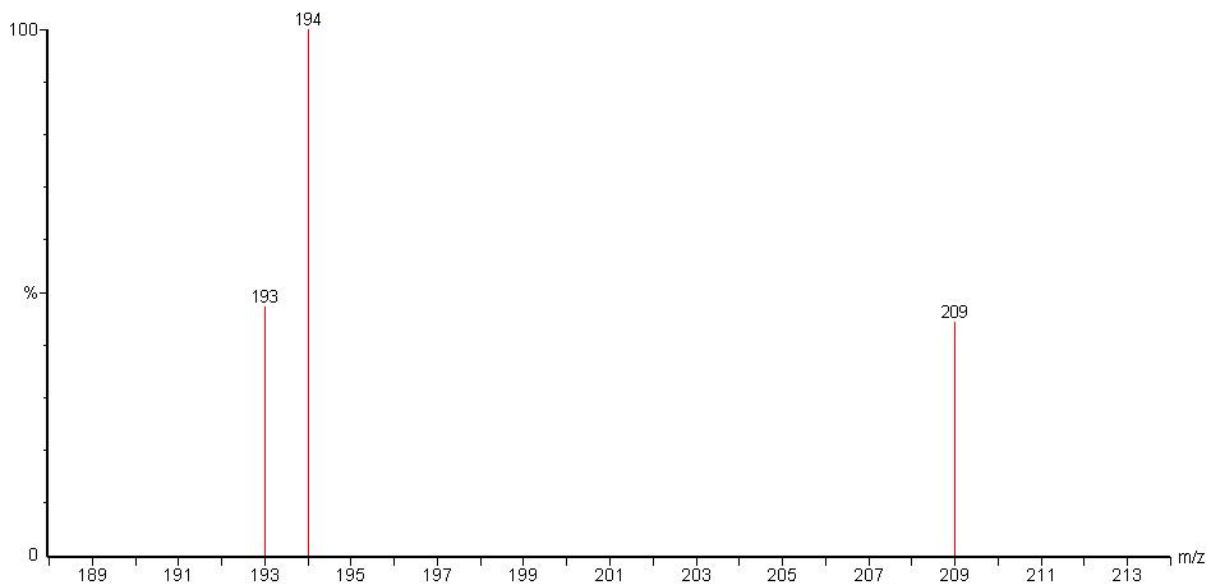


Abbildung 15: Positiver Nachweis von Vanillin mittels der drei charakteristischen Massen

6.3.1 Kalibrierung

Die Kalibrierung wurde mittels einer Verdünnungsreihe eines Mehrkomponentenstandards durchgeführt. Die Konzentrationen der Standards sind in Tabelle 9 bis Tabelle 20 im Anhang ersichtlich.

Durch die Kalibrierung mittels einer Geraden durch den Ursprung ergaben sich die in Tabelle 7 einzusehenden Kalibrierdaten. Die vollständige Kalibrierfunktion ergibt sich durch Einsetzen der Steigungen aus Tabelle 7 in die Geradengleichung $y = kx$.

Die Kalibrierung erfolgte in mg/mL, um die Konzentration in mg/L zu erhalten, muss das Ergebnis noch mit 1000 multipliziert werden.

6 Ergebnisse

Analyt	Steigung k
4-Hydroxybenzaldehyd	8778802,34
4-Hydroxyacetophenon	10334071,82
Vanillin	7332454,16
Acetovanillon	9263725,39
4-Hydroxybenzoesäure	12790077,24
Syringaldehyd	7489621,03
Vanillinsäure	7101926,24
Acetosyringon	8821318,52
Syringasäure	4921797,82
p-Coumarinsäure	6233885,41
Ferulasäure	2789996,28
Sphagnumsäure	1913972,97

Tabelle 7: Steigungen der Kalibriergeraden

Die Diagramme mit den Regressionsgeraden für alle 12 Analyte befinden sich als Abbildung 38 bis Abbildung 49 im Anhang.

6.3.2 Bestimmung der Nachweisgrenzen (LOD)

Die Bestimmung des LOD erfolgte wie unter „Material, Methoden und Durchführung“ beschrieben. Die Ergebnisse für die 12 Analyte sind in Tabelle 8 angeführt. Die Konzentrationen der Standards sowie die Messergebnisse sind im Anhang in Tabelle 21 bis Tabelle 32 zu finden.

Analyt	LOD [mg/L]
4-Hydroxybenzaldehyd	0,016
4-Hydroxyacetophenon	0,012
Vanillin	0,039
Acetovanillon	0,026
4-Hydroxybenzoesäure	0,021
Syringaldehyd	0,015
Vanillinsäure	0,025
Acetosyringon	0,039
Syringasäure	0,028
p-Coumarinsäure	0,016
Ferulasäure	0,136
Sphagnumsäure	0,055

Tabelle 8: LOD für die 12 Analyte

6.3.3 Analyse der Proben

Alle Kupferoxid-Oxidationen erfolgten in Doppelbestimmungen. Angegeben ist der Mittelwert aus den beiden Bestimmungen. Die Angabe erfolgt in mg/L in der zur GC/MS-Messung verwendeten Lösung in Pyridin. Eine Rückrechnung auf die ursprüngliche Probe ist aufgrund der vielen Aufarbeitungsschritte und vor allem der Unsicherheit der Menge der verwendeten Substanz nach der SEC-Trennung nicht sinnvoll möglich. Die Messwerte sollten daher weniger als absolute Werte betrachtet werden, sondern vielmehr das Konzentrationsmuster der einzelnen Messungen miteinander verglichen werden.

4-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxybenzoesäure, Vanillin und Syringaldehyd sowie Vanillinsäure konnten in den beiden Proben und den Referenzsubstanzen nachgewiesen werden.

Acetovanillon konnte überall außer in Suwannee River bei allen Messungen nachgewiesen werden.

Acetosyringon konnte nur in den beiden natürlichen Proben Craggie Burn und Tannermoor, nicht jedoch in den von der IHSS bezogenen Referenzsubstanzen gefunden werden. Möglicherweise werden die Verbindungen, aus denen Acetosyringon bei der Kupferoxid-Oxidation entsteht, durch das Trocknen der Substanzen zerstört oder verändert.

Die p-Coumarinsäure konnte nur in den zweiten Peaks von Craggie Burn und Nordic Reservoir in sehr geringer Konzentration nachgewiesen werden.

Die Verbindungen Syringasäure, Ferulasäure und Sphagnumsäure konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Abbildungen 17 bis 20 zeigen den Vergleich der Konzentrationen der beiden Peaks jeder Probe, Abbildung 16 zeigt die Mittelwerte beider Peaks relativ zur Gesamtkonzentration in den jeweiligen Proben.

6 Ergebnisse

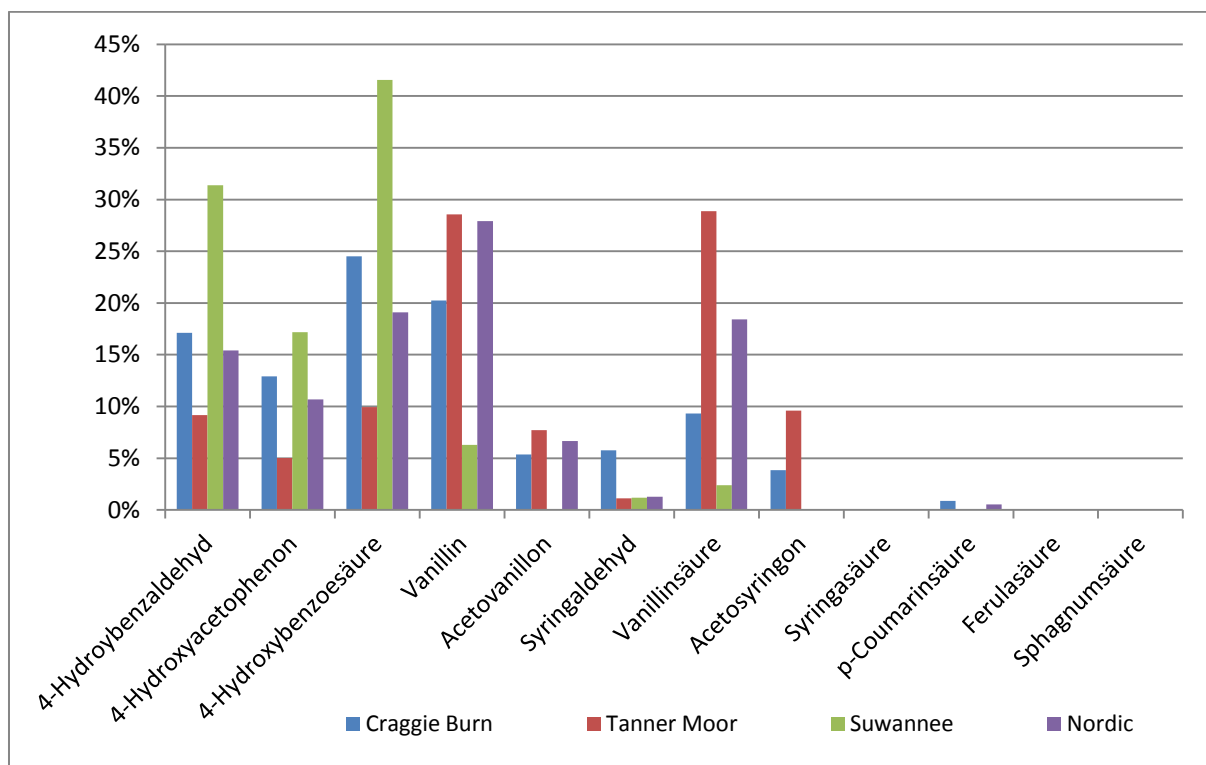


Abbildung 16: Mittelwerte der GC/MS-Analysen aller Proben relativ zur Gesamtkonzentration

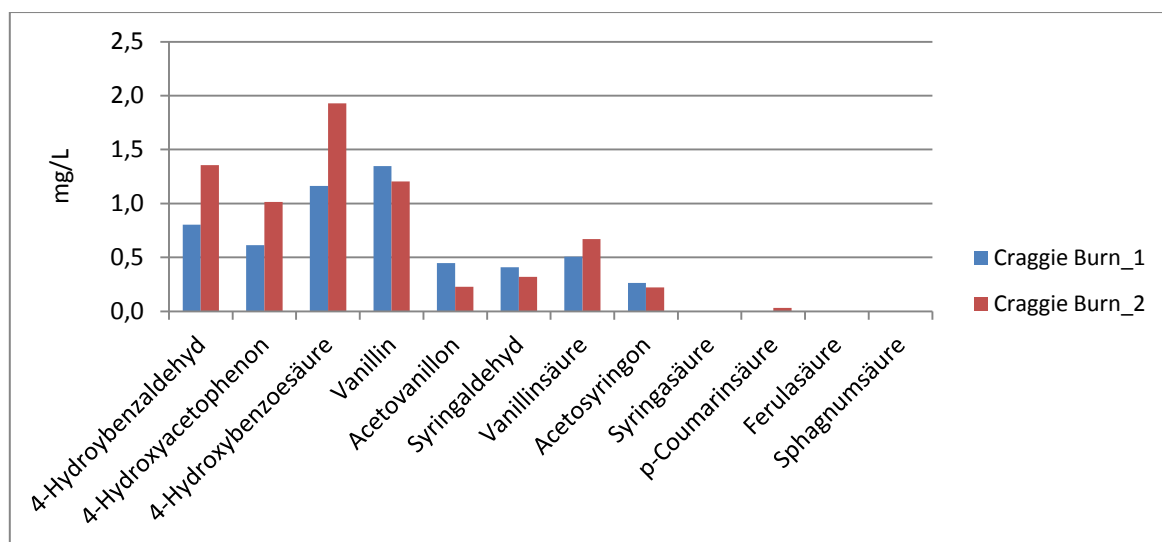


Abbildung 17: GC/MS-Analyse von Craggie Burn nach der CuO-Oxidation. Blau: Peak 1 (130-180 mL), Rot: Peak 2 (220-270 mL)

6 Ergebnisse

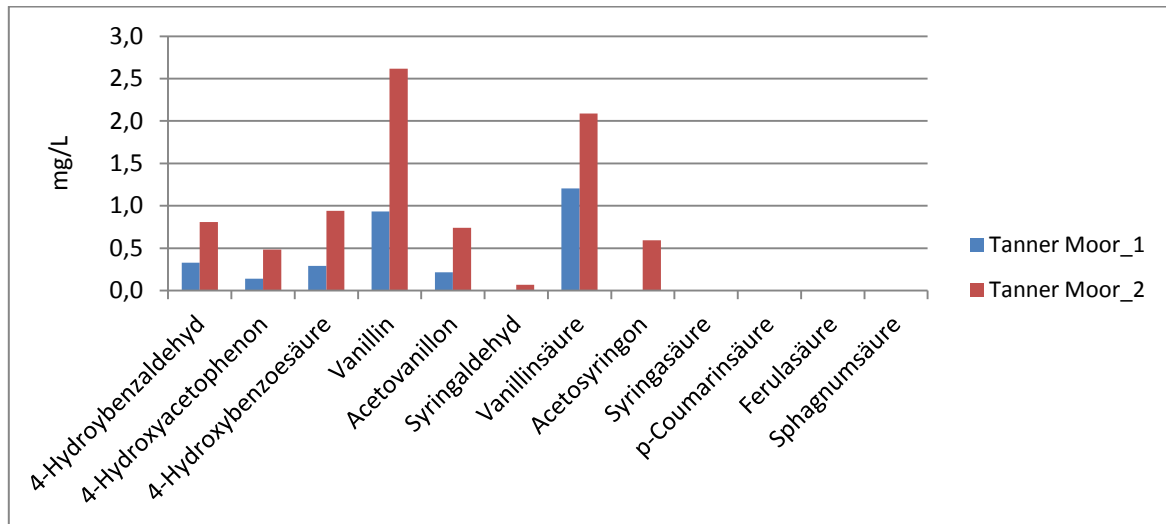


Abbildung 18: GC/MS-Analyse von Tannermoor nach der CuO-Oxidation. Blau: Peak 1 (150-200 mL), Rot: Peak 2 (260-320 mL)

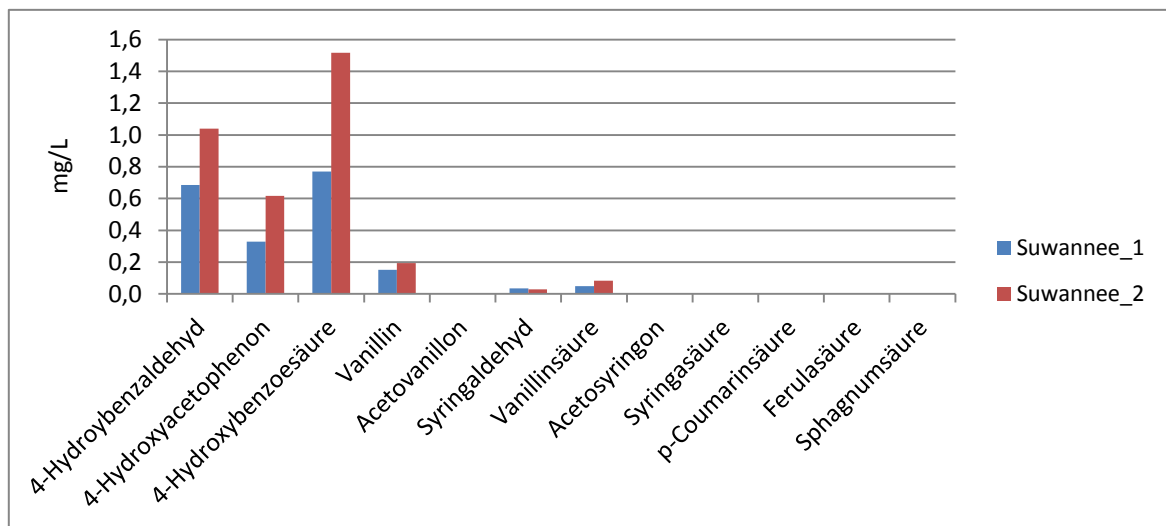


Abbildung 19: GC/MS-Analyse von Suwannee River nach der CuO-Oxidation. Blau: Peak 1 (130-160 mL), Rot: Peak 2 (210-260 mL)

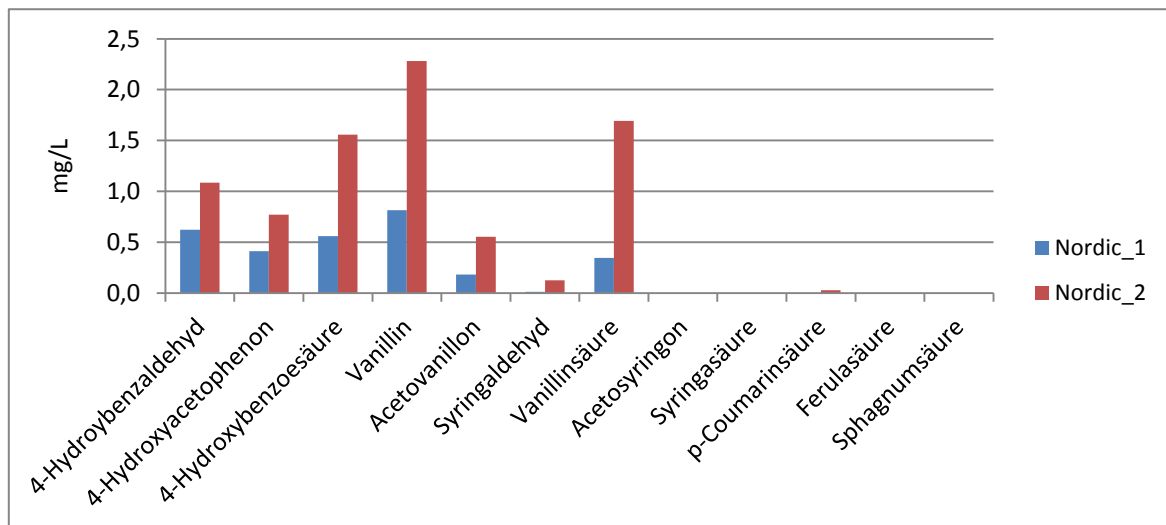


Abbildung 20: GC/MS-Analyse von Nordic Reservoir nach der CuO-Oxidation. Blau: Peak 1 (130-170 mL), Rot: Peak 2 (200-250 mL)

6 Ergebnisse

Auch der ohne Festphasenextraktion auf der Größenausschlusssäule getrennte und aufgereinigte „11-Stunden Peak“, fortan als Peak 3 bezeichnet, wurde einer Kupferoxid-Oxidation unterzogen und mit GC/MS gemessen. Abbildung 21 zeigt das Ergebnis im Vergleich zu den anderen beiden Peaks von Craggie Burn.

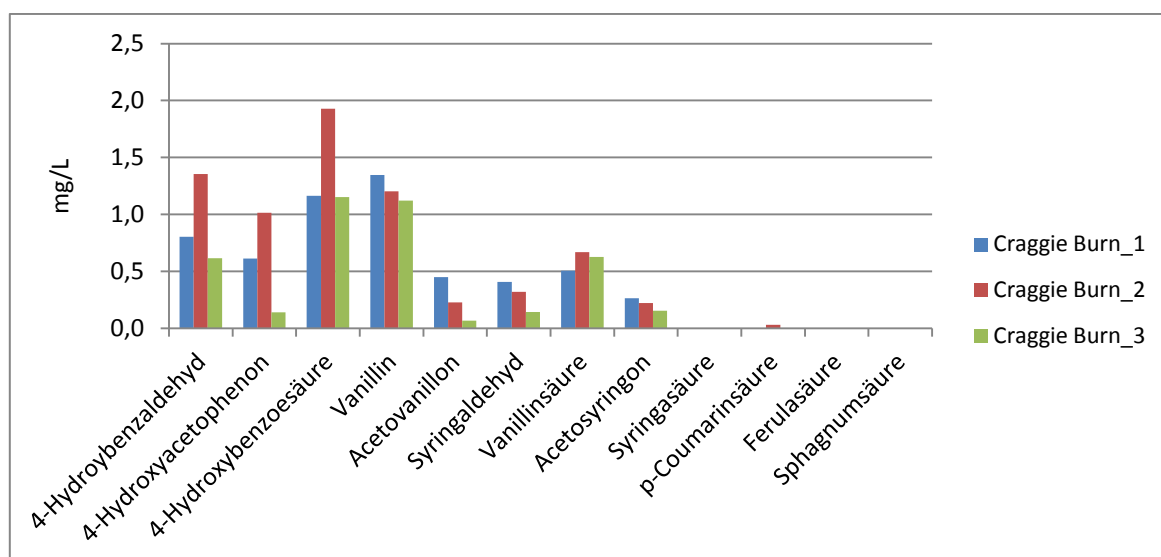


Abbildung 21: GC/MS-Analyse von Craggie Burn inklusive Peak 3

6.3.4 Bestimmung des Anteils am Gesamtkohlenstoff

Die Messung des TOC vor dem Auftragen auf die Festphasenextraktion ergab eine Konzentration von 19 mg/L, die 12 Analyte hatten eine Gesamtkonzentration von 18,2 mg/L, was einer Kohlenstoffkonzentration von 11,6 mg/L entspricht. Nach Berücksichtigung aller Verdünnungsschritte ergibt dies einen Anteil von 3,7‰ am Gesamtkohlenstoff nach dem Aussalzen. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass es sich dabei nur um eine grobe Abschätzung der Größenordnung handelt, da die SPE nur ca. 40% Wiederfindung aufweist (Dittmar, Koch et al. 2008) und auch die Kupferoxid-Oxidation je nach Analyt nur relativ niedrige Wiederfindungsraten hat.

7 Diskussion

7.1 Größenausschlusschromatographie

Auffällig ist, dass alle Spektren, unabhängig von der Herkunft der Probe ein sehr ähnliches Grundmuster aufweisen. So eluiert der erste Peak genau an der Größenausschlussgrenze, der zweite nach etwa 250 mL. Zum ersten Peak ist anzumerken, dass man nicht davon ausgehen darf, dass es sich dabei tatsächlich um Substanzen einer Größe handelt, da er wie bereits angemerkt nicht retardiert ist und somit aus allen Fraktionen die größer als der Größenausschluss von 4000 – 5000 Dalton (GE Healthcare 2006) sind, besteht. Zwischen den beiden Peaks befindet sich ein Plateau. Dieses Peakmuster ist ähnlich dem bei Huber, Balz et al. (2011) beschriebenem.

Die Eisenkonzentration des ersten Peaks folgt bei den Proben Craggie Burn, Tannermoor und Nordic Reservoir deutlich der UV-Absorption, während im zweiten Peak kaum Eisen vorhanden ist. Diese Beobachtung ist insofern unerwartet, da man aufgrund der hohen UV-Absorption des zweiten Peaks von einer hohen Konzentration an organischem Material und damit potentiellen Eisenkomplexbildnern ausgehen kann, stimmt jedoch mit den Aussagen von Kittinger (2010) überein.

Eine Erklärung dafür ist, dass der erste Peak aus Huminstoffkolloiden, einschließlich der Huminstoff-Eisenkomplexe, besteht. Das Plateau könnte aus kleineren Huminstoffen oder Abbauprodukten der Huminstoffkolloide bestehen, der zweite Peak aus niedermolekularen organischen Säuren (vergleiche Huber, Balz et al. (2011)).

Eine weitere mögliche Erklärung wäre, dass der erste Peak aus den Komplexen, der zweite aus einzelnen, nicht an einer Komplexbildung beteiligten, Liganden besteht. Ein Hinweis darauf könnte die ähnliche Zusammensetzung der beiden Peaks nach oxidativem Aufschluss mittels Kupferoxid hinsichtlich der 12 untersuchten Analyte sein.

Bei Suwannee River können keine sicheren Aussagen bezüglich der Verteilung des Eisens getätigt werden, da die gemessenen Eisenkonzentrationen größtenteils außerhalb des kalibrierbaren Bereichs liegen. Allerdings stammt der höchste Eisenwert hier aus einer

Fraktion des zweiten Peaks. Es wären weitere Untersuchungen mit höheren Konzentrationen notwendig um dieses Verhalten zu überprüfen.

Ziel weiterer Untersuchungen sollte die Auftrennung des ersten Peaks auf anderem Säulenmaterial sein, um zu überprüfen ob es sich dabei tatsächlich um einen einzelnen Peak handelt und um einen groben Überblick über die Größe der beteiligten Komplexe zu bekommen.

7.2 Gaschromatographie-Massenspektrometrie

7.2.1 Qualitativer Nachweis

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der GC/MS-Analysen darf man nicht vergessen, dass es sich bei den 12 gesuchten Verbindungen um Produkte der Kupferoxid-Oxidation handelt. Es ist davon auszugehen, dass die Moleküle durch die Kupferoxid-Oxidation mehr oder weniger stark modifiziert wurden und nicht unbedingt in dieser Form in der ursprünglichen Verbindung vorgekommen sind.

Die Verbindungen Syringasäure, Ferulasäure und Sphagnumsäure konnten nicht nachgewiesen werden. Damit kann auch die Vermutung von Kittinger (2010), dass Syringasäure möglicherweise eine Bedeutung in der Eisenkomplexierung hätte, nicht bekräftigt werden.

Die Gründe dafür, dass Syringasäure und Ferulasäure nicht gefunden werden konnten, obwohl sie von Louchouart, Opsahl et al. (2000) mit einer sehr ähnlichen Methode – wenn auch ohne Aussalzen – nachgewiesen wurden, können vielfältig sein. So besteht die Möglichkeit, dass sie durch etwas weniger milde Bedingungen bei der Kupferoxid-Oxidation zerstört wurden, oder ihre Mutterverbindungen in den Proben nicht vorhanden waren. Dafür kann es wieder zweierlei Gründe geben. Sie könnten entweder durch den Transport und die Aufbewahrung der Proben bzw. bei der Probenvorbereitung zerstört worden sein, oder sie befinden sich ausschließlich in jenem Anteil am TOC, der unter salinen Bedingungen ausfällt. Letzteres ist für die Syringasäure insofern unwahrscheinlich, als sie von Kittinger

(2010) in schottischem Wasser von einer in der Nähe des Craggie Burns liegenden Probestelle nachgewiesen wurde.

7.2.2 Quantifizierung

Wie bereits in Kapitel 6.3.3 beschrieben, schwanken die Werte aufgrund der vielen Aufarbeitungsschritte, des unterschiedlichen TOC-Gehalts der Proben und vor allem der Unsicherheit der Menge der verwendeten Substanz nach der SEC-Trennung stark. Daher sollten die Messwerte weniger als absolute Werte betrachtet werden, sondern vielmehr das Konzentrationsmuster der einzelnen Messungen miteinander verglichen werden.

Auffallend ist, dass sich die Muster der einzelnen Peaks einer Probe relativ stark ähneln, wodurch man auf eine ähnliche Zusammensetzung in Hinblick auf die 12 untersuchten Analyte unabhängig von der Molekülgröße schließen kann.

Unterschiede gibt es allerdings, wenn man die Muster der verschiedenen Proben untereinander vergleicht (siehe Abbildung 16). Die Proben Craggie Burn und Nordic Reservoir sind sich hier am ähnlichsten, wobei bei Nordic Reservoir ein etwas höherer Anteil an Vanillin und Vanillinsäure gegeben ist. Dafür ist die Konzentration von Syringaldehyd bei Craggie Burn höher.

Bei der Probe aus dem Tannermoor ist der Anteil von Vanillinsäure, bei sonst ähnlichem Konzentrationsmuster, sogar noch höher.

Deutlich vom Trend der anderen unterscheidet sich Suwannee River: Der Anteil von Vanillin und Vanillinsäure sehr gering, Acetovanillon fehlt überhaupt, dafür machen 4-Hydroxybenzaldehyd und 4-Hydroxybenzoesäure einen wesentlich höheren Anteil aus.

Dies ist insofern interessant, da Huminstoffe des Suwannee Rivers in der Huminstoffforschung als Referenzsubstanz allgemein anerkannt sind. Hier wären noch weitere Untersuchungen, insbesondere mit höherer Konzentration notwendig, um die Aussage, dass sich zumindest die unter salinen Bedingungen in Lösung befindlichen Huminstoffe aus dem Suwannee River in Hinblick auf die 12 untersuchten Analyte deutlich von denen aus nördlicher gelegenen Quellen unterscheiden, zu überprüfen.

8 Conclusio

Bereits seit Jahrzehnten arbeiten Wissenschaftler an der Erforschung der Struktur der Huminstoffe, ohne wirkliche Durchbrüche zu erzielen. Ein großes Problem ist dabei der Umstand, dass sich Huminstoffe nicht als Reinstoff isolieren lassen, sondern stets als Stoffgemenge auftreten und im Extremfall kein Molekül dem anderen gleicht (Ziechmann 1996).

Auch über den Mechanismus ihrer Entstehung ist wenig wirklich konkretes bekannt (Stevenson 1994). Daher ist ein anderer Ansatz, sie nach ihren chemischen Eigenschaften, wie in diesem vorliegenden Fall die Fähigkeit mit Eisen stabile Komplexe einzugehen, zu charakterisieren und diese Fähigkeiten näher zu untersuchen.

So wurde in dieser Arbeit, in Fortführung der Arbeit von Kittinger (2010), versucht, diese Eisentragfähigkeit unter salinen Bedingungen zu untersuchen.

Dabei zeigte sich, dass die Größenausschlusschromatogramme, unabhängig von der geographischen Herkunft der Huminstoffe, ein ähnliches Aussehen haben. Ebenso zeigte sich, dass die Eisenkonzentration zumindest bei den drei Proben nördlicherer Herkunft im ersten Peak deutlich höher lag als im zweiten. Bei einer Probe aus den Subtropen zeigten sich Hinweise, dass auch der zweite Peak eine erhöhte Eisenkonzentration aufweist, was jedoch durch weitere Experimente untersucht werden muss.

Bei der Untersuchung auf 12 Analyte mittels GC/MS zeigten sich keine großen Unterschiede zwischen den beiden Peaks einer Probe. Daher konnten keine Aussagen bezüglich einer Beteiligung dieser Analyte an der Eisenkomplexierung gemacht werden. Allerdings zeigten sich deutliche Unterschiede im Konzentrationsmuster in Abhängigkeit von der geographischen Herkunft der Huminstoffe.

9 Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei meiner Betreuerin ao. Univ.-Prof. Mag. Dr. Regina Krachler dafür bedanken, dass sie mir ermöglichte diese Masterarbeit durchzuführen. Nicht nur die Idee und das Thema dieser Arbeit stammen von ihr, sondern sie war es auch, die die Proben gemeinsam mit ihrem Mann, Dr. Rudolf Krachler, aus Schottland brachte und für diese Diplomarbeit zur Verfügung stellte.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Franz Jirsa bedanken, der mich in alle benötigten Geräte eingeschult hat, und mir bei allen auftretenden Fragen und Problemen sowohl technischer als auch fachlicher Natur mit Rat und Tat zu Seite gestanden ist. Für die zahlreichen Anregungen und fachlichen Diskussionen danke ich ihm.

Bei meinen Kollegen Magret Vogt, Angela Fleischer, Mag. Tania Jabbar und Elick Otachi, MSc möchte ich mich für das gute Arbeitsklima in der Abteilung bedanken.

Mein größter Dank gebührt meiner Familie und besonders meiner Partnerin Eva für die Hilfe und Unterstützung während dieser Arbeit und des gesamten Studiums.

10 Lebenslauf

Persönliche Daten:

Christof Andreas Reinold Plessl
Geboren am 26.10.1985 in Wien
Ledig

Ausbildung:

1993-1997	Volksschule I Gallneukirchen
1997-2004	Akademisches Gymnasium Linz
Juni 2004	Matura am Akademischen Gymnasium Linz
2004-2005	Zivildienst beim Österreichischen Roten Kreuz, Landesverband OÖ
2005	Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Wien
2009	Abschluss des Bachelorstudium Chemie
2009	Beginn des Masterstudiums Chemie
2009-2011	Tutor im Grundpraktikum II für 3 Semester
Oktober 2011	Beginn der Masterarbeit am Institut für Anorganische Chemie

11 Tabellen und Abbildungsverzeichnis

Tabelle 1: Kohlenstoffpools der Erde	7
Tabelle 2: Flussraten zwischen der Atmosphäre und den anderen Kompartimenten	8
Tabelle 3: Zusammensetzung von künstlichem Meerwasser	18
Tabelle 4: Analyte und ihre Retentionszeiten sowie charakteristischen Massen	24
Tabelle 5: ausgewählte chemische und physikalische Parameter der Proben	28
Tabelle 6: Zuordnung der Fraktionen zu den SEC-Peaks.....	31
Tabelle 7: Steigungen der Kalibriergeraden	35
Tabelle 8: LOD für die 12 Analyte.....	35
Tabelle 9: Messwerte für die Kalibrierung von 4-Hydroxybenzaldehyd.....	60
Tabelle 10: Messwerte für die Kalibrierung von 4-Hydroxyacetophenon.....	60
Tabelle 11: Messwerte für die Kalibrierung von Vanillin	60
Tabelle 12: Messwerte für die Kalibrierung von Acetovanillon	60
Tabelle 13: Messwerte für die Kalibrierung von 4-Hydroxybenzoesäure.....	60
Tabelle 14: Messwerte für die Kalibrierung von Syringaldehyd	61
Tabelle 15: Messwerte für die Kalibrierung von Vanillinsäure	61
Tabelle 16: Messwerte für die Kalibrierung von Acetosyringon.....	61
Tabelle 17: Messwerte für die Kalibrierung von Syringasäure	61
Tabelle 18: Messwerte für die Kalibrierung von p-Coumarinsäure	61
Tabelle 19: Messwerte für die Kalibrierung von Ferulasäure	62
Tabelle 20: Messwerte für die Kalibrierung von Sphagnumsäure	62
Tabelle 21: Daten zur LOD-Bestimmung von 4-Hydroxybenzaldehyd.....	64
Tabelle 22: Daten zur LOD-Bestimmung von 4-Hydroxyacetophenon	64
Tabelle 23: Daten zur LOD-Bestimmung von Vanillin	64
Tabelle 24: Daten zur LOD-Bestimmung von Acetovanillon	65
Tabelle 25: Daten zur LOD-Bestimmung von 4-Hydroxybenzoesäure.....	65
Tabelle 26: Daten zur LOD-Bestimmung von Syringaldehyd	65
Tabelle 27: Daten zur LOD-Bestimmung von Vanillinsäure	65
Tabelle 28: Daten zur LOD-Berechnung von Acetosyringon.....	65
Tabelle 29: Daten zur LOD-Berechnung von Syringasäure	66
Tabelle 30: Daten zur LOD-Berechnung von p-Coumarinsäure	66

11 Tabellen und Abbildungsverzeichnis

Tabelle 31: Daten zur LOD-Berechnung von Ferulasäure	66
Tabelle 32: Daten zur LOD-Berechnung von Sphagnumsäure	66
Tabelle 33: GC/MS-Intensitäten für Craggie Burn	67
Tabelle 34: GC/MS-Intensitäten für Tannermoor	67
Tabelle 35: GC/MS-Intensitäten für Suwannee	68
Tabelle 36: GC/MS-Intensitäten für Nordic Reservoir	68
Tabelle 37: Konzentrationen in mg/L für Craggie Burn.....	69
Tabelle 38: Konzentrationen in mg/L für Tannermoor	69
Tabelle 39: Konzentrationen in mg/L für Suwannee	70
Tabelle 40: Konzentrationen in mg/L für Nordic Reservoir	70
Tabelle 41: Eisenkonzentration in den SEC-Fraktionen von Craggie Burn.....	71
Tabelle 42: Eisenkonzentration in den SEC-Fraktionen von Tanner Moor	71
Tabelle 43: Eisenkonzentration in den SEC-Fraktionen von Suwannee River	72
Tabelle 44: Eisenkonzentration in den SEC-Fraktionen von Nordic Reservoir	72
Abbildung 1: Torfmoose in Nordschottland.....	15
Abbildung 2: Probenahmestelle "Tannermoor"	17
Abbildung 3: Probenahmestelle "Craggie Burn"	17
Abbildung 4: Schematischer Aufbau des ÄKTApurifiers	20
Abbildung 5: Strukturformeln der gesuchten Analyte	24
Abbildung 6: Kalibrierkurve der Eisenmessung	26
Abbildung 7: SEC und Eisenkonzentration Craggie Burn	29
Abbildung 8: SEC und Eisenkonzentration Tannermoor	29
Abbildung 9: SEC und Eisenkonzentration Suwanne	30
Abbildung 10: SEC und Eisenkonzentration Nordic Reservoir	30
Abbildung 11: Größenausschlusschromatogramm von Craggie Burn	31
Abbildung 12: GC/MS-Chromatogram (Massenscan) eines Mehrkomponentenstandards....	32
Abbildung 13: Chromatogramm eines Mehrkomponentenstandards	33
Abbildung 14: Vollständiges MS-Spektrum von Vanillin.....	33
Abbildung 15: Positiver Nachweis von Vanillin mittels der drei charakteristischen Massen ..	34
Abbildung 16: Mittelwerte der GC/MS-Analysen aller Proben.....	37
Abbildung 17: GC/MS-Analyse von Craggie Burn nach der CuO-Oxidation.....	37

11 Tabellen und Abbildungsverzeichnis

Abbildung 18: GC/MS-Analyse von Tannermoor nach der CuO-Oxidation	38
Abbildung 19: GC/MS-Analyse von Suwannee River nach der CuO-Oxidation	38
Abbildung 20: GC/MS-Analyse von Nordic Reservoir nach der CuO-Oxidation	38
Abbildung 21: GC/MS-Analyse von Craggie Burn inklusive Peak 3	39
Abbildung 22: Craggie Burn SEC 2	52
Abbildung 23: Craggie Burn SEC 3	52
Abbildung 24: Craggie Burn SEC 4	53
Abbildung 25: Tannermoor SEC 1	53
Abbildung 26: Tannermoor SEC 2	54
Abbildung 27: Tannermoor SEC 3	54
Abbildung 28: Suwannee River SEC 1	55
Abbildung 29: Suwannee River SEC 2	55
Abbildung 30: Suwannee River SEC 3	56
Abbildung 31: Suwannee River SEC 4	56
Abbildung 32: Suwannee River SEC 5	57
Abbildung 33: Nordic Reservoir SEC 1	57
Abbildung 34: Nordic Reservoir SEC 2	58
Abbildung 35: Nordic Reservoir SEC 3	58
Abbildung 36: Nordic Reservoir SEC 4	59
Abbildung 37: Nordic Reservoir SEC 5	59
Abbildung 38: Kalibriergerade 4-Hydroxybenzaldehyd	62
Abbildung 39: Kalibriergerade 4-Hydroxyacetophenon	62
Abbildung 40: Kalibriergerade Vanillin	62
Abbildung 41: Kalibriergerade Acetovanillon	62
Abbildung 42: Kalibriergerade 4-Hydroxybenzoesäure	63
Abbildung 43: Kalibriergerade Syringaldehyd	63
Abbildung 44: Kalibriergerade Vanillinsäure	63
Abbildung 45: Kalibriergerade Acetosyringone	63
Abbildung 46: Kalibriergerade Syringasäure	63
Abbildung 47: Kalibriergerade p-Coumarinsäure	63
Abbildung 48: Kalibriergerade Ferulasäure	64
Abbildung 49: Kalibriergerade Sphagnumsäure	64

12 Literatur

- Alfred-Wegener-Institut. (2009). "Hintergrundinformationen zum Projekt LOHAFEX vom 22.01.2009." Retrieved 2012/06/24, from http://www.awi.de/fileadmin/user_upload/News/Selected_News/2009/LOHAFEX/LOHAFEX_22_01_09_Handout.pdf.
- Binder, H. H. (1999). Lexikon der chemischen Elemente. Stuttgart, Leipzig, Hirzel.
- Bliefert, C. (2002). Umweltchemie, Wiley-VCH.
- Broecker, W. S. and T.-H. Peng (1992). "Interhemispheric transport of carbon dioxide by ocean circulation." Nature **356**(6370): 587-589.
- Cassar, N., M. L. Bender, et al. (2007). "The Southern Ocean Biological Response to Aeolian Iron Deposition." Science **317**(5841): 1067-1070.
- Coale, K. H., K. S. Johnson, et al. (1996). "A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean." Nature **383**(6600): 495-501.
- Colditz, G. (1994). Auen, Moore, Feuchtwiesen Gefährdung und Schutz von Feuchtgebiete, Birkhäuser Verlag.
- Dittmar, T., B. Koch, et al. (2008). "A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater." Limnology and Oceanography-Methods **6**: 230-235.
- European Medicines Agency (1995). "Note for Guidance on Validation of Analytical Procedures: ."
- Falkowski, P., R. J. Scholes, et al. (2000). "The Global Carbon Cycle: A Test of Our Knowledge of Earth as a System." Science **290**(5490): 291-296.
- Falkowski, P. G., R. T. Barber, et al. (1998). "Biogeochemical Controls and Feedbacks on Ocean Primary Production." Science **281**(5374): 200-206.
- GE Healthcare (2006). Instructions 56-1190-97 AD Sephadex LH-20.
- Gerken, B. (1983). Moore und Sümpfe, Rombach.
- Goñi, M. A. and J. I. Hedges (1992). "Lignin dimers: Structures, distribution, and potential geochemical applications." Geochimica et Cosmochimica Acta **56**(11): 4025-4043.
- Hedges, J. I. and J. R. Ertel (1982). "Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products." Analytical Chemistry **54**(2): 174-178.
- Heller, W. and H. Naumer (2002). Untersuchungsmethoden in der Chemie: Einführung in die moderne Analytik, Wiley-VCH.
- Houghton, R. A. (2007). Balancing the global carbon budget. Annual Review of Earth and Planetary Sciences. Palo Alto, Annual Reviews. **35**: 313-347.

- Huber, S. A., A. Balz, et al. (2011). "Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND)." Water Research **45**(2): 879-885.
- IHSS. "Isolation of IHSS Samples." Retrieved 2012/06/19, from <http://www.humicsubstances.org/isolation.html>.
- IHSS. "Source Materials for IHSS Samples." Retrieved 2012/06/19, from <http://www.humicsubstances.org/sources.html>.
- IHSS. (2007). "What are Humic Substances." Retrieved 20/06/2012, from <http://www.humicsubstances.org/whatarehs.html>.
- Kester, D. R., I. W. Duedall, et al. (1967). "Preparation of Artificial Seawater." Limnology and Oceanography **12**(1): 176-179.
- Kittinger, R. (2010). Terrestrische Huminstoffe in Oberflächengewässern als Eisenkomplexbildner unter salinen Bedingungen.
- Knuutinen, J. S. and J. P. Mannila (1991). "High-Performance Liquid-Chromatographic Study on Oxidation-Products of Lignin and Humic Substances." Water Science and Technology **24**(3-4): 437-440.
- Kögel, I. and R. Bochter (1985). "Characterization of lignin in forest humus layers by high-performance liquid chromatography of cupric oxide oxidation products." Soil Biology and Biochemistry **17**(5): 637-640.
- Krachler, R., F. Jirsa, et al. (2005). "Factors influencing the dissolved iron input by river water to the open ocean." Biogeosciences **2**(4): 311-315.
- Kuma, K., J. Nishioka, et al. (1996). "Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators." Limnology and Oceanography **41**(3): 396-407.
- Laglera, L. M. and C. M. G. van den Berg (2009). "Evidence for geochemical control of iron by humic substances in seawater." Limnology and Oceanography **54**(2): 610-619.
- Liu, X. and F. J. Millero (2002). "The solubility of iron in seawater." Marine Chemistry **77**(1): 43-54.
- Lobbess, J. M., H. P. Fitznar, et al. (1999). "High-Performance Liquid Chromatography of Lignin-Derived Phenols in Environmental Samples with Diode Array Detection." Analytical Chemistry **71**(15): 3008-3012.
- Louchouart, P., S. Opsahl, et al. (2000). "Isolation and quantification of dissolved lignin from natural waters using solid-phase extraction and GC/MS." Anal Chem **72**(13): 2780-2787.
- Martin, J. H., K. H. Coale, et al. (1994). "Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean." Nature **371**(6493): 123-129.

- Matsunaga, K., J. Nishioka, et al. (1998). "Riverine input of bioavailable iron supporting phytoplankton growth in Kesennuma Bay (Japan)." Water Research **32**(11): 3436-3442.
- Millero, F. J. (2007). "The marine inorganic carbon cycle." Chem Rev **107**(2): 308-341.
- NOAA/Earth System Research Laboratory. "Trends in Carbon Dioxid." Retrieved 2012/07/18, from <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>
- Otto, M. (2000). Analytische Chemie, WILEY-VCH.
- Raven, J. A. and P. G. Falkowski (1999). "Oceanic sinks for atmospheric CO₂." Plant, Cell & Environment **22**(6): 741-755.
- Riedel, E. (2004). Anorganische Chemie, de Gruyter.
- Rose, A. L. and T. D. Waite (2003). "Kinetics of iron complexation by dissolved natural organic matter in coastal waters." Marine Chemistry **84**(1-2): 85-103.
- Royal Society (2009). "Geoengineering the climate: science, governance and uncertainty."
- Sarmiento, J. L. and N. Gruber (2002). "Sinks for Anthropogenic Carbon." Physics Today **55**(8): 30-36.
- Schuur, E. A. G., J. G. Vogel, et al. (2009). "The effect of permafrost thaw on old carbon release and net carbon exchange from tundra." Nature **459**(7246): 556-559.
- Schwendt, G. (1996). Taschenatlas der Umweltchemie, Thieme.
- Steinberg, S., M. I. Venkatesan, et al. (1984). "Analysis of the products of the oxidation of lignin by CuO in biological and geological samples by reversed-phase high-performance liquid chromatography." Journal of Chromatography A **298**(0): 427-434.
- Stevenson, F. J. (1985). Geochemistry of Soil Humic Substances. Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. G. R. Aiken, D. M. McKnight and R. L. Wershaw, John Wiley & Sons.
- Stevenson, F. J. (1994). Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, John Wiley & Sons Inc.
- Strong, A., S. Chisholm, et al. (2009). "Ocean fertilization: time to move on." Nature **461**(7262): 347-348.
- von Goerne, G. (2009). CO₂-Abscheidung und -Lagerung (CSS) in Deutschland, Germanwatch.
- World Energy Council (2010). 2010 Survey of Energy Resources
- Zahariev, K., J. R. Christian, et al. (2008). "Preindustrial, historical, and fertilization simulations using a global ocean carbon model with new parameterizations of iron limitation, calcification, and N₂ fixation." Progress In Oceanography **77**(1): 56-82.
- Ziechmann, W. (1996). Huminstoffe und ihrer Wirkungen, Spektrum, Akad.Verl.

13 Anhang

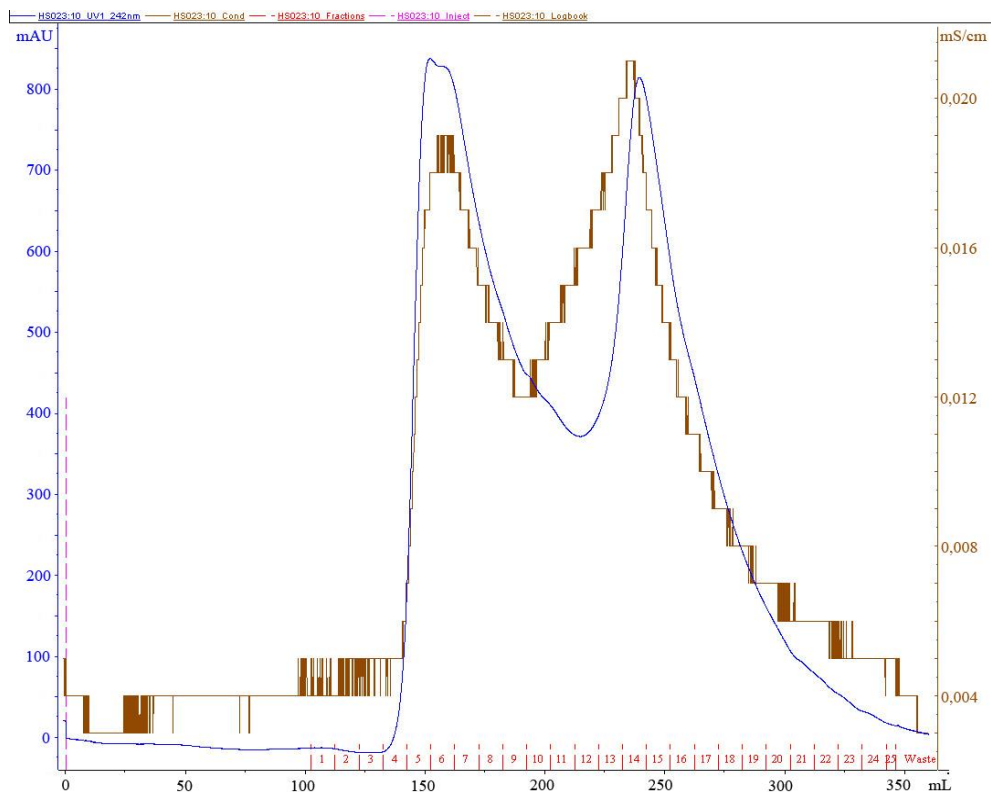


Abbildung 22: Craggie Burn SEC 2

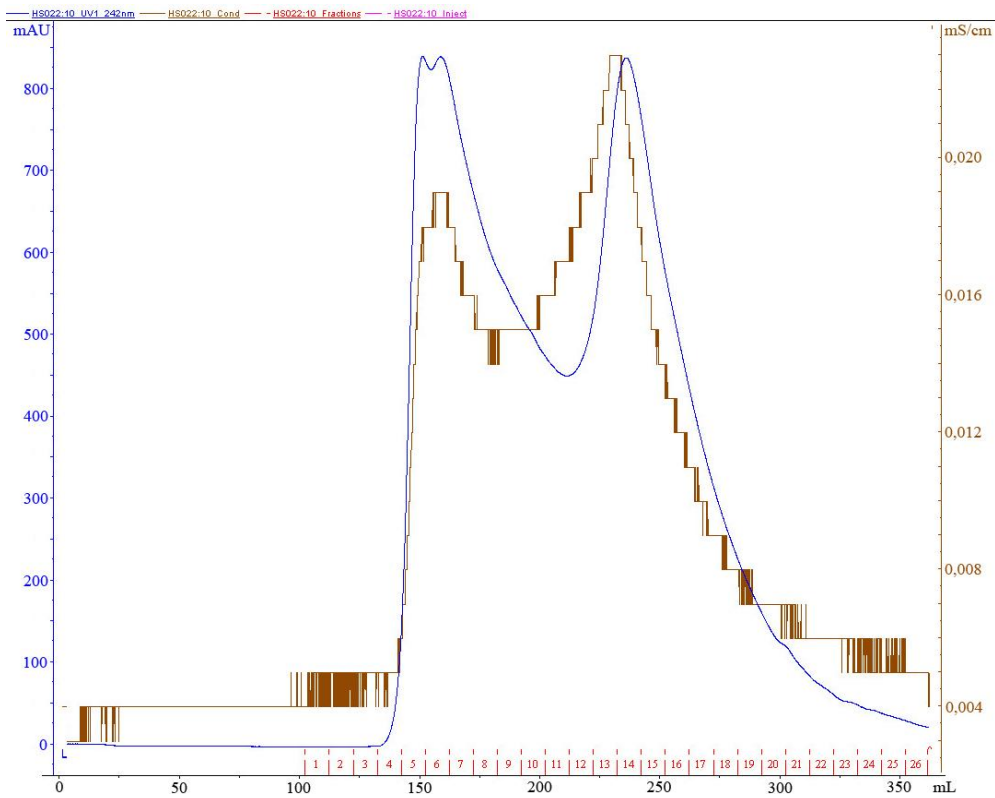
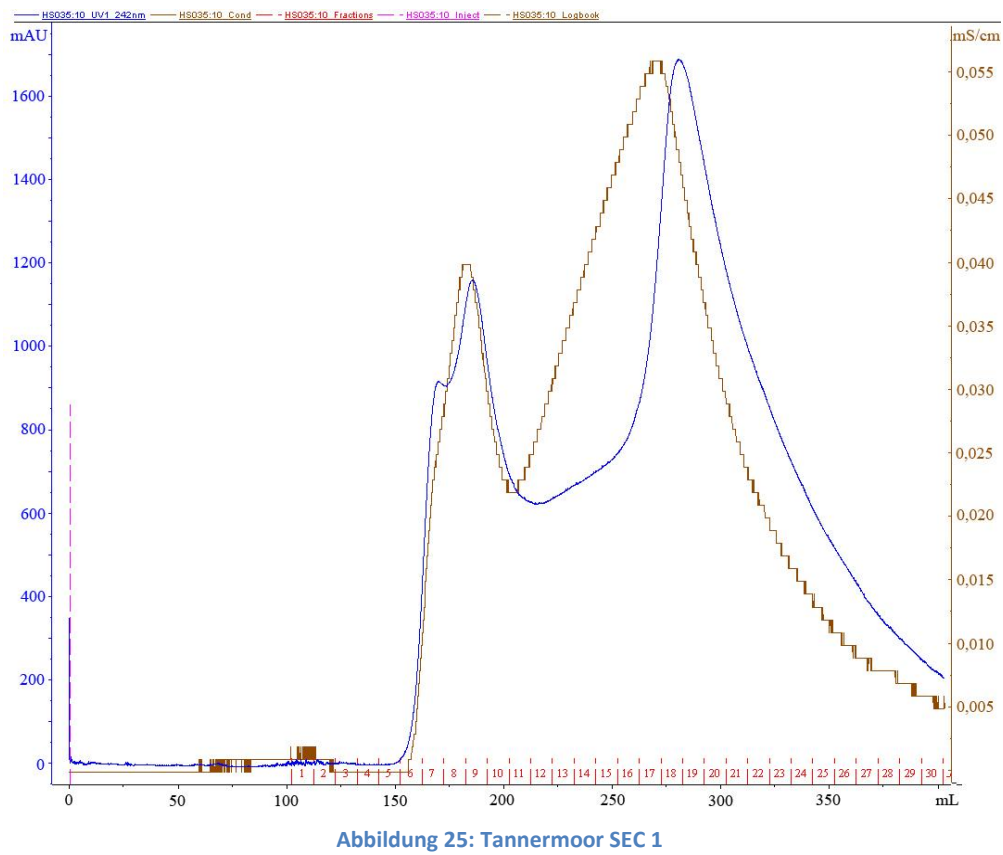
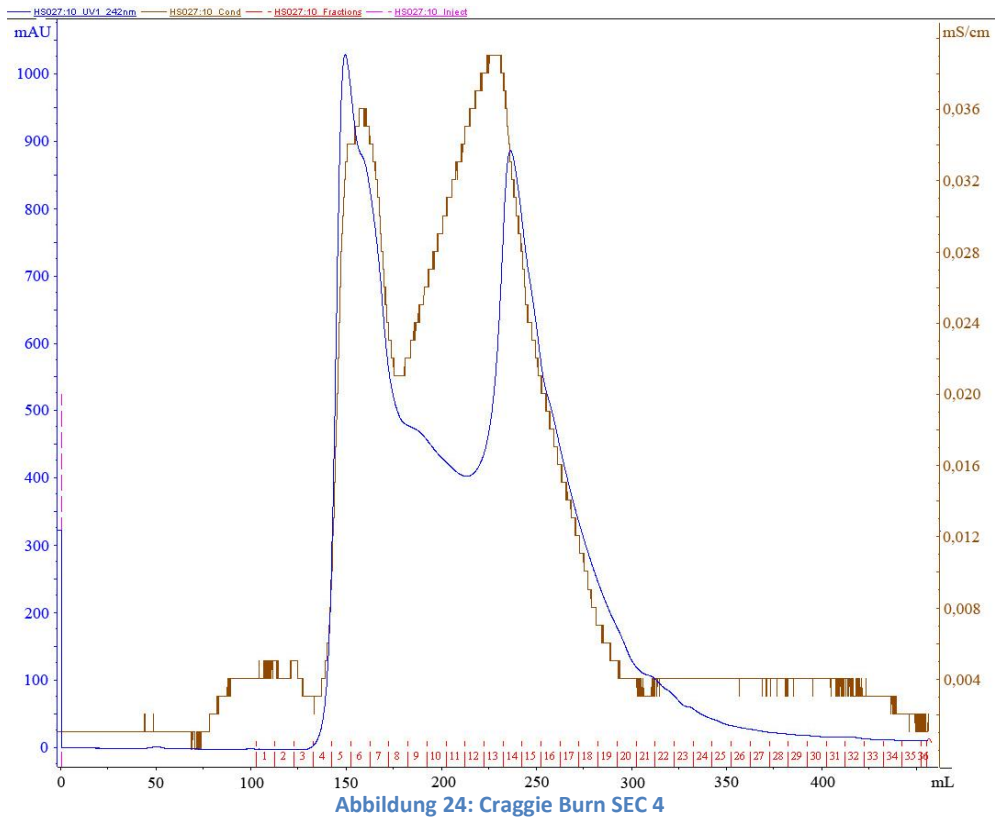


Abbildung 23: Craggie Burn SEC 3



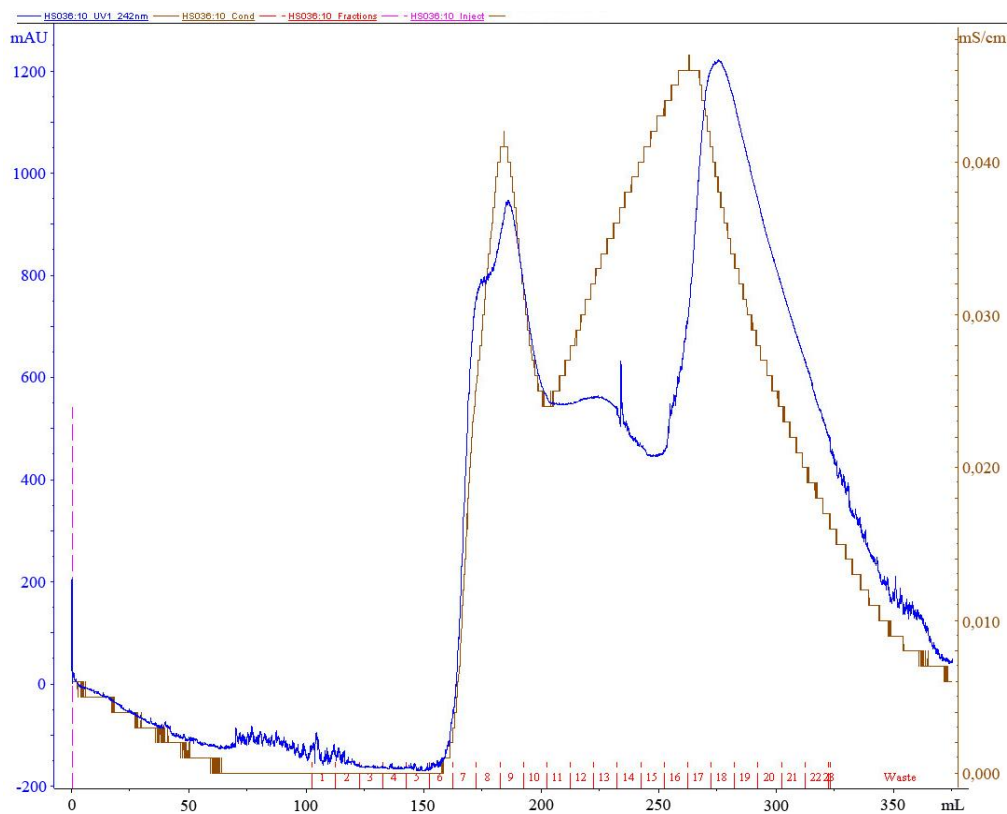


Abbildung 26: Tannermoor SEC 2

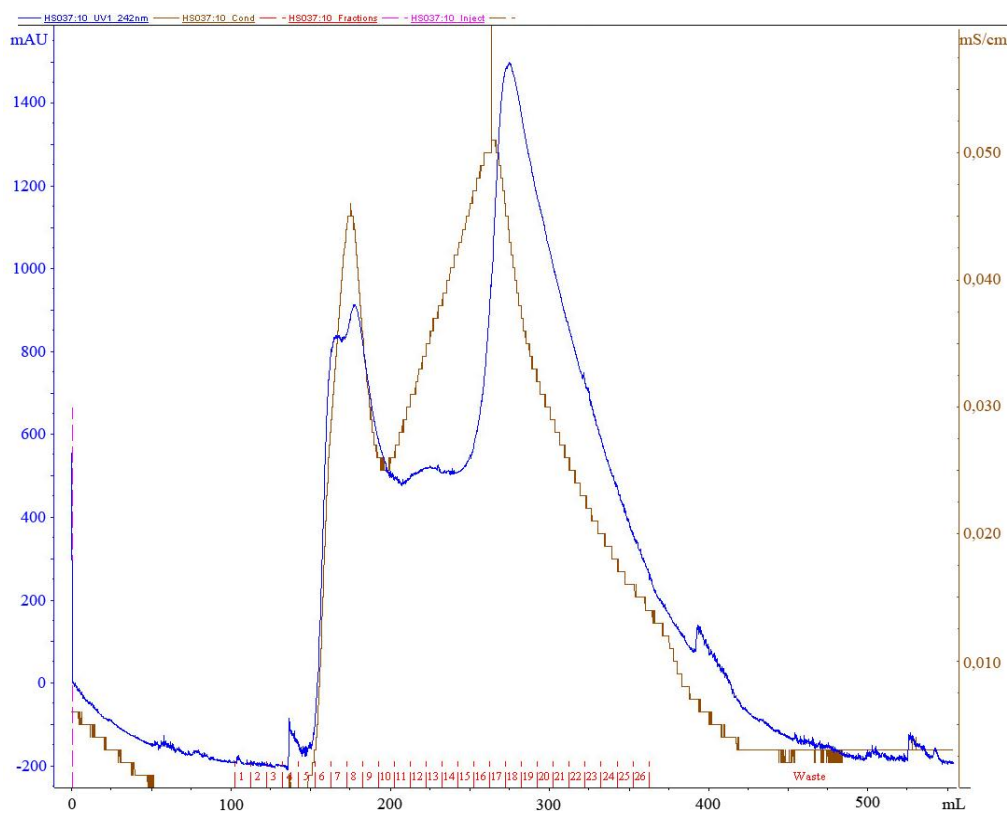


Abbildung 27: Tannermoor SEC 3

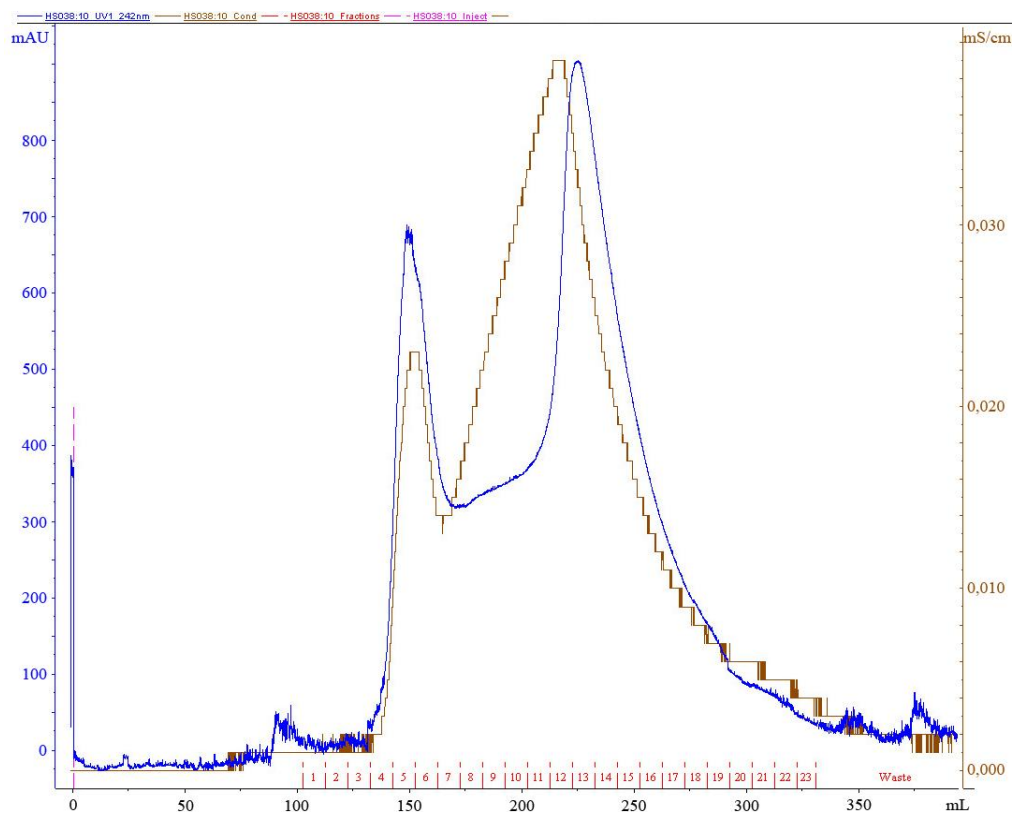


Abbildung 28: Suwannee River SEC 1

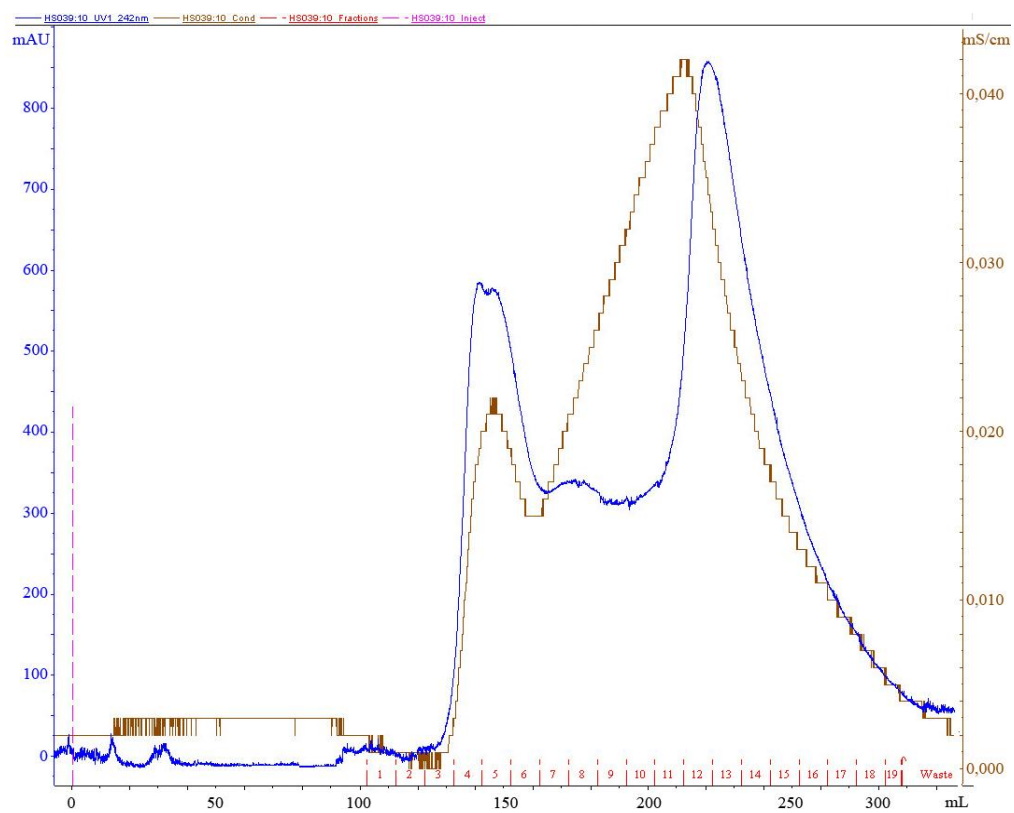


Abbildung 29: Suwannee River SEC 2

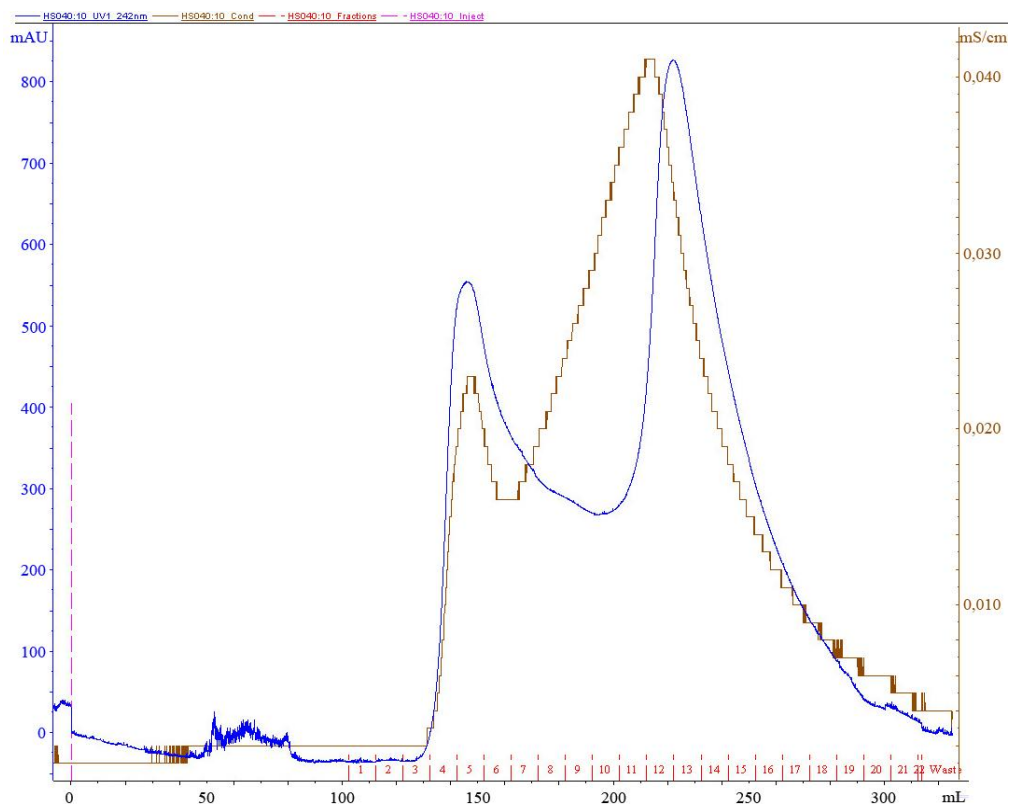


Abbildung 30: Suwannee River SEC 3

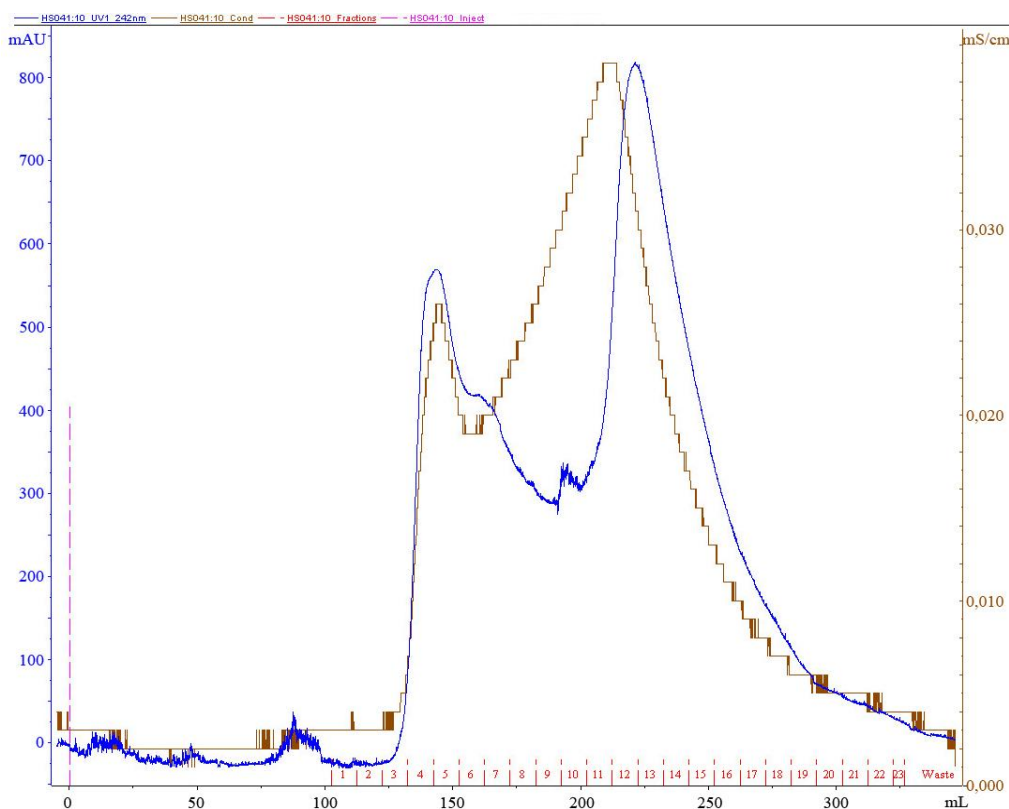


Abbildung 31: Suwannee River SEC 4

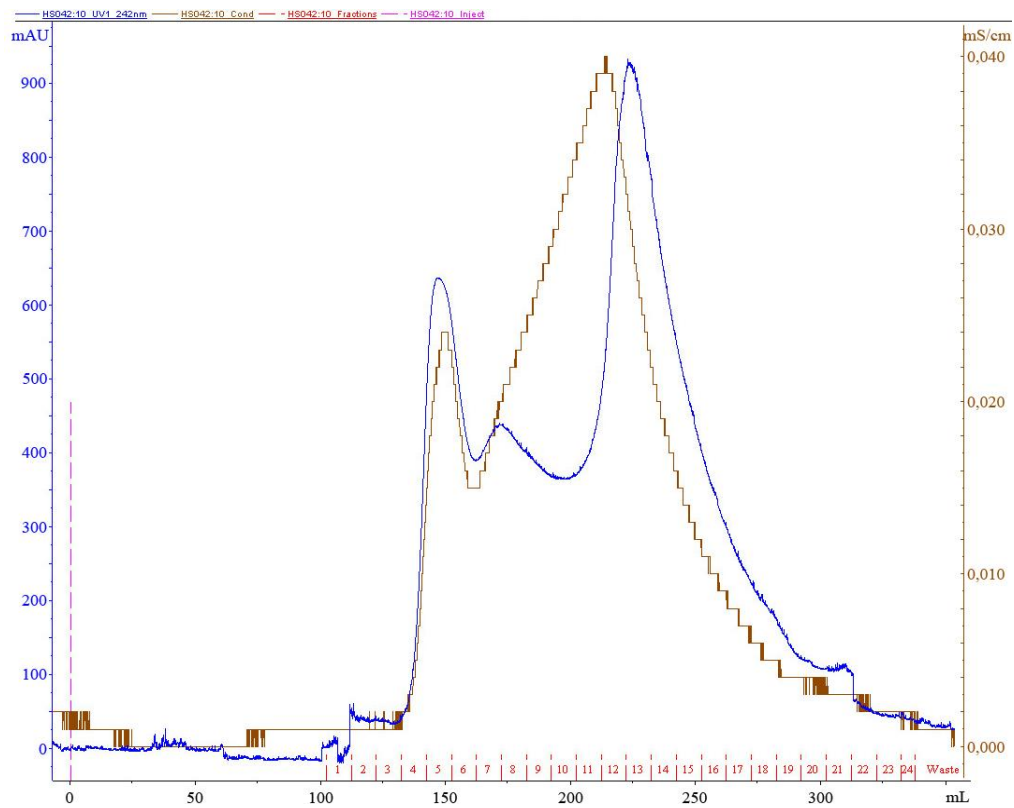


Abbildung 32: Suwannee River SEC 5

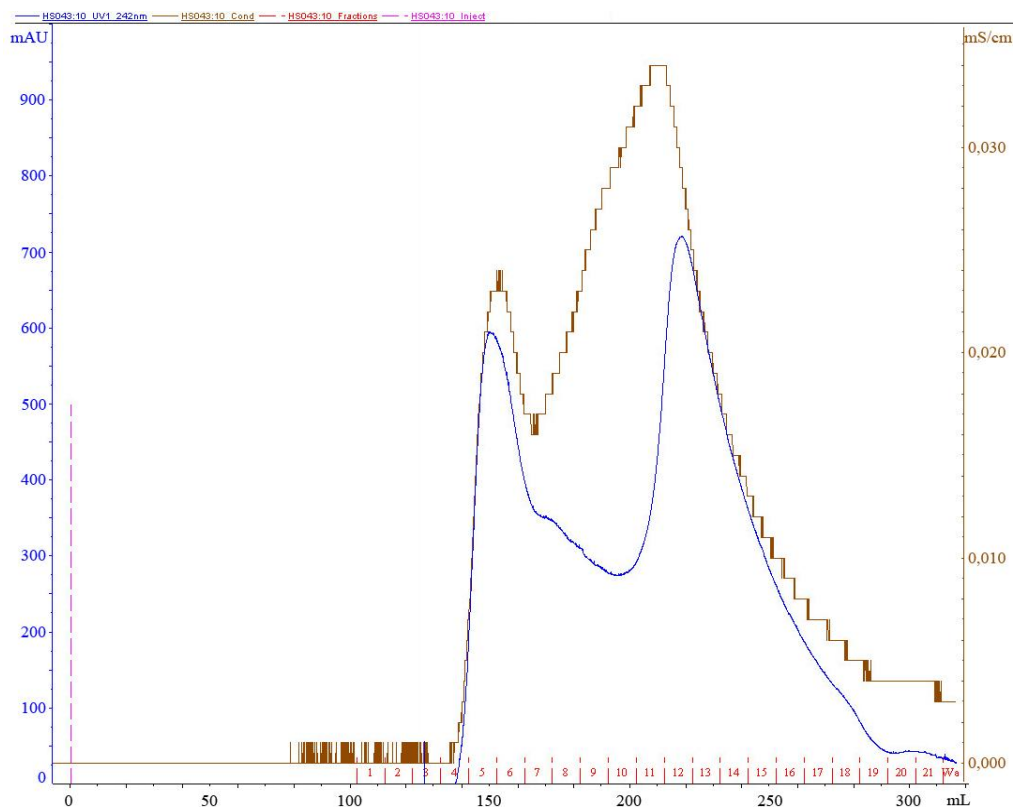


Abbildung 33: Nordic Reservoir SEC 1

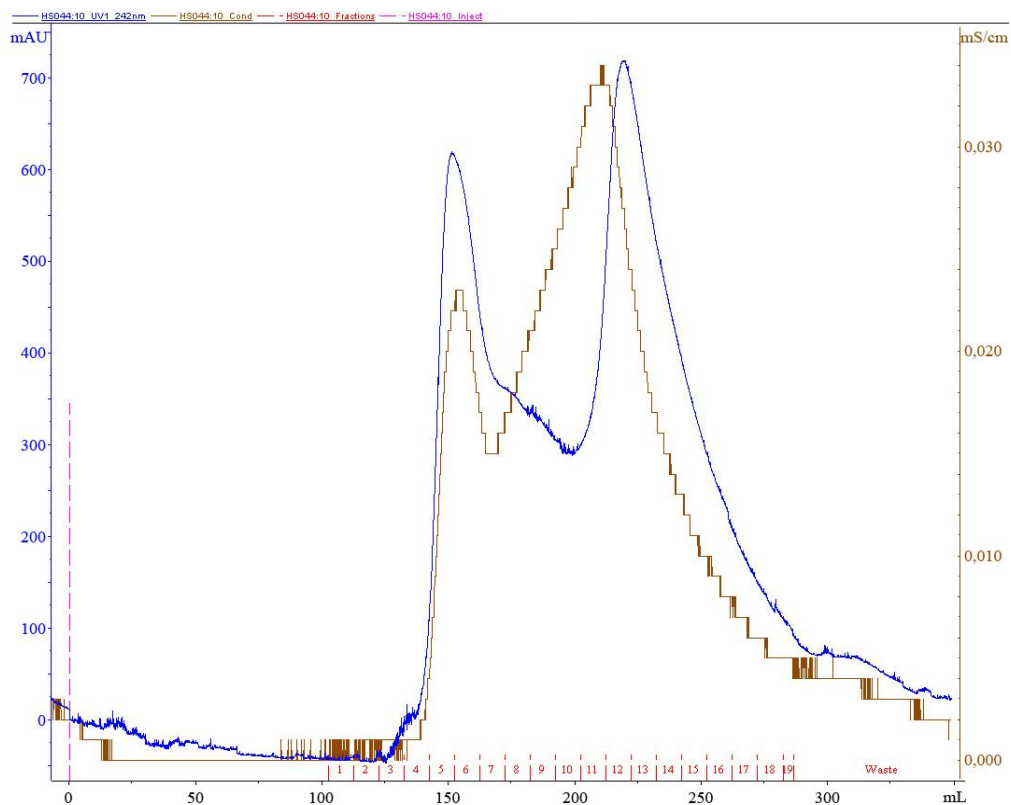


Abbildung 34: Nordic Reservoir SEC 2

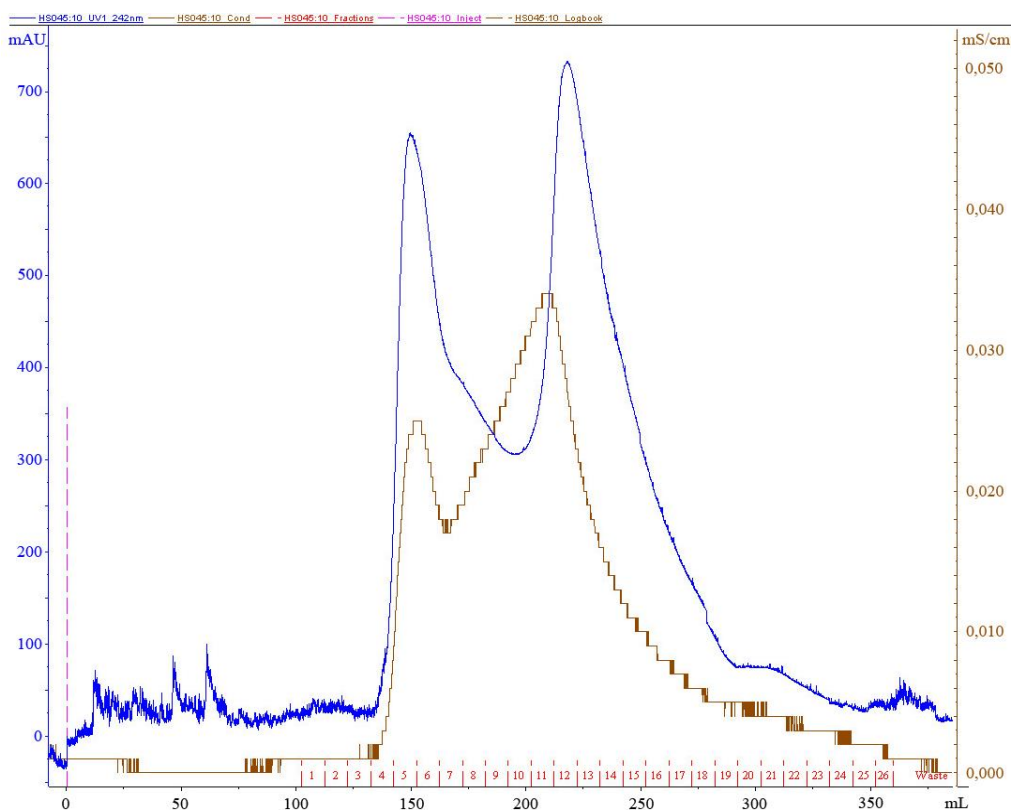


Abbildung 35: Nordic Reservoir SEC 3

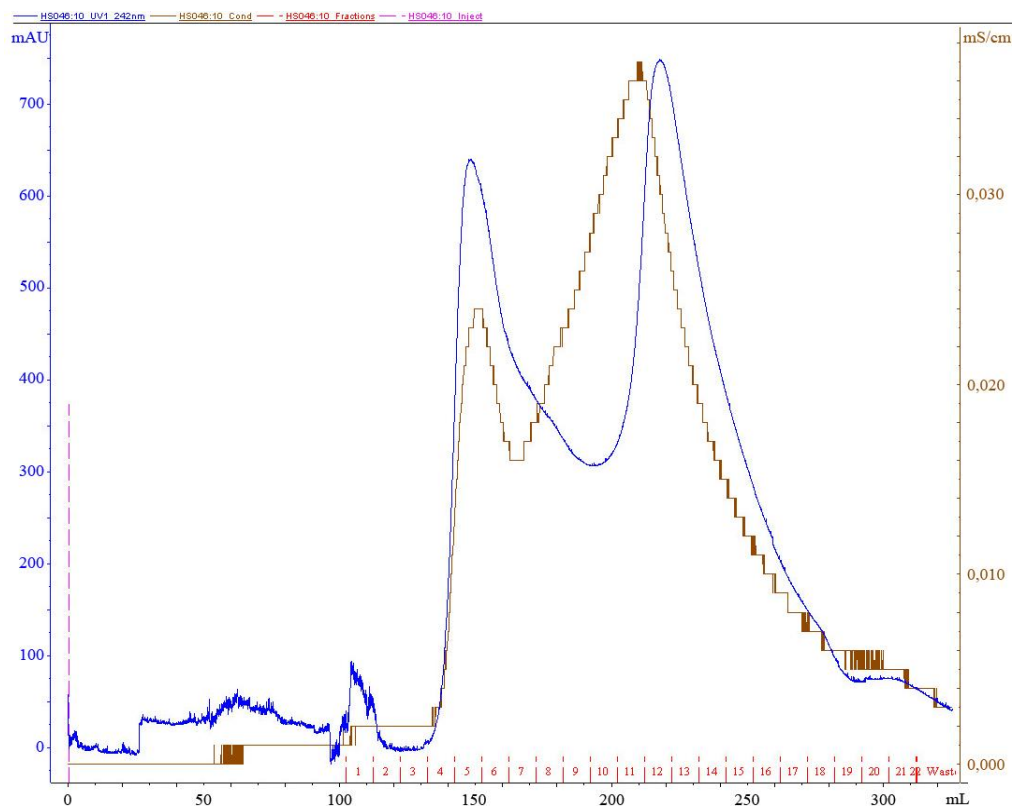


Abbildung 36: Nordic Reservoir SEC 4

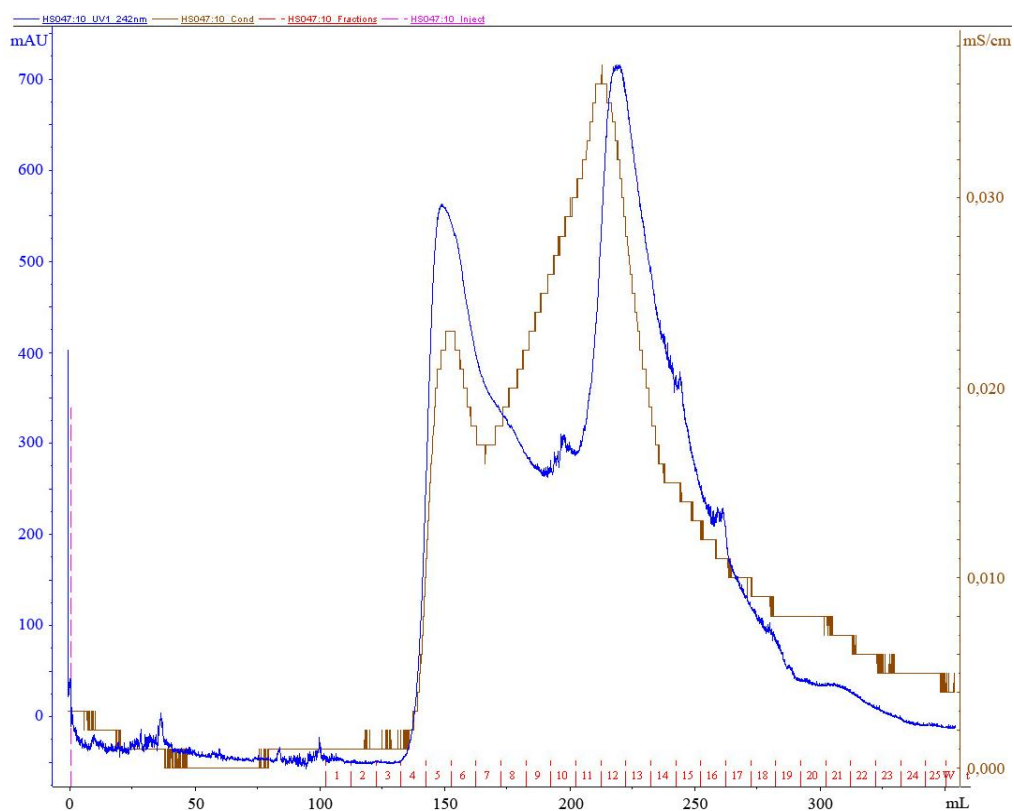


Abbildung 37: Nordic Reservoir SEC 5

13 Anhang

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	
0,001010742	8820	9467	9112	9661	9265
0,000505371	3653	4174	4082	4302	4053
0,000252686	1754	1607	1845	1711	1729
0,000126343	450	450	537	512	487

Tabelle 9: Messwerte für die Kalibrierung von 4-Hydroxybenzaldehyd

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	
0,001010742	9012	10809	10457	10717	10249
0,000505371	3741	4933	4760	5101	4634
0,000252686	1907	1900	2080	2015	1976
0,000126343	695	759	861	809	781

Tabelle 10: Messwerte für die Kalibrierung von 4-Hydroxyacetophenon

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	
0,000996094	7885	8072	7437	7902	7824
0,000498047	3208	3138	3227	3168	3185
0,000249023	972	906	1218	1046	1036
0,000124512	154	207	243	192	199

Tabelle 11: Messwerte für die Kalibrierung von Vanillin

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	
0,004257813	38547	37583	44992	40327	40362
0,001064453	7449	7937	7025	7769	7545
0,000532227	2995	2947	3095	2995	3008
0,000266113	791	707	1096	880	869

Tabelle 12: Messwerte für die Kalibrierung von Acetovanillon

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	
0,001043945	13075	14043	13596	14135	13712
0,000521973	5799	6456	6326	6606	6297
0,000260986	3070	2800	2970	2870	2928
0,000130493	1073	1040	1280	1113	1127

Tabelle 13: Messwerte für die Kalibrierung von 4-Hydroxybenzoesäure

13 Anhang

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	
0,00390625	29996	27892	33213	29592	30173
0,000976563	5177	5167	4557	5128	5007
0,000488281	1681	1606	1701	1602	1648
0,000244141	380	333	501	403	404

Tabelle 14: Messwerte für die Kalibrierung von Syringaldehyd

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	
0,003828125	27190	25770	30904	27366	27808
0,000957031	5417	5533	4969	5326	5311
0,000478516	2002	2040	2077	1914	2008
0,000239258	439	422	623	494	495

Tabelle 15: Messwerte für die Kalibrierung von Vanillinsäure

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	
0,0040625	35041	34734	38537	39034	36837
0,001015625	6074	6824	5464	7219	6395
0,000507813	2372	2158	2738	2657	2481
0,000253906	527	393	509	546	494

Tabelle 16: Messwerte für die Kalibrierung von Acetosyringon

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	
0,004101563	20546	18998	23215	20376	20784
0,001025391	3740	3758	3383	3756	3659
0,000512695	1021	1047	1088	1050	1052
0,000256348	136	321	223	154	209

Tabelle 17: Messwerte für die Kalibrierung von Syringasäure

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	
0,003984375	25470	23117	28801	25143	25633
0,000996094	4488	4391	3898	4523	4325
0,000498047	1151	1197	1228	1246	1206
0,000249023	144	133	263	161	175

Tabelle 18: Messwerte für die Kalibrierung von p-Coumarinsäure

13 Anhang

Konzentration [mg/mL]	Intensität				
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	Mittelwert
0,003710938	11299	9984	12864	10888	11259
0,000927734	1248	1087	777	1194	1077
0,000463867	98	125	133	127	121
0,000231934	8	8	16	7	10

Tabelle 19: Messwerte für die Kalibrierung von Ferulasäure

Konzentration [mg/mL]	Intensität				
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	Mittelwert
0,004191406	7905	8070	8916	9137	8507
0,001047852	566	624	577	760	632
0,000523926	57	134	97	144	108
0,000261963	41	27	24	28	30

Tabelle 20: Messwerte für die Kalibrierung von Sphagnumsäure

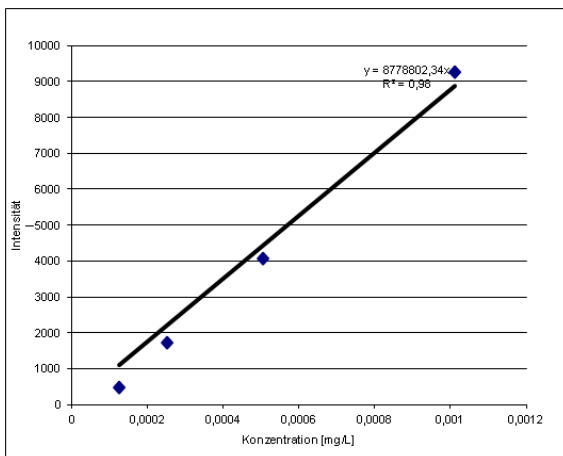


Abbildung 38: Kalibriergerade 4-Hydroxybenzaldehyd

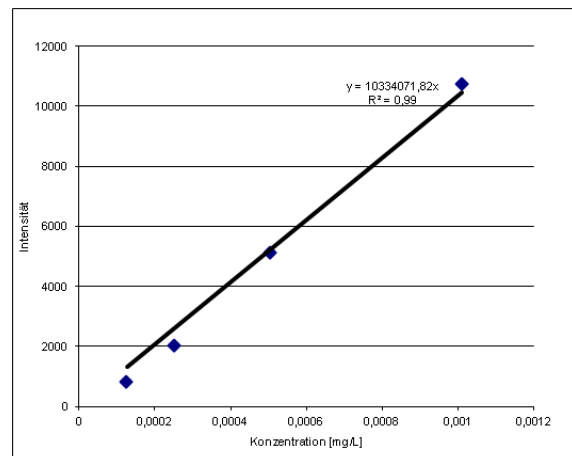


Abbildung 39: Kalibriergerade 4-Hydroxyacetophenon

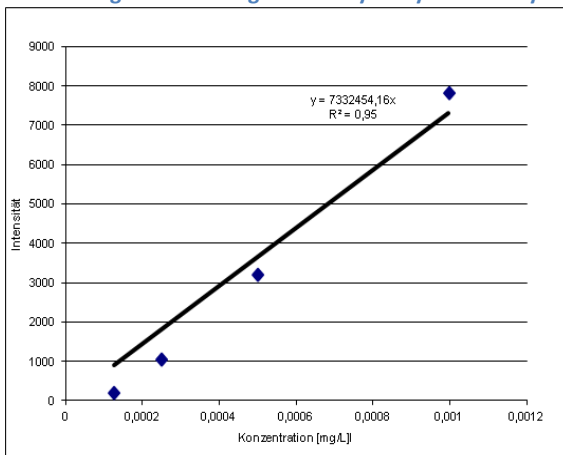


Abbildung 40: Kalibriergerade Vanillin

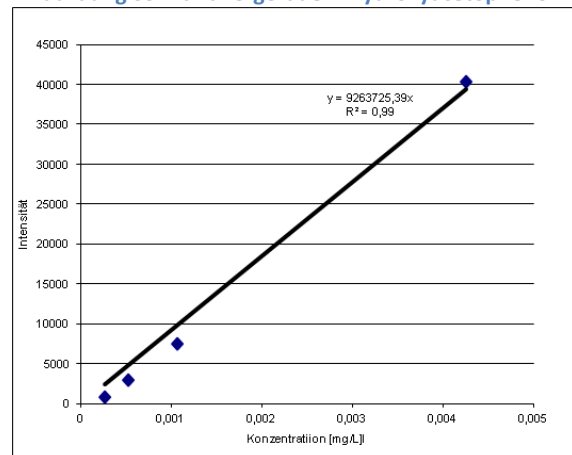


Abbildung 41: Kalibriergerade Acetovanillon

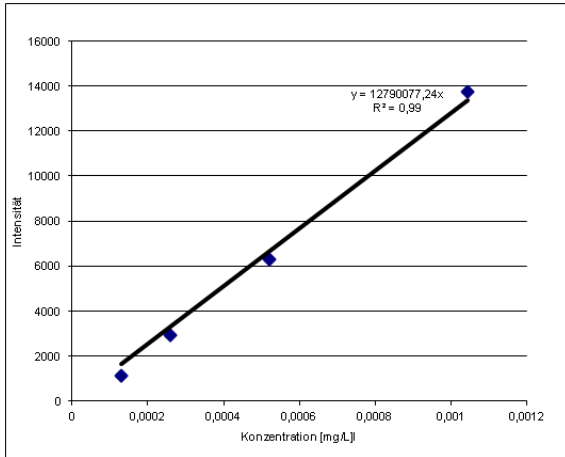


Abbildung 42: Kalibriergerade 4-Hydroxybenzoesäure

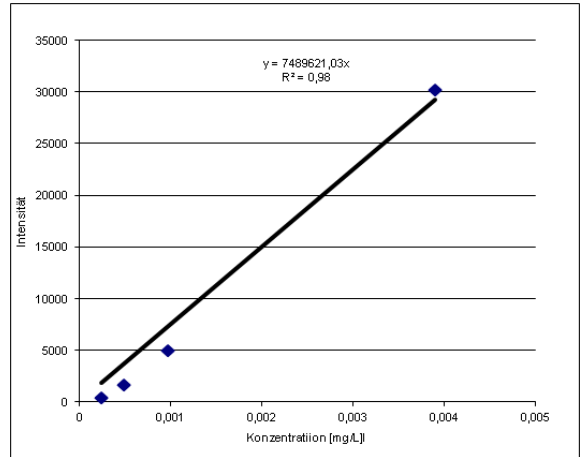


Abbildung 43: Kalibriergerade Syringaldehyd

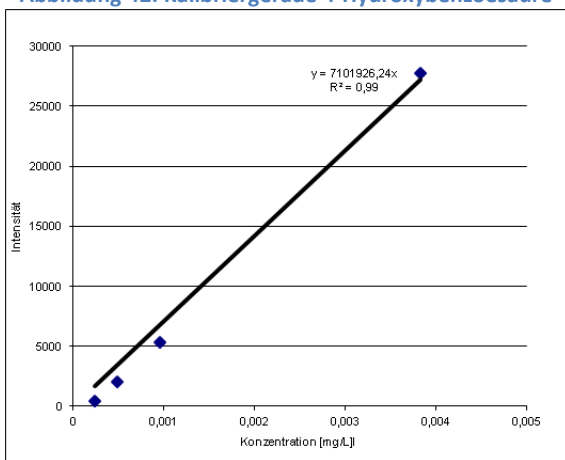


Abbildung 44: Kalibriergerade Vanillinsäure

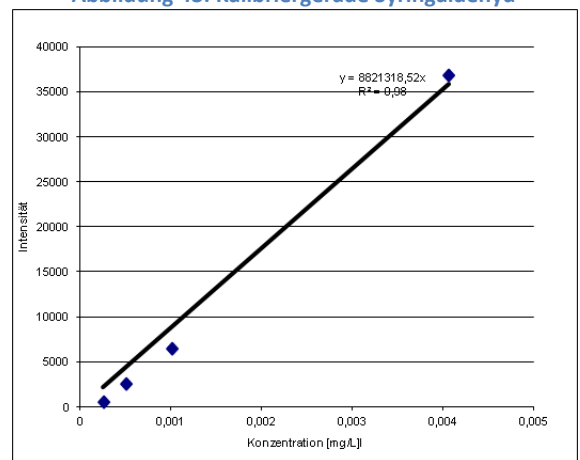


Abbildung 45: Kalibriergerade Acetosyringone

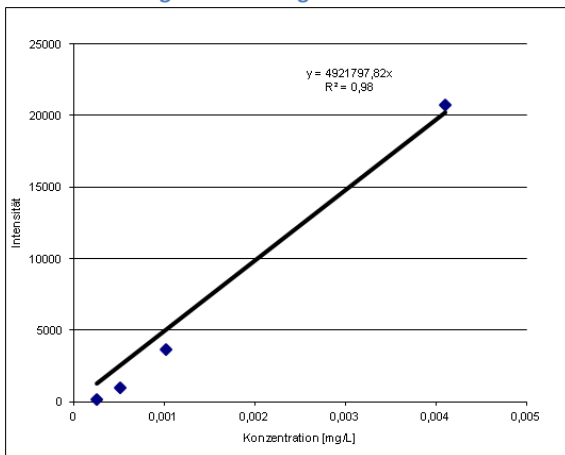


Abbildung 46: Kalibriergerade Syringasäure

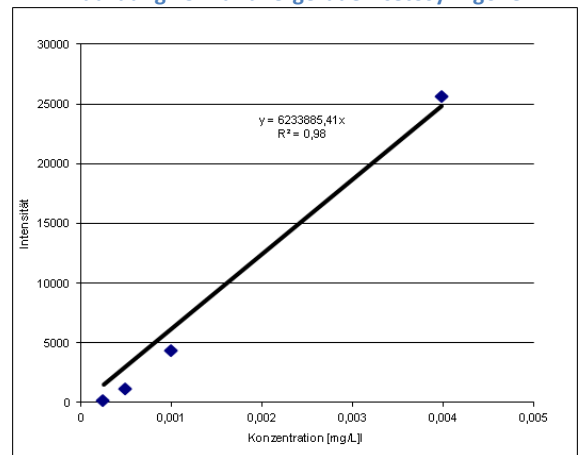


Abbildung 47: Kalibriergerade p-Coumarinsäure

13 Anhang

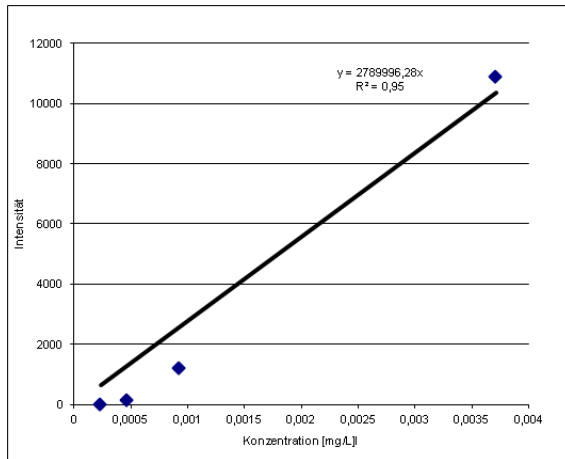


Abbildung 48: Kalibriergerade Ferulasäure

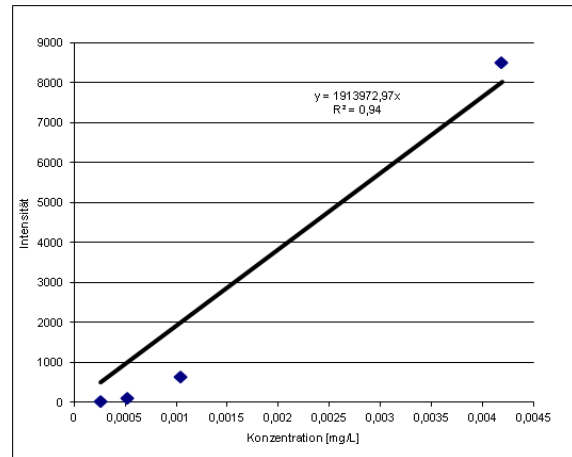


Abbildung 49: Kalibriergerade Sphagnumsäure

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert	σ
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
0,000252	1754	1607	1845	1711	1729,25	
0,000126	450	450	537	512	487,25	
6,317E-05	82	92	94	99	91,75	
y-Achsenabschnitt	-570	-500,5	-560	-486,5	-529,25	41,84

Tabelle 21: Daten zur LOD-Bestimmung von 4-Hydroxybenzaldehyd

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert	σ
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
0,000253	1907	1900	2080	2015	1975,5	
0,000126	695	759	861	809	781	
6,317E-05	184	226	216	252	219,5	
y-Achsenabschnitt	-422	-351	-393,5	-344,5	-377,75	36,64

Tabelle 22: Daten zur LOD-Bestimmung von 4-Hydroxyacetophenon

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert	σ
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
0,000498	3208	3138	3227	3168	3185,25	
0,000249	972	906	1218	1046	1035,5	
0,000124	154	207	243	192	199	
y-Achsenabschnitt	-964	-761,5	-909	-869	-875,875	85,67

Tabelle 23: Daten zur LOD-Bestimmung von Vanillin

13 Anhang

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert	σ
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
0,000532	2995	2947	3095	2995	3008	
0,000266	791	707	1096	880	868,5	
0,000133	90	129	153	100	118	
y-Achsenabschnitt	-1012	-958	-847	-991	-952	73,44

Tabelle 24: Daten zur LOD-Bestimmung von Acetovanillon

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert	σ
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
0,000260	3070	2800	2970	2870	2927,5	
0,000130	1073	1040	1280	1113	1126,5	
6,524E-05	333	290	323	396	335,5	
y-Achsenabschnitt	-668,5	-482,5	-522	-590	-565	80,38

Tabelle 25: Daten zur LOD-Bestimmung von 4-Hydroxybenzoesäure

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert	σ
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
0,000488	1681	1606	1701	1602	1647,5	
0,000244	380	333	501	403	404,25	
0,000122	35	56	62	44	49,25	
y-Achsenabschnitt	-615,5	-555,5	-538	-580,5	-572,37	33,63

Tabelle 26: Daten zur LOD-Bestimmung von Syringaldehyd

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert	σ
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
0,000478	2002	2040	2077	1914	2008,25	
0,000239	439	422	623	494	494,5	
0,000119	45	76	87	65	68,25	
y-Achsenabschnitt	-736,5	-645	-640	-733	-688,62	53,32

Tabelle 27: Daten zur LOD-Bestimmung von Vanillinsäure

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert	σ
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
0,000507	2372	2158	2738	2657	2481,25	
0,000253	527	393	509	546	493,75	
0,000126	78	65	75	85	75,75	
y-Achsenabschnitt	-844,5	-970	-1039,5	-817,5	-918	104,91

Tabelle 28: Daten zur LOD-Berechnung von Acetosyringon

13 Anhang

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert	σ
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
0,000512	1021	1047	1088	1050	1051,5	
0,000256	136	321	223	154	208,5	
0,000128	11	19	21	17	17	
y-Achsenabschnitt	-431,5	-431	-344	-411,5	-404,5	41,39

Tabelle 29: Daten zur LOD-Berechnung von Syringasäure

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert	σ
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
0,000498	1151	1197	1228	1246	1205,5	
0,000249	144	133	263	161	175,25	
0,000124	11	18	23	16	17	
y-Achsenabschnitt	-492,5	-526,5	-459,5	-514	-498,12	29,33

Tabelle 30: Daten zur LOD-Berechnung von p-Coumarinsäure

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert	σ
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
0,000927	1248	1087	777	1194	1076,5	
0,000463	98	125	133	127	120,75	
0,000231	8	8	16	7	9,75	
y-Achsenabschnitt	-567	-526,5	-473	-306	-468,12	114,73

Tabelle 31: Daten zur LOD-Berechnung von Ferulasäure

Konzentration [mg/mL]	Intensität				Mittelwert	σ
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
0,001047	566	624	577	760	631,75	
0,000523	57	134	97	144	108	
0,000261	41	27	24	28	30	
y-Achsenabschnitt	-280	-213,5	-218	-216	-231,87	32,14

Tabelle 32: Daten zur LOD-Berechnung von Sphagnumsäure

	Craggie Burn			
	1. Peak_a	1. Peak_a	2. Peak_a	2. Peak_b
4-Hydroxybenzaldehyd	8181	5933	11577	12208
4-Hydroxyacetophenon	5448	7217	11108	9858
4-Hydroxybenzoesäure	14054	15678	24835	24489
Vanillin	12414	7346	11052	6600
Acetovanillon	3898	4413	3079	1147
Syringaldehyd	3845	2255	3498	1291
Vanillinsäure	5609	1571	5936	3558
Acetosyringon	2440	2221	2272	1652
Syringasäure	-	-	-	-
p-Coumarinsäure	-	-	343	-
Ferulasäure	-	-	-	-
Sphagnumsäure	-	-	-	-

Tabelle 33: GC/MS-Intensitäten für Craggie Burn

	Tanner Moor			
	1. Peak_a	1. Peak_b	2. Peak_a	2. Peak_b
4-Hydroxybenzaldehyd	2319	11377	6370	7828
4-Hydroxyacetophenon	427	3584	5290	4740
4-Hydroxybenzoesäure	-	-	11845	12254
Vanillin	-	8564	20573	17783
Acetovanillon	-	-	8745	5020
Syringaldehyd	-	-	608	441
Vanillinsäure	-	-	15809	13853
Acetosyringon	-	-	5369	5139
Syringasäure	2833	2963	-	-
p-Coumarinsäure	1245	1634	-	-
Ferulasäure	-	7460	-	-
Sphagnumsäure	-	-	-	-

Tabelle 34: GC/MS-Intensitäten für Tannermoor

	Suwannee			
	1. Peak_a	1. Peak_b	2. Peak_a	2. Peak_b
4-Hydroxybenzaldehyd	5416	6619	11227	7025
4-Hydroxyacetophenon	3224	3583	7973	4761
4-Hydroxybenzoesäure	9938	9750	24001	14766
Vanillin	527	1698	1947	904
Acetovanillon	-	-	-	-
Syringaldehyd	309	203	215	-
Vanillinsäure	365	332	935	248
Acetosyringon	-	-	-	-
Syringasäure	-	-	-	-
p-Coumarinsäure	-	-	-	-
Ferulasäure	-	-	-	-
Sphagnumsäure	-	-	-	-

Tabelle 35: GC/MS-Intensitäten für Suwannee

	Nordic Reservoir			
	1. Peak_a	1. Peak_b	2. Peak_a	2. Peak_b
4-Hydroxybenzaldehyd	5298	5648	10682	8402
4-Hydroxyacetophenon	3640	4918	8918	7037
4-Hydroxybenzoesäure	3515	10837	23058	16783
Vanillin	3730	8220	21856	11611
Acetovanillon	1026	2382	6980	3290
Syringaldehyd	-	203	1544	364
Vanillinsäure	230	4718	15887	8186
Acetosyringon	-	-	-	-
Syringasäure	-	-	-	-
p-Coumarinsäure	-	-	188	-
Ferulasäure	-	-	-	-
Sphagnumsäure	-	-	-	-

Tabelle 36: GC/MS-Intensitäten für Nordic Reservoir

	Craggie Burn			
	1. Peak_a	1. Peak_a	2. Peak_a	2. Peak_b
4-Hydroxybenzaldehyd	0,932	0,676	1,319	1,391
4-Hydroxyacetophenon	0,527	0,698	1,075	0,954
4-Hydroxybenzoesäure	1,099	1,226	1,942	1,915
Vanillin	1,693	1,002	1,507	0,900
Acetovanillon	0,421	0,476	0,332	0,124
Syringaldehyd	0,513	0,301	0,467	0,172
Vanillinsäure	0,790	0,221	0,836	0,501
Acetosyringon	0,277	0,252	0,258	0,187
Syringasäure	-	-	-	-
p-Coumarinsäure	-	-	0,055	-
Ferulasäure	-	-	-	-
Sphagnumsäure	-	-	-	-

Tabelle 37: Konzentrationen in mg/L für Craggie Burn

	Tanner Moor			
	1. Peak_a	1. Peak_b	2. Peak_a	2. Peak_b
4-Hydroxybenzaldehyd	0,316	1,552	0,726	0,892
4-Hydroxyacetophenon	0,046	0,387	0,512	0,459
4-Hydroxybenzoesäure	-	-	0,926	0,958
Vanillin	-	1,206	2,806	2,425
Acetovanillon	-	-	0,944	0,542
Syringaldehyd	-	-	0,081	0,059
Vanillinsäure	-	-	2,226	1,951
Acetosyringon	-	-	0,609	0,583
Syringasäure	0,323	0,338	-	-
p-Coumarinsäure	0,120	0,158	-	-
Ferulasäure	-	0,583	-	-
Sphagnumsäure	-	-	-	-

Tabelle 38: Konzentrationen in mg/L für Tannermoor

	Suwannee			
	1. Peak_a	1. Peak_b	2. Peak_a	2. Peak_b
4-Hydroxybenzaldehyd	0,617	0,754	1,279	0,800
4-Hydroxyacetophenon	0,312	0,347	0,772	0,461
4-Hydroxybenzoesäure	0,777	0,762	1,877	1,154
Vanillin	0,072	0,232	0,266	0,123
Acetovanillon	-	-	-	-
Syringaldehyd	0,041	0,027	0,029	-
Vanillinsäure	0,051	0,047	0,132	0,035
Acetosyringon	-	-	-	-
Syringasäure	-	-	-	-
p-Coumarinsäure	-	-	-	-
Ferulasäure	-	-	-	-
Sphagnumsäure	-	-	-	-

Tabelle 39: Konzentrationen in mg/L für Suwannee

	Nordic Reservoir			
	1. Peak_a	1. Peak_b	2. Peak_a	2. Peak_b
4-Hydroxybenzaldehyd	0,603	0,643	1,217	0,957
4-Hydroxyacetophenon	0,352	0,476	0,863	0,681
4-Hydroxybenzoesäure	0,275	0,847	1,803	1,312
Vanillin	0,509	1,121	2,981	1,584
Acetovanillon	0,111	0,257	0,753	0,355
Syringaldehyd	-	0,027	0,206	0,049
Vanillinsäure	0,032	0,664	2,237	1,153
Acetosyringon	-	-	-	-
Syringasäure	-	-	-	-
p-Coumarinsäure	-	-	0,030	-
Ferulasäure	-	-	-	-
Sphagnumsäure	-	-	-	-

Tabelle 40: Konzentrationen in mg/L für Nordic Reservoir

Craggie Burn		
Fraktion-Nr.	Retentionsvolumen	Konzentration [mg/L]
1	100-110	< LOD
2	110-120	< LOD
3	120-130	< LOD
4	130-140	< LOD
5	140-150	0,049
6	150-160	0,135
7	160-170	0,119
8	170-180	0,082
9	180-190	0,058
10	190-200	0,051
11	200-210	0,050
12	210-220	0,049
13	220-230	0,047
14	230-240	0,050
15	240-250	0,058
16	250-260	0,068
17	260-270	0,058
18	270-280	0,045
19	280-290	0,035
20	290-300	0,028
21	300-310	< LOD
22	310-320	< LOD
23	320-330	< LOD
24	330-340	< LOD
25	340-350	< LOD
26	350-360	< LOD

Tabelle 41: Eisenkonzentration in den SEC-Fractionen von Craggie Burn

Tanner Moor		
Fraktion-Nr.	Retentionsvolumen	Konzentration [mg/L]
1	100-110	0,035
2	110-120	0,033
3	120-130	0,038
4	130-140	0,038
5	140-150	0,041
6	150-160	0,037
7	160-170	0,090
8	170-180	0,121
9	180-190	0,122
10	190-200	0,106
11	200-210	0,112
12	210-220	0,116
13	220-230	0,118
14	230-240	0,091
15	240-250	0,089
16	250-260	0,082
17	260-270	0,083
18	270-280	0,071
19	280-290	0,060
20	290-300	0,050
21	300-310	0,043

Tabelle 42: Eisenkonzentration in den SEC-Fractionen von Tanner Moor

Suwannee River		
Fraktion-Nr.	Retentionsvolumen	Konzentration [mg/L]
1	100-110	< LOD
2	110-120	< LOD
3	120-130	< LOD
4	130-140	< LOD
5	140-150	< LOD
6	150-160	0,05
7	160-170	< LOD
8	170-180	< LOD
9	180-190	< LOD
10	190-200	< LOD
11	200-210	< LOD
12	210-220	< LOD
13	220-230	< LOD
14	230-240	0,076
15	240-250	< LOD
16	250-260	< LOD
17	260-270	< LOD
18	270-280	< LOD
19	280-290	< LOD
20	290-300	< LOD
21	300-310	< LOD
22	310-320	< LOD
23	320-330	< LOD

Tabelle 43: Eisenkonzentration in den SEC-Fractionen von Suwannee River

Nordic Reservoir		
Fraktion-Nr.	Retentionsvolumen	Konzentration [mg/L]
1	100-110	< LOD
2	110-120	< LOD
3	120-130	< LOD
4	130-140	< LOD
5	140-150	0,036
6	150-160	0,036
7	160-170	0,032
8	170-180	0,028
9	180-190	< LOD
10	190-200	< LOD
11	200-210	< LOD
12	210-220	< LOD
13	220-230	< LOD
14	230-240	< LOD
15	240-250	< LOD
16	250-260	< LOD
17	260-270	< LOD
18	270-280	< LOD
19	280-290	< LOD
20	290-300	< LOD
21	300-310	< LOD

Tabelle 44: Eisenkonzentration in den SEC-Fractionen von Nordic Reservoir