



universität
wien

DIPLOMARBEIT

„Terrestrische Huminstoffe in Oberflächengewässern als
Eisenkomplexbildner unter salinen Bedingungen“

eingereicht von
Richard Kittinger

Zur Erlangung des akademischen Grades
Magister der Naturwissenschaften (Mag. rer. nat.)

Wien, Mai 2010

| | |
|-----------------------------------|--|
| Studienkennzahl lt. Studienblatt: | A 190 344 423 |
| Studienrichtung lt. Studienblatt: | Lehramt Chemie Englisch |
| Betreuerin / Betreuer: | Ao. Univ.-Prof. Mag. Dr. Regina Krachler |

Inhalt

| | |
|---|----|
| Zusammenfassung | 3 |
| Abstract | 5 |
| Einleitung | 7 |
| Die Geschichte der Klimaforschung | 7 |
| Der globale Kohlenstoff Haushalt | 10 |
| Reduktion atmosphärischen Kohlendioxids | 14 |
| Eisen: der limitierende Faktor der Primärproduktion in den Ozeanen..... | 20 |
| Huminstoffe als natürliche Komplexbildner für Eisen..... | 25 |
| Zielsetzung | 28 |
| Material und Methoden | 29 |
| Moorwasserproben | 29 |
| Aussalzen | 29 |
| Festphasenextraktion (SPE) | 32 |
| Größenausschlußchromatographie (SEC) | 32 |
| Gaschromatographie-Massenspektroskopie(GC-MC) | 34 |
| Ergebnisse | 37 |
| Aussalzversuche | 37 |
| SEC – Größenausschlußchromatographie..... | 39 |
| GC-MS Untersuchung der Proben | 48 |
| Diskussion | 54 |
| Konklusion | 63 |
| Literaturverzeichnis..... | 65 |
| Danksagung | 70 |
| Lebenslauf | 71 |
| Anhang | 72 |

Zusammenfassung

Eisen bleibt, entgegen seines äußerst niedrigen Löslichkeitsproduktes, unter salinen Bedingungen in küstennahem Meerwasser teilweise löslich. Dies ist vor allem für Lebewesen, die für die Primärproduktion im Meer verantwortlich sind essentiell, da Eisen den limitierenden Faktor in diesem Lebensraum darstellt.

Um die Rolle von terrestrischen Huminstoffen in der Komplexierung von Eisen und seine damit einhergehende erhöhte Löslichkeit unter salinen Bedingungen genauer zu untersuchen, wurden Proben aus Schottland von zwei verschiedenen Flüssen, die jeweils Hochlandmoore in diesem Gebiet entwässern, untersucht. Ziel war es neun bekannte Bestandteile von Huminstoffen auf ihren möglichen Einfluß auf die Eisenkomplexierungsfähigkeit von Huminstoffen zu charakterisieren.

Dazu wurden die Proben in vier Schritten untersucht. Zunächst wurden die Proben durch Zugabe von zehn im Meerwasser vorkommenden Salzen in den entsprechenden Konzentrationen ausgesalzen und abfiltriert.

Danach folgte eine Aufkonzentration der Probe mittels einer Festphasenextraktion über eine C₁₈ Reversed Phase Säule. Die konzentrierte Probe wurde daraufhin durch eine Größenausschlußchromatographie in Fraktionen aufgetrennt, die auf deren Eisengehalt mit Inductively-Coupled-Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) untersucht wurden. Fraktionen mit hohem Eisengehalt wurden dann in weiterer Folge mit Fraktionen niedrigen Eisengehalts verglichen indem beide jeweils mittels GC-MS Analyse untersucht wurden.

Die Ergebnisse lieferten weitere Hinweise auf die große Rolle von Huminstoffen in der Komplexierung von Eisen unter salinen Bedingungen, da die Konzentration des in Lösung

verbleibenden Eisens nach dem Aussalzen immer noch ca. 20% des in der Urprobe vorhandenen Eisens betrug.

Weiters zeigte sich, dass in beiden untersuchten Proben Eisen bevorzugt in den Fraktionen mit Huminstoffen höherer molekularer Massen zu finden ist, während der Gehalt an Eisen in Fraktionen mit Huminstoffen mit abnehmenden Molekulargewicht signifikant absinkt.

Von den neun zu untersuchenden Verbindungen, konnte insbesondere bei der Syringasäure nachgewiesen werden, dass diese bevorzugt in Fraktionen zu finden war, die eine erhöhte Konzentration an Eisen aufwiesen. Dies deutet darauf hin, dass diese Verbindung möglicher Weise Einfluss auf die Eisentragfähigkeit von Huminstoffen haben könnte.

Abstract

Since iron represents the limiting factor for the primary production in seawater environment, research trying to shed light on its solubility under saline conditions is of utmost importance.

In order to study the role humic substances play in enhancing the solubility of iron in seawater two samples from two different rivers in Scotland have been taken. Both rivers are influenced by bog-water, rich in humic substances, and proved therefore to be a viable source for the investigation at hand, since the aim of this study was to determine the influence of nine basic components on the iron-chelating capacity of terrestrial humic substances.

In order to achieve this goal four methods have been applied. First of all, ten different salts, typically found in seawater environment were added to the samples in given concentrations. Precipitated dissolved organic matter was filtered and the solution was subjected to a solid phase extraction so that a concentration of the sample could be accomplished. The next step was to execute a size exclusion chromatography on the concentrated sample. The iron content in the fractions received was analyzed by an inductively coupled plasma optical emission spectrometer. Further tests were carried out on the fractions rich in iron in which the traceability of the nine basic components of humic substances in question was determined. Moreover, the data was compared to the results obtained from gas chromatography / mass spectroscopy analysis of fractions showing a low iron content in order to elicit possible concordances between the occurrence of certain components and high iron content.

The results show that humic substances show a significant influence on the iron solubility in saline aquatic environment, since about 20% of the iron stays in solution under high saline conditions. Furthermore, there is a correlation of the size of the humic substances in the fractions and the iron contents of the fractions. What can be inferred from this is that the larger the size of the humic particle, the more iron they are capable of chelating.

As to the analysis of the nine basic components of terrestrial humic substances it can be deduced that the majority cannot be attributed a special role in enhancing the capability of humic substances to chelate in a saline aquatic environment. However, Syringic acid is only to be found in fractions also containing the most iron. Hence, this points to the fact that the component in question might be responsible for the chelating of iron.

Einleitung

Die Geschichte der Klimaforschung

Es ist mehrheitlich akzeptiert, dass die letzten 150 Jahre Menschheitsgeschichte einen anthropogen induzierten Klimawandel auf der Welt hervorgerufen haben. (Millero, 2007). Der Fokus der breiten Öffentlichkeit liegt aber erst seit einigen Jahren auf dem Problem des Klimawandels, was möglicher Weise darauf zurückzuführen ist, dass die Auswirkungen in Form von extremen Naturereignissen immer klarer und öfter sichtbar werden (Easterling, 2000). Dies macht sogar Projekte wie Albert Gores 2006 erschienenes Buch „An Inconvenient Truth“ möglich, das wohl noch bis vor 20 Jahren niemanden bewegt hätte, heute aber neben einem Oscar für den besten Dokumentarfilm auch eine der meist gesehene Dokumentarfilme ist.

Doch die Geschichte der Klimaforschung reicht wesentlich weiter zurück, obgleich es in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts kaum Gelder gab, die in die Klimaforschung investiert wurden. Es waren Pioniere die sich mit dieser Thematik auseinandersetzten. Arrhenius (1896) war der erste der publizierte, dass die Menschen durch ihr Leben auf der Erde zu einer Erhöhung der CO₂ Konzentration beitragen und so in bestehende Kreisläufe auf der Erde eingreifen und diese massiv verändern. Doch erst Mitte des letzten Jahrhunderts wurden wissenschaftliche Arbeiten dazu vermehrt gefördert, was darauf zurückzuführen war, dass das US Militär sich von diesen Forschungen Vorteile im kalten Krieg erhoffte (Heart, 1992). Dies führte zu einer gegenüber anderen Ländern verstärkten Forschungsarbeit in den vereinigten Staaten und macht die USA damit zu einem der wichtigsten Orte für die frühe Klimaforschung.

Speziell geophysische und meteorologische Untersuchungen waren von Interesse, da sich das Wissen um Wetterbedingungen im Kriegsfall schon oft als entscheidend erwiesen hat (Weart,

1997). Die durch die Erhöhung der CO₂ Konzentration in der Atmosphäre bedingte Temperaturerhöhung in der Arktis waren vor allem deswegen interessant, um die Veränderungen in der Eisschichtdicke verfolgen zu können und so neue Möglichkeiten für den Abschuss von Sprengköpfen aus U-Booten zu finden. Messungen der Transmissionswerte von Infraroter Strahlung in der Atmosphäre wurden primär eingeholt um den Einfluss der Strahlung auf wärmesuchende Raketensysteme besser bewerten zu können. Weiters kam es zur Forschung über die Mischungszonen im Ozean und im Speziellen zu Erkenntnissen über den Kohlenstoffaustausch in die Tiefsee um mögliche Risiken, die durch die Versenkung von radioaktivem Müll entstehen könnten, abschätzen zu können (Weart, 1997). Neues Wissen um die CO₂ Konzentration in der Atmosphäre und deren Zusammenhang mit der Klimaerwärmung war dadurch nur ein Nebenprodukt der Forschung. Zum Ende der 60er Jahre des 20. Jahrhunderts kamen die ersten ernsthaften Stimmen auf, die einen möglichen ungewollten Klimawechsel in absehbarer Zeit vorhersagten. Roger Revelle machte den US Kongress 1957 auf diese drohende Gefahr aufmerksam. Nach einer kurzfristigen Erhöhung der Gelder fokussierte sich die Forschung in den folgenden Jahren jedoch eher auf akute Umweltprobleme wie die Smogbelastung in Großstädten, anstatt globale Phänomene zu untersuchen (Hart, 1992). Ein prognostizierter Klimawandel wurde jedoch des Öfteren von der Atomenergielobby dazu missbraucht die Atomenergie im Gegensatz zu fossilen Brennstoffen stärker in den Vordergrund zu drängen. Gegen Ende der 1970er Jahre machte in den USA eine Gruppe von Wissenschaftlern, gestützt durch technologischen Fortschritt in der computergenerierten Klimamodellanalytik, erneut auf das Problem des Klimawandels durch menschlichen CO₂ Eintrag in die Atmosphäre aufmerksam (Handel, 1992). In Folge dessen wurde auch über die Verwendung erneuerbarer Energieresourcen diskutiert, um den CO₂ Ausstoß zu vermindern, jedoch waren hier im Grund wieder andere Probleme wie die große Ölkrise der eigentliche treibende Faktor, weil ein Ersatz für die dadurch stark verteuerten fossilen Brennstoffe gesucht wurde. (Weart, 1997).

In den 1970er Jahren bekam die kleine Gruppe von Wissenschaftlern um Roger Revelle die sich noch der Untersuchung des Klimawandels verschrieben hatten, Unterstützung durch Albert Gore jr. Er war durch eine Harvardvorlesung von Revelle so von dem Thema berührt und inspiriert, dass er ihn während seiner ganzen politischen Laufbahn im Aufzeigen der Gefahr des Klimawandels unterstützte (Gore, 1992). Mit Hilfe dieser zusätzlichen Unterstützung in der Politik konnte der damalige Präsident Ronald Reagan dazu bewogen werden das sogenannte „Intergovernmental Panel on Climate Change“ 1988 ins Leben zu rufen was eine internationale Zusammenarbeit in der Erforschung und dem Kampf gegen den Klimawandel bedeutete (Weart, 1997).

Doch erst 10 Jahre später bei der Klima Konferenz in Kyoto schien ein weiterer Durchbruch möglich zu sein, da bis dorthin konservative Kräfte, angeführt von der so genannten Fossilien-Brennstofflobby, alle Versuche Gesetze zur Verringerung der CO₂ Emissionen zu beschließen, verhinderten (Oreskes, 2005). Die Ratifizierung des Kyoto-Protokolls durch die USA unter Präsident Bush konnte von dieser Gruppe ebenfalls verhindert werden (McCright, 2003). Bis heute werden die Versuche sich zum Klimaschutz zu bekennen von verschiedenen Interessensgruppen in den USA und auch anderswo sabotiert, sodass von Seiten der Politik in den USA noch immer kein verpflichtendes Bekenntnis zum Klimaschutz vorliegt.

Ganz im Gegensatz dazu besteht auf Seiten der Wissenschaft kein Zweifel daran, dass das Klima sich stark verändert und es wird versucht den komplexen Vorgängen auf den Grund zu gehen. Einer der komplexen Vorgänge bzw. Kreisläufe, der mit dem Klimawandel wahrscheinlich stark verknüpft ist, ist der globale Kohlenstoff-Haushalt, der schon lange beforscht wird, aber bis dato noch nicht vollständig verstanden ist.

Der globale Kohlenstoff Haushalt

Der globale Kohlenstoffkreislauf beschreibt den Weg des auf unserem Planeten vorhandenen Kohlenstoffs durch die einzelnen Kompartimente des globalen Ökosystems, wobei einzelne Phasen mehr oder weniger lang sein können und der Kohlenstoff dadurch unterschiedlich lange in den jeweiligen Kompartimenten verweilt.

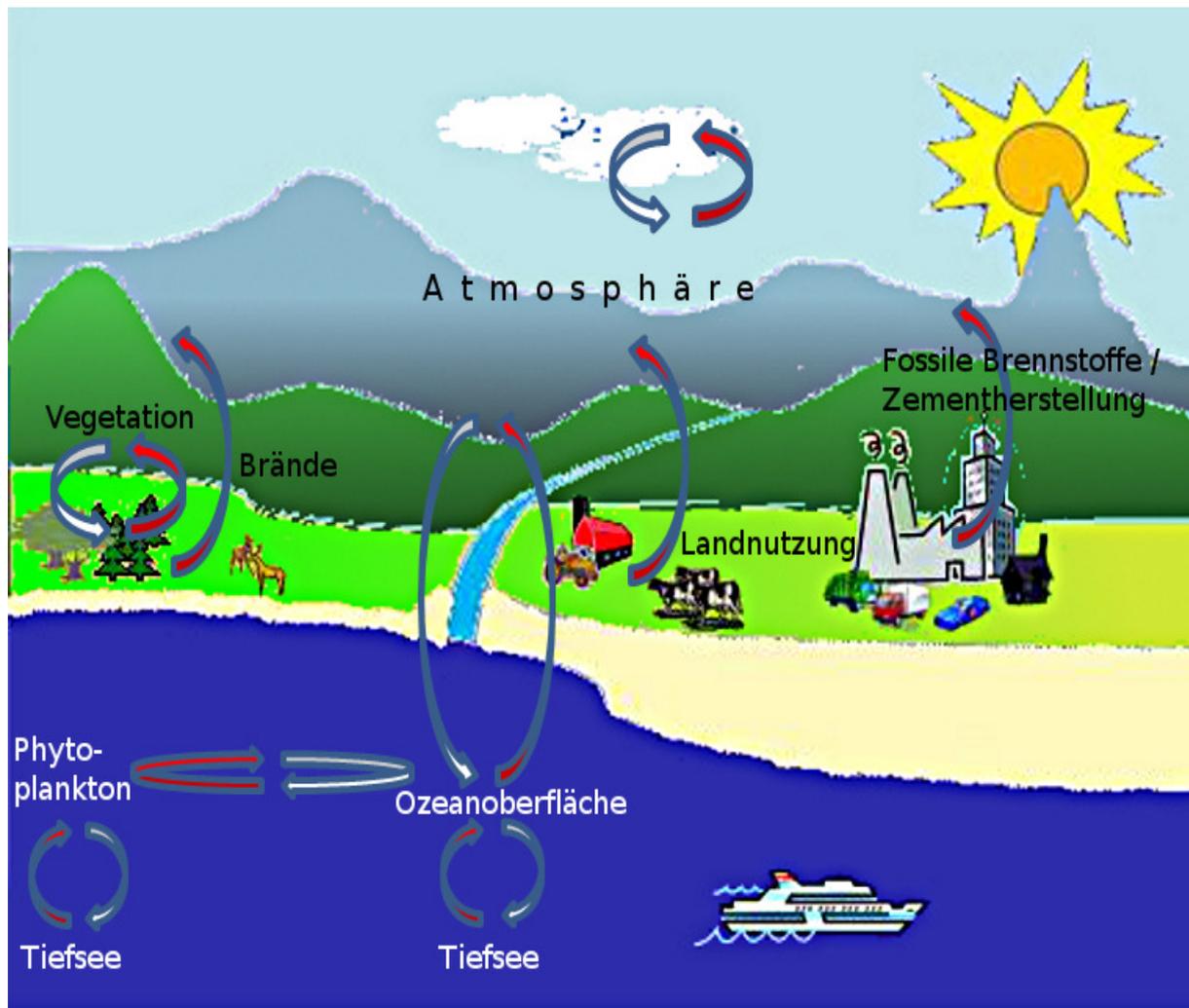


Abbildung 1 – Der Kohlenstoffkreislauf Rote Pfeile bedeuten einen Eintrag von CO₂, weiße Pfeile ein Aufnehmen und Fixieren von CO₂ (gezeichnet nach verschiedenen Autoren)

Die Atmosphäre beinhaltet hauptsächlich Kohlenstoff in Form von CO₂, wobei die aktuelle Konzentration um 0,371 Volumspromille der Luft beträgt (Fung, 2005). Die Atmosphäre ist jedoch kein abgeschlossenes System und steht mit anderen CO₂ Pools der Welt im ständigem

Austausch. Die Verweilzeit des Kohlenstoffs in der Atmosphäre im Vergleich mit den anderen Pools ist relativ kurz.

Der CO₂ Austausch zwischen Atmosphäre und Lebewesen ist einer der bekanntesten Teile des gesamten Kohlenstoffkreislaufs. Auf der einen Seite nehmen autotrophe Organismen dabei CO₂ aus der Atmosphäre und bauen daraus organische Materie auf, entziehen damit also der Atmosphäre Kohlendioxid und binden es für längere Zeit. Die heterotrophen Lebewesen fixieren so einen Teil des gesamten Kohlenstoffs. Auf der anderen Seite kommt es nach dem Absterben von Organismen zur Veratmung organischer Materie was wiederum zur Folge hat, dass CO₂ in die Atmosphäre gelangt. Die Biosphäre dient in diesem Sinn so zu sagen als Kohlenstoff Senke für atmosphärisches CO₂, da sie CO₂ zumindest für eine gewisse Zeit aus dem Kreislauf entzieht.

Die Problematik unserer Zeit ergibt sich daraus, dass der Mensch durch sein Eingreifen seit Beginn der industriellen Revolution mehr Kohlenstoff in Form von CO₂ in die Atmosphäre einträgt, als durch andere Prozesse wieder entfernt werden (Zhao, 2006). Zwar muss an dieser Stelle auch erwähnt werden, dass Methan ein weitaus stärkeres Treibhausgas darstellt, jedoch kann dieses auf Grund der im Vergleich zum CO₂ geringen jährlichen Ausstoßes im Bezug auf den Kohlenstoffkreislauf und die Auswirkungen auf den Klimawandel vernachlässigt werden (Royal Society, 2009).

Die immense Konzentrationssteigerung des CO₂ in der Atmosphäre hat Auswirkungen auf alle am Kohlenstoffkreislauf beteiligten Bereiche der Welt. Primär kommt es auf der Erdoberfläche zu einem Anstieg der Temperatur da CO₂ im infraroten Spektralbereich elektromagnetischer Wellen absorbiert und so von der Erdoberfläche abstrahlende Wärmestrahlung absorbiert bzw. reflektiert.

Jedoch kommt es zu noch weit gravierenderen Auswirkungen, die auf den ersten Blick nicht sofort auszumachen sind. Beispielweise entwickeln sich die borealen Permafrostgebiete durch einen Temperaturanstieg von CO₂ Senken zu CO₂ Quellen. Der Grund dafür liegt darin, dass es durch ein länger andauerndes Auftauen des Bodens zu vermehrtem mikrobiellen Abbau des im Boden gelagerten organischen Kohlenstoffs kommt. Die ebenfalls verlängerte Vegetationsperiode im Sommer kann jedoch die vermehrte CO₂ Abgabe nicht kompensieren. (Shuur, 2009).

Die vermehrte CO₂ Abgabe in die Atmosphäre und deren Folgen führen zu einer wechselseitigen positiven Beeinflussung, die wiederum eine starke Erhöhung des Treibhauseffektes mit sich führt. Zwischen 1980 und 1989 wurden zum Beispiel jährlich geschätzte 5,5 Gt Kohlenstoff aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe und 1,6 Gt aus der vermehrten Nutzung von Land in die Atmosphäre eingetragen, wogegen nur etwa 3,3 Gt durch natürliche Senken wieder abgezogen wurden. Bis 2009 stieg der anthropogene Kohlenstoffeintrag gar auf insgesamt ca. 10 Gt pro Jahr (Watson, 2009). Die wichtigsten natürlichen CO₂ Senken sind: die Ozeane mit ca. 1,5Gt und das Wachstum der Wälder der nördlichen Hemisphäre (0,5 Gt). Der Verbleib der restlichen 1,3 Gt ist ungewiss und gilt als die sogenannte „verlorene Kohlenstoffsenke“ (Keeling, 1997).

Mit der gesteigerten Leistungsfähigkeit von Computersystemen ist es heute möglich Klimamodelle zu berechnen, die einerseits zeigen können, wo diese verlorenen Kohlenstoffsenken liegen und andererseits mögliche zukünftige durch die Klimaerwärmung hervorgerufenen Effekte aufdecken könnten (Fung, 2005). Diese Modelle zeigen unter anderem, dass eine Erhöhung der CO₂ Konzentration in der Atmosphäre nur bedingt zu einem gesteigerten Landpflanzenwachstum führen würde (Fung, 2005).

Eine ebenfalls wesentliche Rolle in der Fixierung von CO₂ zur Primärproduktion spielt marines Phytoplankton das im Schnitt fast ebenso viel Masse organischen Materials pro m²

synthetisieren kann wie terrestrische Pflanzen (Larcher, 2001). Darüber hinaus befindet sich mit $6,4 \text{ mmol l}^{-1}$ ungefähr 50mal so viel anorganischer Kohlenstoff im Ozean als in der Atmosphäre.

Zwischen diesen beiden Kompartimenten kommt es durch die Grenzflächendiffusion zu einem wesentlichen Austausch von CO_2 , wobei das Gleichgewicht auf Grund des anthropogen induzierten Anstieges von CO_2 in der Atmosphäre auf Seiten des gelösten CO_2 im Wasser liegt. Obwohl es keine längerfristigen Aufzeichnungen über das gelöste CO_2 im Ozean gibt, wurde unter anderem von Wanninkhof (1999) versucht Gleichungen aufzustellen mit deren Hilfe man die CO_2 Aufnahme berechnen kann. So schätzte er die jährliche globale CO_2 Aufnahmekapazität der Ozeane auf 2 Gt. Für diesen Vorgang ist die sogenannte „Solubility Pump“ verantwortlich, die auf dem Prinzip der Dichteveränderung von Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen beruht. Die großen Meeresströmungen kühlen auf dem Weg zu kälteren polaren Regionen ab und sinken durch die steigende Dichte langsam in tiefere Regionen ab. Da sich die Löslichkeit von CO_2 verkehrt proportional zur Temperatur von Wasser verhält, nehmen absinkende Wassermassen CO_2 in tiefere Regionen des Meeres mit. Die Strömung fließt in relativ großen Tiefen in wärmere Regionen zurück, steigt dort durch die Erwärmung auf und gibt folglich an der Oberfläche wieder gelöstes CO_2 an die Atmosphäre ab.

Noch vor Beginn der industriellen Revolution befand sich dieser Austausch im Gleichgewicht, hat sich im Laufe der letzten 100 Jahre zu Gunsten der CO_2 Aufnahme in die Ozeane verschoben (Raven, 1999; Falkowski, 2000). Dadurch nimmt der insgesamt im Meer gelöste Kohlenstoff proportional mit dem Anstieg des Kohlenstoffs in der Atmosphäre zu. Dieser Trend wird auch durch Messergebnisse von Messstationen auf Hawaii und Bermudas belegt (Millero, 2007).

Der zweite große Kreislauf der im Meer stattfindet ist die biologische Pumpe. Sie wird angetrieben durch das Phytoplankton, das das im Meer gelöste CO_2 zu Biomasse umsetzen kann (Falkowski, 1997). Fäzes von höheren Tieren in der Nahrungskette und auch abgestorbenes organisches Material sinken durch die Schwerkraft Richtung Meeresgrund. Um für lange Zeit aus dem Kohlenstoffkreislauf herausgenommen zu werden muss der Kohlenstoff entweder als partikulärer Kohlenstoff unter die Thermokline und dann weiter bis zum Meeresgrund absinken oder in anderer Form zuerst zu CO_2 rückoxidiert werden bevor er unterhalb der Thermokline für unbestimmte Zeit lagert (Millero, 2007).

Reduktion atmosphärischen Kohlendioxids

Um den zur Zeit stattfindenden Klimawandel zu bremsen wird versucht Möglichkeiten zu finden, die den Konzentrationsanstieg von CO_2 in der Atmosphäre stoppen und die Gesamtkonzentration langfristig wieder auf das Niveau von vor dem Beginn der industriellen Revolution zu senken. Diese reichen von einfachen Maßnahmen die jeder selbst bei sich durchführen könnte, wie zum Beispiel das Weißen von Hausdächern (Lenton & Vaughan 2009) über aufwendigere Methoden die die Albedo der Erde verstärken sollen (Salter, 2008; Tuck, 2008; Caldera, 2008; Crutzen, 2006; Ridgwell, 2009) bis zu futuristischen Eingriffen die Weltraummissionen voraussetzen (Mautner, 1991). Dabei sollen beispielsweise Trillionen von, Scheiben mit 50cm im Durchmesser am Lagrange Punkt zwischen Sonne und Erde installiert werden und so eine Verminderung der Sonneneinstrahlung um 2% zu erreichen (McInnes 2002).

Doch nicht alle Ideen zur CO_2 Reduktion sind ähnlich utopisch. Es gibt viele Methoden, besonders zum CO_2 einfang und dessen Lagerung, die mit heutigen technischen Methoden umsetzbar wären (Royal Society, 2001; Steeneveldt, 2006; Maldal, 2004; Hepple, 2005; Kelemen, 2008; Zeman, 2008; Aines, 2008; Schuiling, 2006; Keith, 2009; Barry, 2004).

Viele davon sollen direkt oder indirekt die CO₂ Aufnahmefähigkeit der Ozeane steigern. Zu den die CO₂ Aufnahme im Meer ankurbelnden Methoden zählt unter anderem der Plan die Durchmischung von Ozeanzonen zu fördern. Dabei soll nährstoffreiches Wasser aus der Tiefsee in die photische Zone gepumpt werden um dort die Primärproduktion anzukurbeln und so die natürliche biologische Pumpe zu unterstützen (Royal Society, 2009). Des Weiteren wird darüber nachgedacht das Absinken der Wassermassen im Polarmeerbereich zu verstärken um die Effektivität der „Solubility Pump“ zu erhöhen (Lovelock, 2007). Allerdings ist das Verhältnis von Kosten zu Nutzen klar auf Seiten der Kosten und somit ist von diesen Maßnahmen vermutlich abzusehen.

Eine weitere Methode CO₂ aus der Atmosphäre zu entziehen ist die Düngung von Phytoplankton mit Eisen, da das Metall den limitierenden Faktor in der Primärproduktion darstellt. Der Plan ist über einen längeren Zeitraum bestimmte Gebiete der Ozeane mit Eisen zu düngen um so Phytoplankton zum erhöhten Wachstum zu bringen. Danach sinkt ein Teil der neu aufgebauten organischen Verbindungen in tiefere Regionen ab und soll dort nach Möglichkeit so lange wie möglich gespeichert werden, wobei ein Großteil des Kohlenstoffs von Bakterien auf dem Weg in die Tiefe zu CO₂ veratmet wird. Eine weitere Folge der Eisendüngung wäre, dass in gewissen Regionen Phytoplankton stimuliert wird, das Dimethylsulfat (DMS) produziert, und so eine natürliche Abgabe von Schwefel in die Atmosphäre stattfindet. Diese erhöhte Schwefelkonzentration in der Atmosphäre könnte zu einer erhöhten Albedo und so verbesserten Kühlung der Erde beitragen (Cullen, 2008).

Besonders so genannte „High Nutrient Low Chlorophyll“ (HNLC) Gebiete sollen bevorzugt zur Eisendüngung behandelt werden, da sie zwar einen hohen Grad an Nährstoffen bereitstellen, aber der Eisengehalt gleichzeitig relativ gering ist und so Eisendüngung am effektivsten wirken würde. Aber auch die so genannten „Low Nutrient Low Chlorophyll“ (LNLC) Gebiete sollen teilweise mit Eisen gedüngt werden, da dadurch die

Stickstofffixierung bei gleichzeitigem Phosphatabbau angekurbelt werden soll (de Baar, 2008).

Nichtsdestotrotz haben in den letzten Jahren immer mehr Forschungsgruppen Zweifel an der Effektivität einer solchen Geoengineeringmethode geäußert, die darauf begründet sind, dass die Vorteile dieser Methode, die noch weitgehend unbekanntes Nachteile möglicher Weise nicht aufwiegen könnten, ist doch eine maximale Sequestrierungsrate von 0,5 GtC pro Jahr zu erwarten (Strong, 2009; Cullen, 2008). Da es sich bei der Eisendüngung um eine Methode handelt, die langfristig und großflächig durchgeführt werden müsste, um eine Rolle im Kampf gegen den Treibhauseffekt spielen zu können, ist anzunehmen, dass sie dauerhafte Veränderungen im marinen Ökosystem verursachen wird. Deswegen ist auch eine genaue und gewissenhafte Untersuchung möglicher Folgen von größter Wichtigkeit, bevor man die Methode offiziell als Geoengineeringmethode freigibt und im großen Maßstab einsetzt. Besondere Bedenken gibt es dahingehend, dass es jetzt schon Bestrebungen der Wirtschaft gibt, Eisendüngung möglichst rasch durchzuführen um damit CO₂-Zertifikatshandel betreiben zu können. Davon ist besonders deswegen abzusehen, als noch nicht einmal geklärt ist wie viel Kohlenstoff bei der Eisendüngung überhaupt auf längere Zeit aus dem Kohlenstoffkreislauf abgezogen werden kann (Cao, 2009).

Die möglichen von Eisendüngung verursachten ökologischen Probleme sind mannigfaltig. Eine der beobachteten Wirkungen von einer Eisendüngung ist die Änderung der Populationsstruktur des marinen Phytoplanktons: vermehrtes Eisen führt zur Wachstumsförderung bestimmter Diatomeen (Kieselalgen), denen Eisen besonders im Wachstum fehlt. Zu dieser Gruppe gehören beispielsweise *Fragilariopsis kerguelensis*, *Chaetoceros diachaeta*, *Thalassiosira sp.*, *Corretron pennatum* und *Actinocyclus sp.* (de Baar, 2008) von denen besonders *Fragilariopsis kerguelensis* im „Southern Ocean Iron Enrichment Experiment“ im Laufe der Messungen alle anderen Organismen in Wachstum übertrumpfte.

Dagegen sind kleinere Organismen von einer Größe bis zu $8\mu\text{m}$ von einer Eisendüngung weniger begünstigt, da ihnen Eisen immer in ausreichender Menge zur Verfügung steht. Weiters steht zu befürchten, dass absinkende organische Partikel zu CO_2 rückoxidiert werden und so weiter zur Absenkung des pH Wertes im Meer führen, was schwerwiegende Konsequenzen für die dort lebenden Organismen haben könnte. Noch dazu bestehen berechnete Zweifel daran, dass der sequestrierte Kohlenstoff auch wirklich in ausreichendem Umfang wenig durchmischte Tiefen erreicht und so für die angestrebte längere Zeit aus dem Kohlenstoffkreislauf herausgenommen werden kann. Vielmehr könnte das zu früh rückoxidierte CO_2 schnell wieder aus dem Ozean in die Atmosphäre eintreten (Cullen, 2008).

Drittens kommt es durch das von Eisendüngung begünstigte Wachstum von Phytoplankton zu einem danach stattfindenden Transport von Nährstoffen in tiefer gelegene Regionen des Meeres und zwar in den Redfield Proportionen von $\text{C} : \text{N} : \text{P} = 106 : 16 : 1$ die typischer Weise für die Dekomposition organischer Materie im aquatischen Milieu gelten. Der dort plötzlich vorherrschende Nahrungsüberschuss führt seinerseits wieder zu einem geförderten Wachstum von Bakterien, die unter O_2 Verbrauch diese Nährstoffe veratmen und so dazu beitragen, dass die Region im schlimmsten Fall umkippt und plötzlich anoxische Bedingungen vorliegen. Dies führt dann zu einem Absterben aller Organismen die Sauerstoff zum Leben benötigen und darüber hinaus kommt es auch zur Bildung von noch viel schädlicheren Treibhausgasen wie Methan (Cullen, 2008).

Viertens könnte es zusätzliche Probleme dahingehend geben, dass das Wasser der von Nährstoffen weitgehend entzogenen Meeresregion durch Meereströmungen an anderer Stelle zu Tage tritt, dort aber dann diese Nährstoffe fehlen würden.

Fünftens ist mit verstärkter Fixierung von Stickstoff bei gleichzeitigem Abfall von O_2 Konzentration mit der erhöhten Bildung von NO_2 zu rechnen, was die Effektivität von Eisendüngungen weiter mindern würde.

Auch die Effektivität der Anwendung von Eisen zur Düngung des Meeres und somit die Tauglichkeit dieses Verfahrens zur Verminderung der CO₂ Konzentration in der Atmosphäre ist noch völlig offen. In einer Modelstudie (Cao, 2008), die ein Aufbrauchen des Phosphors als limitierenden Faktor für Eisendüngung heranzieht und so den maximalen Effekt von einer Eisendüngung der gesamten Meeresoberfläche berechnet, kommt zu dem Schluss, dass es im besten Fall dazu kommen kann, dass 0,5Gt Kohlenstoff pro Jahr sequestriert werden was nur etwa einem sechzehntel des momentanen anthropogenen jährlichen Ausstoßes von CO₂ entspricht. De Baar (2008) wiederum geht vom verfügbaren Stickstoff aus und kommt so auf eine Sequestrierungsrate von 1 Gt Kohlenstoff pro Jahr, was immerhin der doppelten Menge entspricht.

Außerdem gibt es auch bei der Effektivität der Menge von eingesetztem Eisen Verbesserungsbedarf, da laut DeBaar (2008) bis zu 75% des eingesetzten Eisens als Hydroxyd ausfällt und so erst gar nicht zur Anregung des Phytoplanktonwachstums beitragen kann. Untersuchungen von Gerringa (2008) haben ergeben, dass >99% des Eisens im Ozean organisch komplexiert vorliegt, so bei *Crozet Island* in Lösung bleibt und folglich dort Phytoplanktonwuchs auslöst. So können natürlich in Meerwasser gelöste organische Verbindungen Eisen komplexieren und bioverfügbar machen.

Eine weitere Unsicherheit bei der Methode der Eisendüngung ist die tatsächliche Dauer, die der Kohlenstoff gespeichert werden kann. (Buessler, 2004) rechnet damit, dass ungefähr 50% des durch den Phytoplanktonwachses absinkenden Materie in CO₂ veratmet werden noch bevor sie 250m tief gesunken sind. Zwischen 100m und 1000m werden weitere 90% umgewandelt und zwischen 1000m und 4000m gehen davon weitere 50% als anorganisches CO₂ in Lösung. Das bedeutet dass nur etwa 2,5% des ursprünglichen CO₂ wirklich in Tiefen vordringen können, von denen man mit Sicherheit sagen kann, dass sie eine Langzeitspeicherwirkung bieten (de Baar, 2008).

Im Gegensatz dazu zeigen neueste Ergebnisse von Untersuchungen natürlicher Eisendüngung im Meer und der dadurch entstandenen Eisensequestrierung, dass Eisen eine bis zu dreimal so hohe Kohlenstoffspeicherung in der Tiefsee bewirkt (Pollard, 2009). Pollard bestätigt somit die Eisen-Hypothese von Martin (1999), der Eisen im Meer als den limitierenden Faktor für das Pflanzenwachstum darstellt und einen Erklärungsansatz für die wechselnden klimatischen Bedingungen in der Vergangenheit liefert. Demnach gibt es zwischen der Biosphäre und den Ozeanen eine Wechselwirkung die eine natürliche Balance herstellt und zwar in so fern, als es in Zwischeneiszeiten durch die erhöhten Temperaturen zu einer Ausdehnung der ariden Gebiete kommt. Dies hat wiederum zur Folge, dass mehr Eisen äolisch in die Ozeane verfrachtet wird und es so zu einem gesteigerten Phytoplanktonwuchs kommt, bei dem folglich mehr CO₂ aus der Atmosphäre entzogen wird. Dadurch sinken die Temperaturen und es kommt zu mehr Niederschlag was zu Biomasseaufbau in den ariden Gebieten führt. CO₂ wird aus dem Meer zur Herstellung des Gleichgewichts wieder in die Atmosphäre abgegeben und der Kreislauf beginnt von neuem (Smetacek, 2008).

Zusammenfassend erkennt man, dass große Bereiche der Eisendüngung noch weitgehend unerforscht sind. Dies betrifft sowohl die Effizienz dieser Methode also auch mögliche Risiken für die Umwelt, die bei langjähriger und großflächiger Applikation auftreten könnten. Völlig zu Recht unterstreichen viele Publikationen diese Risiken (Cao, 2009; Cullen 2008; Strong 2009) mit der Begründung, dass eine Applikation zu diesem Zeitpunkt übereilt und mit höchstem Risiko verbunden wäre. Allzu oft hat es in der Vergangenheit Eingriffe des Menschen in natürliche Abläufe gegeben, wo zuerst gehandelt und dann erst über mögliche Konsequenzen nachgedacht wurde. Trotzdem ist der Umkehrschluss, dass man Eisendüngung nicht mehr in Erwägung ziehen sollte und auch jegliche Forschung Zeitverschwendung wäre, so wie dies Strong (2009) beschreibt, genauso wenig zulässig, da man auf Grund des nur rudimentären Wissens über die involvierten Abläufe auch nicht mit Bestimmtheit die Vorteile

dieser Methode bestimmen oder gar gänzlich negieren kann. Vielmehr wäre es sinnvoll weitere Forschungen anzustellen, in deren Zuge sich neue bisher unbekannte Aspekte der marinen Ökologie erschließen lassen könnten (Smetacek, 2008). Beispielsweise könnte so mehr über den Eisenkreislauf, also den Eintrag ins Meer, die Aufnahme des Eisens von Organismen und letztlich auch den weiteren Verbleib des Eisens, in Erfahrung gebracht werden.

Eisen: der limitierende Faktor der Primärproduktion in den Ozeanen

Eisen ist mit 28,8% das nach dem Massenanteil zweithäufigste Element der Erde, aber mit 5,6% nur das vierthäufigste Element in der Erdkruste (Riedl, 1994). Wenn nur die Metalle betrachtet werden kommt nur Aluminium in der Erdkruste häufiger vor. Die wichtigsten Erze sind Magnetit Fe_3O_4 , Roteisenstein Fe_2O_3 , Brauneisenstein $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, Spathereisenerz FeCO_3 und Pyrit FeS_2 . Chemisch reines Eisen kommt in drei Modifikationen vor. Erstens das α -Fe das kubisch raumzentriert ist und unter 906°C vorherrscht. Zwischen 906°C und 1401°C liegt eine kubisch-dichte Packung des γ -Fe vor. Darüber nimmt das Eisen die δ -Fe Modifikation an die es bis zum Schmelzpunkt von 1539°C behält. Die Oxidationsstufen reichen von -2 bis +6 wobei Fe(II) und Fe(III) bei weitem die wichtigsten sind.

Die Löslichkeit von Eisen im Wasser von $K_{s0} = 5 \cdot 10^{-38}$ (Riedl, 1994) kann generell durch das Löslichkeitsprodukt wie folgt wiedergegeben werden:

$$K_{s0} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 \quad (1)$$

Oder unter Berücksichtigung der Beziehung: $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ (2)

$$K_{s0}^* = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{H}^+]^3 \quad (3)$$

Durch Umschichten von (3) ist auch die pH Abhängigkeit der Löslichkeit zu erkennen

$$[\text{Fe}^{3+}] = K_{s0} \cdot [\text{H}^+]^{-3} \quad (4)$$

Der pH Wert hat sowohl Einfluss auf die Zusammensetzung der einzelnen Fe(III) Spezies als auch auf deren Konzentration. Die Gesamtkonzentration $[\text{Fe(III)}]_{\text{T}}$ ergibt sich also aus der Summe der einzelnen Konzentrationen.

$$[\text{Fe(III)}]_{\text{T}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe(OH)}_2^{+}] + [\text{Fe(OH)}_4^{-}] \quad (5)$$

Die Löslichkeit der einzelnen Spezies werden nach Sigg und Stumm (1996) in nachfolgender Grafik dargestellt

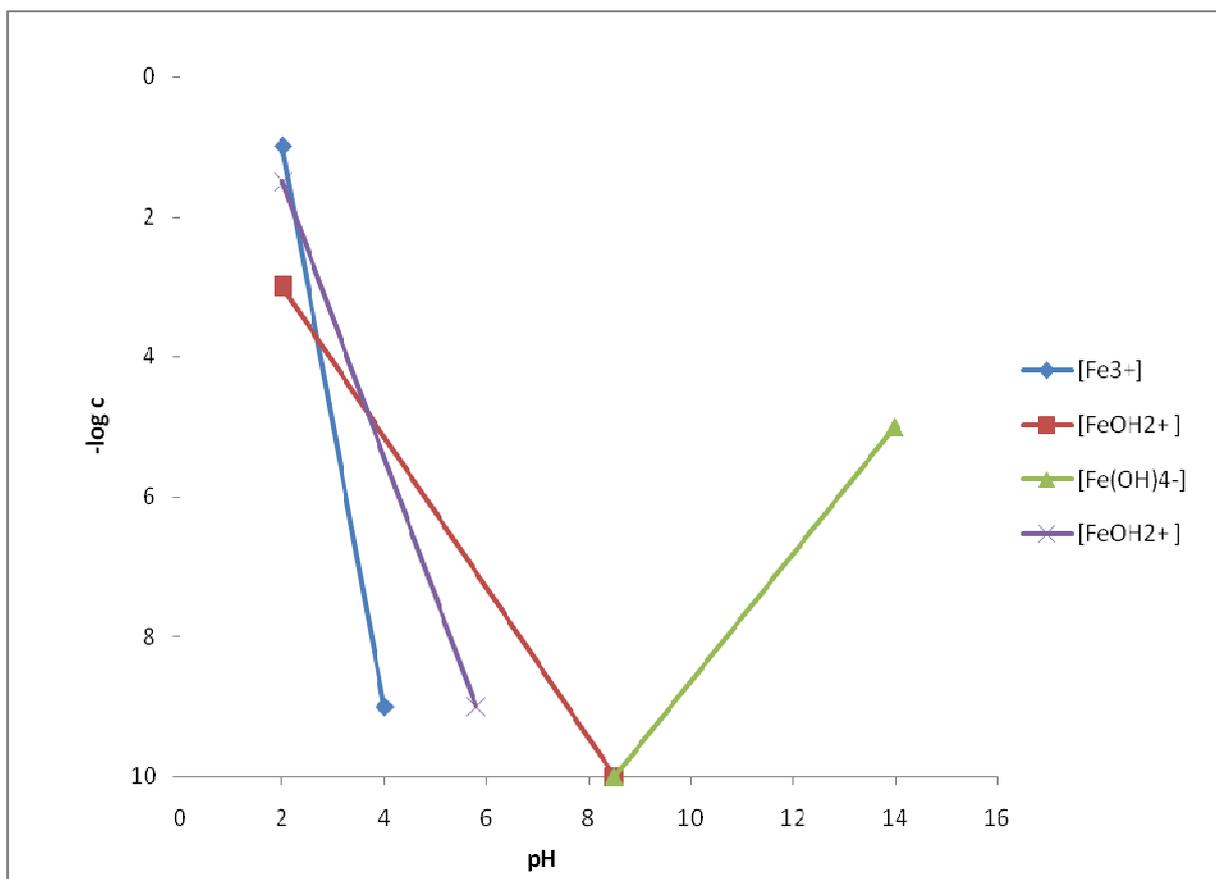


Abbildung 2: Gezeigt wird der -log der Konzentration von vier unterschiedlichen Eisenhydroxydspezies aufgetragen gegen den pH Wert in wässriger Lösung. Blau: $[\text{Fe}^{3+}]$ Violett: $[\text{FeOH}^{2+}]$ rot: $[\text{Fe(OH)}_2^{+}]$ grün: $[\text{Fe(OH)}_4^{-}]$. (verändert nach Sigg & Stumm, 1996)

In wässriger Lösung und in Abwesenheit anderer Komplexligenanden liegt Eisen als $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$ bzw. $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ vor. Dies ist nur bei sehr niedrigem (pH gegen 0) der Fall, da Metallionen als schwache Säure fungieren und so bei diesen Verhältnissen protoniert bleiben. Ab einem pH Wert von 3 kommt es zu einer schrittweisen Umwandlung der Aquokomplexe

in Hydroxidkomplexe und eine graduelle Kondensation von Komplexen zu größeren Kolloiden findet statt (Sigg und Stumm, 1996). Dies führt wiederum zu einem Ausfällen von amorphem Fe(III)-Oxid Hydrat, da Eisen(III)-Hydroxide eine extrem geringe Löslichkeit in Wasser aufweisen (Riedl, 1994). Allerdings haben Liu und Millero (2002) durch eine Untersuchung von Eisen in NaCl-Lösung bei unterschiedlichen pH Werten publiziert, dass das Eisen zwar bei niedrigeren pH Werten als amorphes Eisenhydroxyd Hydrat ausfällt, jedoch bei einem pH von 8 kristalline Form annimmt und bei weiterer pH Erhöhung wieder seine Form ändert und spärlich vorliegt.

Die insgesamt jedoch ausgesprochen geringe Löslichkeit ist der Grund dafür, dass Eisen trotz seiner relativen Häufigkeit in der Erdkruste, Organismen oft nur in unzureichendem Ausmaß zur Verfügung steht. Bei der geringen Löslichkeit von Eisen(III) in Wasser scheint es erstaunlich, dass Leben, welches auf dieses Metall angewiesen ist, überhaupt existieren kann. Die Messergebnisse über die maximale Konzentration von Eisen in Meerwasser unterscheiden sich teilweise beträchtlich. Während Kuma und Matsanuga (1995) von 10nM l^{-1} im Meerwasser sprechen, geben Hudson et al. (1992) an nur eine Konzentration $<1\text{nM}$ gefunden zu haben. Diese signifikanten Unterschiede könnten auf unterschiedliche Konzentrationen von organischen Eisenkomplexbildnern an unterschiedlichen Probenahmestellen im Meer zurückzuführen sein (Kuma et al., 1996; Liu und Millero, 2002; Wu, 1995; Kondo, 2007).

Auch darüber wie das Eisen überhaupt auf natürliche Weise ins Meer gelangt, hat es erst seit relativ kurzer Zeit neue Erkenntnisse gegeben. Sehr lange wurde angenommen, dass Eisen hauptsächlich nach der Erosion von Gesteinen durch äolische Verfrachtung ins Meer gelangt. (Duce, 1986; Raven et al., 1999). Auch neuere Untersuchungen schreiben dem Eiseneintrag durch den Wind große Bedeutung zu, wie eine Modellstudie von Cassar (2007) über den Eiseneintrag im Ozean der Antarktis zeigt.

Demgegenüber hat man lange Zeit angenommen, dass über den Landweg, bzw. den Zufluss von Flüssen aus dem Landesinneren eine Eisendüngung weitgehend ausgeschlossen werden kann. Die Gründe lassen sich leicht aus den Eigenschaften von Eisen in basischem, wässrigem Milieu ableiten. Daraus ergibt sich, dass praktisch das gesamte mit Süßwasser in die Mischungszone eingebrachte Eisen als Eisenhydroxid ausfallen sollte. Mitte der 90er Jahre wurde jedoch schon aufgezeigt, dass Eisen im Meer durch organische Liganden komplexiert werden kann und dass diese Komplexe gegen äußere Einflüsse relativ widerstandsfähig und langlebig sind. Diese Publikationen wiesen auch darauf hin, dass diese Komplexe im Meer in Lösung bleiben und so einen wichtigen Beitrag zur Bioverfügbarkeit des Spurenelements liefern (Gledhill, 1994; Kuma et al., 1996; Rose et al., 2003).

Im Meer wo ein pH Wert von ca. 8 vorherrscht liegt Eisen vor allem in der FeOH_2^+ , wobei diese bei Erhöhung des pH Werts in die $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ Form übergeht, während die Löslichkeit weiter absinkt (Byrne und Kester 1976). Dies wäre unter anderem auch eine Erklärung dafür, warum die Konzentration an Eisen in zunehmenden Tiefen des Meeres unterhalb der photischen Zone zunimmt, da dort ein leichtes Absinken des pH Wertes auf ca. 7,7 beobachtet werden kann (Kuma et al, 1996).

Dabei muss aber beachtet werden, dass die Löslichkeit neben der Temperatur und dem pH-Wert auch stark von der Natur der Liganden abhängt (Riedl, 1994). Kuma et al. (1996) versuchen mit ihrer Publikation zu belegen, dass im Meer gelöste organische Liganden die Löslichkeit des Eisens erhöhen. Dazu bestrahlten sie eine Meerwasserprobe mit UV Licht und verglichen den Eisenwert mit einer unbestrahlten Referenzprobe nach 3 bzw 5 Wochen. Die Ergebnisse zeigen klar, dass der durch die UV-Bestrahlung induzierte Abbau der gelösten organischen Verbindungen zu einer signifikanten Verminderung der Eisenkonzentration im Wasser führt. Besonders deutlich fiel der Konzentrationsrückgang in Proben aus, die in Küstennähe gezogen wurden, was darauf hindeutet, dass terrestrische organische

Verbindungen zumindest teilweise verantwortlich für das Komplexbilden, und das dadurch in Lösung Halten von Eisen, sind.

Rose et al. (2003) haben in ihrer Publikation versucht herauszufinden wie stark Eisen(II)- und Eisen(III)-komplexe mit organischen Liganden im Vergleich zueinander und zu anderen Komplexbildnern sind. Es wurde gezeigt, dass Organo-Eisenkomplexe aus küstennahen Gewässern nicht per se schwächer sind als jene aus küstenfernen Regionen, jedoch ist die Selektivität dieser weitaus höher als die jener. Diese werden oft auch eigens für die Aufnahme von Eisen von diversen Organismen hergestellt und als Siderophore bezeichnet. Die organischen Komplexbildner die in Küstennähe auftreten sind jedoch viel weniger selektiv, dafür aber kommen sie in weitaus höherer Konzentration vor. Sie sind auch relativ kurzlebig und komplexiertes Eisen geht nach einer Halbwertszeit der Komplexe von mehreren Stunden als Hydroxid in Lösung. Daraus schließen Rose et. al. (2003), dass im Gegensatz zum offenen Meer, die Eisenbioverfügbarkeit in küstennahen Gebieten durch das dynamische Komplexbilden und Dissoziieren von Organo-Eisenkomplexen gesteuert wird.

Um die Anzahl möglicher Komplexbildungspartner für Fe(II) bzw. Fe(III) etwas einschränken zu können, hilft es sich mit der Ligandenfeldtheorie etwas genauer auseinanderzusetzen. Fe(II) als auch Fe(III) kommen sowohl in der High-Spin- als auch in der Low-Spin Form vor. Gemäß der Ligandenfeldtheorie bevorzugt High-Spin Fe Komplexe mit Liganden die ein schwächeres Feld erzeugen, das auf die d-Orbitalelektronen einwirkt. So findet man eher Fe(III) als stärkere Lewis Säure komplexiert mit OH⁻, F⁻ oder Cl⁻, während Fe(II) als schwächere Lewis Säure bevorzugt mit CN⁻ oder CO Komplexe eingeht. Die Reihenfolge für häufige Liganden ist nach Riedl (1994) folgende, wobei die Low Spin Liganden links stehen und rechts die High Spin Liganden:



Huminstoffe als natürliche Komplexbildner für Eisen

In natürlichen Gewässern ist meist eine sehr hohe Anzahl von verschiedenen Liganden vorhanden, die miteinander in Konkurrenz stehen. Dabei kommen nicht nur typische anorganische Komplexbildner wie CO_3^{2-} SO_4^{2-} Cl^- F^- , sondern auch eine große Anzahl von organischen Verbindungen unterschiedlicher Herkunft vor (Sigg und Stumm 1996).

Diese entstehen einerseits durch direkt im aquatischen Milieu aufgebaute Biomasse welche später wieder degradierenden Prozessen ausgesetzt ist. Andererseits kommt es durch den Wind bzw. durch das Ausschwemmen von Böden zu einem Eintrag terrestrischen organischen Materials, welches ebenfalls im Wasser weiter abgebaut wird.

Dabei entstehen nach Hayes und Swift (1978) einerseits (I) amorphe, polymere, braun gefärbte Huminstoffe, die sich durch ihre Löslichkeitseigenschaften in drei Gruppen unterteilen lassen (Humine, Huminsäuren und Fulvinsäuren). Andererseits (II) kommen durch den Abbau organischen Materials Verbindungen in Lösung die bestimmten bekannten organischen Klassen entsprechen wie zum Beispiel Polysaccharide oder Polypeptide.

Die Löslichkeitseigenschaften der Huminstoffe lassen sich wie folgt beschreiben. Die Huminsäuren sind im basischen Milieu löslich, jedoch fallen sie bei einem $\text{pH} \approx 1$ aus. Fulvinsäuren sind sowohl im basischen als auch im sauren Milieu löslich. In dieser Fraktion befinden sich natürlich auch alle jene Komponenten von II die bei entsprechendem pH löslich bleiben. Diese können laut IHSS (International Humic Substance Society) durch ein unpolares XAD-8 (polymethylmethacrylat) Harz abgetrennt werden. Humine machen diejenige Fraktion organischen Materials aus, die bei jeglichem pH Wert in Wasser unlöslich sind (Hayes, 2007).

Stevenson (1994) schlug drei verschiedene Wege vor, durch die der Abbau von organischem Material hin zu Huminstoffen stattfinden könnte. Auf dem ersten Weg werden chemisch relativ stark gebundene Biopolymere wie etwa Lignin oder Tannine dahingehend modifiziert,

dass sie durch Oxidation teilweise hydrophil gemacht werden und so als Amphiphile zur Mizellenbildung fähig sind. Dies geschieht durch von bestimmten Mikroorganismen abgesonderte aktivierte Sauerstoffradikale, die durch ihre besonders starke Reaktivität sogar so beständiges Material wie Lignin spalten bzw. oxidieren können. Die modifizierten organischen Komponenten reagieren dann mit ebenfalls durch Mikroorganismen gebildeten Aminosäureverbindungen.

Der zweite Weg, den Stevenson vorschlägt ist ein kompletter Abbau der Bindungen die Einzelkomponenten organischer Verbindungen zusammenhalten und eine darauf folgende Synthese neuer Verbindungen durch zufällige Reaktionen untereinander.

Der dritte Weg ist eine Art Maillard-Reaktion von reduzierenden Zuckern, welche von Biota im Zuge von Abbauprozessen freigesetzt werden, mit Aminoverbindungen wie Peptiden die ebenfalls bei Abbaureaktionen entstehen.

Allen drei Wegen ist jedoch Eines gemeinsam, nämlich die Tatsache, dass durch den oxidativen Abbau entstandene Zwischenstufen von Huminstoffen eine Reaktivität aufweisen, die es ihnen ermöglicht mit beliebigen anderen Zwischenstufen zu reagieren (McCarthy, 2001). Aus dieser Abfolge zufälliger Ereignisse, kann deshalb auch kein linearer Reaktionsmechanismus abgeleitet werden (Ziechmann, 1996). Eine weitere Folge davon ist auch, dass keine generelle Strukturformel für Huminstoffe angegeben werden kann. Hätte man die Struktur eines Analyten herausgefunden, so würde schon das benachbarte Partikel möglicher Weise völlig anders aussehen. Versuche Huminstoffe in ihrer Gesamtheit zu definieren sind dadurch von vornherein zum Scheitern verurteilt, oder wie Ziechmann (1996) es ausdrückt, sind gleichsam der Versuch der Lösung eines Scheinproblems. Dies zeigt sich besonders in der Divergenz der im Laufe der Zeit publizierten Strukturmodelle die nicht darauf schließen lassen, dass sich die Forschung einer allgemeingültigen Strukturformel

nähert. Huminstoffe die die gleichen Eigenschaften aufweisen auf diese zu untersuchen und zu charakterisieren ist dagegen von wissenschaftlichem Nutzen.

Die Molekulargewichte dieser Verbindungen unterscheiden sich je nach den unterschiedlichen Bindungspartnern in den diversen Aufbauprozessen und den Orten an denen das neue organische Material geformt wird. So haben aquatische Huminsäuren nach Sigg und Stumm (1996) ein typisches Molekulargewicht von 2000 bis 5000 Dalton, Bodenuminstoffe jedoch bis zu 50000 Dalton. Fulvinsäuren liegen in der Regel zwischen 500 und 2000 Dalton. Durch den oxidativen Abbau aus denen Humin- bzw Fulvinsäuren entstehen werden zwangsläufig eine große Anzahl von Carboxyl- bzw Hydroxygruppen gebildet, die dann in Komplexbildungsreaktionen eingreifen können. Dadurch weisen Huminstoffe eine große Anzahl von Säure bzw. Komplexbildungskonstanten auf, die sich in unscharfen Äquivalenzpunkten bemerkbar machen. Humin- und Fulvinsäuren verhalten sich wie also eine Mischung unterschiedlicher schwacher Säuren (Sigg und Stumm 1996). Andere in Huminstoffen häufige funktionelle Gruppen sind unter anderem Enole, Chinone, Ether, Ester und Ketone (Abbt-Braun et al. 2003).

Zusätzlich zum Molekulargewicht der Huminstoffe gibt es auch große Unsicherheit betreffend deren Struktur. Die klassische Ansicht ist, dass es sich um Makromoleküle handelt deren Molekulargewicht in die hunderttausende Dalton gehen kann. Jedoch gibt es auch konträre Ansichten, die in Huminstoffen nur Pseudomakromoleküle sehen, die durch Aneinanderlagerung kleinerer Spezies in einer mizellenartigen Struktur zu Stande kommen (Clapp et al. 2005). Dies erscheint auf Grund der amphiphilen Eigenschaften der Huminstoffe durchaus plausibel. Laut dieser Theorie bleiben Huminstoffe in geringen Konzentrationen als eigenständige Moleküle in Lösung während sie sich bei ansteigenden Konzentrationen und dem Überschreiten der „Critical Micell Concentration“ (CMC) zu Mizellen zusammenlagern.

Dazu würden dann auch unpolarere Verbindungen in wässrigen Lösungen beitragen, die im Inneren der Mizellen aufgenommen werden könnten.

Eine der effektivsten Methoden um die Struktur, bzw. die Grundbausteine der Struktur von Huminstoffen aufzuklären ist die Anwendung von gesteuerten chemischen Abbauprozessen und die darauffolgende Analyse der Produkte (Hayes et al., 2007; Senesi, 2007). Nachteile dieser Methoden sind jedoch, dass durch die Abbaureaktionen je nach Vorgehensweise verschiedene Verbindungen gebildet werden können. So kommt es zu einem vermehrten Auftreten von polyzyklischen aromatischen Verbindungen bei einem oxidativen Abbau von Huminstoffen mittels Zinkstaub (Hayes und Swift, 1978), die bei anderen Methoden, wie z.B. der alkalischen Kupferoxid Oxidation nicht zu beobachten sind. Alle Oxidationsmethoden haben jedoch das Problem von künstlich erzeugten aromatischen Polycarbonsäuren (Hayes et al., 2007)

Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es diejenigen terrestrischen Huminstoffe genauer zu charakterisieren, die unter salinen Bedingungen, die natürlichem Meerwasser entsprechen, als Komplexbildner für Eisen in Frage kommen. Es ging darum in den eisenträgenden Fraktionen natürlicher Moorwasserproben nach neun bereits bekannten, im Meer nachgewiesenen Strukturbestandteilen von Huminstoffen zu suchen um festzustellen, welche von diesen möglicher Weise für die Eisenkomplexierung verantwortlich sein könnten.

Material und Methoden

Moorwasserproben

Zur Untersuchung von eisenkomplexierenden Huminstoffen wurden Proben von zwei Probenahmestellen von Professor Dr. Regina Krachler und Dr. Rudolf Krachler gezogen. Beide der Probenahmestellen befinden sich im Norden Schottlands und entwässern Hochlandmoore in diesem Gebiet. Die erste der beiden Stellen (Schottland I) liegt auf 66m N 58°24.668' W 3°52.405' am Forsinain Burn. Die zweite Probenahmestelle liegt auf 85m N58° 22.858' W 4°0.268' am Craggie Burn. Eine kurze Charakterisierung der Proben an Hand der wichtigsten physikalisch chemischen Parametern ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1 – Chemische Parameter der beiden schottischen Proben

| Proben stelle | T (°C) | Leitf. (μ S/cm) | pH | DOC (mg/L) | DN (mg/L) | Na ⁺ (mg/L) | K ⁺ (mg/L) | Ca ²⁺ (mg/L) | Mg ²⁺ (mg/L) | Fe ³⁺ [mg/L] | Si ⁴⁺ [mg/L] |
|------------------|-----------|-------------------------|-----|---------------|--------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| I | 8,8 | 95,2 | 6,7 | 11,0 | 0,255 | 13,14 | 0,54 | 2,32 | 2,18 | 0,318 | 1,284 |
| II | 10,7 | 131,1 | 6,1 | 15,0 | 0,317 | 16,56 | 0,59 | 3,63 | 2,72 | 0,717 | 2,281 |

Die Proben wurden jeweils direkt in mit Säure und Milliporewasser gereinigte 10l PE-Flaschen überführt und noch an Ort und Stelle 0,2 μ m mit Sartobran® 150 Filtern druckfiltriert. Alle Proben wurden dunkel und bei 4° gelagert, zur weiteren Verarbeitung aufgehoben.

Zur Analyse der Proben wurde in drei Schritten vorgegangen Zuerst wurden die Proben ausgesalzen, danach wurde eine Größenausschlußchromatographie (SEC) durchgeführt. Der letzte Schritt war eine mit Massenspektroskopie gekoppelte Gaschromatographieanalyse einzelner Fraktionen die aus der SEC gewonnen wurden.

Aussalzen

Die zum Aussalzen benötigten Mengen an Salzen wurden nach Kester et al. (1967) (vgl. Tabelle 2) eingewogen und 8 Litern 0,2 μ m filtrierter Probe in einer 10l-PE Flasche zugesetzt

wobei diese danach sieben Tage am Rüttler ausgesalzen wurde. Dabei war im 10l Gefäß genügend Luft vorhanden um eine dauerhafte Sauerstoffsättigung gewährleisten zu können.

Tabelle 2 - Zum Aussalzen der Proben benötigte Salze nach Kestner et al. (1967), die der natürlichen Zusammensetzung von Meerwasser entsprechen

| Salz | Einwaage (g L ⁻¹) Moorwasser |
|--------------------------------------|---|
| NaCl | 23,926 |
| MgCl ₂ ·6H ₂ O | 10,831 |
| CaCl ₂ ·2H ₂ O | 1,518 |
| Na ₂ SO ₄ | 4,008 |
| KCl | 0,667 |
| NaHCO ₃ | 0,196 |
| KBr | 0,098 |
| H ₃ BO ₃ | 0,026 |
| SrCl ₂ ·6H ₂ O | 0,0239 |
| NaF | 0,003 |

Um die optimale Aussalzdauer, also die Zeit, nach der nur noch die bei der angewendeten Salzkonzentration stabilen Verbindungen in Lösung bleiben, festzustellen wurde ein Nebenversuch durchgeführt. Dabei wurde einem Liter Moorwasserprobe, das aus dem Tannermoor bei Liebenau in Oberösterreich stammt, die vorgegebene Salzmenge nach Kester et al. (1967) zugesetzt. Dies war auf Grund der besseren Verfügbarkeit und Zugänglichkeit notwendig, da nicht ausreichend Wasser für Nebenversuche aus dem schottischen Moorgebiet nach Österreich gebracht werden konnte. Jedoch eignet sich das Wasser aus dem Tannermoor auf Grund von dessen hohem Huminstoffgehalt (Tabelle 3) bestens für die Untersuchungen

Tabelle 3 - Chemische Parameter der Tannermoor Probe

| T (°C) | Leitf. (µS/cm) | pH | DOC (mg/L) | DN (mg/L) | Na (mg/L) | K (mg/L) | Ca (mg/L) | Mg (mg/L) | Fe [mg/L] | Si [mg/L] |
|-----------|-------------------|-----|---------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 8,8 | 38 | 5,2 | 81,5 | 2,3 | 0,96 | 1,00 | 6,56 | 1,00 | 5,5 | 5,60 |

Nach jeweils 24 Stunden und über 14 Tage hinweg wurde sowohl der gelöste Kohlenstoff (DOC) als non purgeable organic carbon (NPOC) als auch das gelöste Eisen gemessen. Hierzu wurden 30ml Probe entnommen, durch ein 0,2 μ m Celluloseacetatfilter filtriert und dann jeweils 10ml mittels inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) auf den Eisengehalt und die übrigen 20ml auf den Gehalt an DOC untersucht.

Organischer Kohlenstoff wurde als NPOC (non purgeable organic carbon) mit einem TOC- V_{CPH} total organic carbon Analysesystem von Shimadzu gemessen. Alle Proben wurden mit HCl (p.a. von Fluka) angesäuert und auf $pH \approx 2$ gebracht und mit Trägergas 5 Minuten lang durchgespült, bevor die Probe für die Messung verbrannt wurde. Die Konzentrationen wurden mit Hilfe einer Standardkalibration bestimmt, welche mit einem Korrelationsfaktor von $>0,999$ mittels 5 Lösungen von Kaliumhydrogenphthalat in verschiedenen Konzentrationen aufgestellt wurde. Dabei wurde ein Messbereich von 1 mg l^{-1} bis 200 mg l^{-1} erreicht.

Die Eisenkonzentrationen wurden durch inductively coupled plasma–optical emission spectrometry (ICP-OES) untersucht (Optima 5300 DL von Perkin-Elmer). Die Eisenkonzentrationen wurden durch eine mit Hilfe von Standardlösungen von Fluka hergestellten Regressionsgerade, die aus fünf unterschiedlichen Standardkonzentrationen aufgestellt wurde, bestimmt.

Um mehr über den Beitrag der einzelnen Salze zum Gesamteffekt des Ausfällens von gelöstem Kohlenstoff zu erfahren wurden gleichzeitig auch jeweils eine Probe mit ausschließlich NaCl, eine mit einer Mischung aus $MgCl_2$ und $CaCl_2$ und eine mit einer Mischung aus NaCl, Na_2SO_4 , $MgCl_2$ und $CaCl_2$ in den jeweils im vorangegangenen Versuch verwendeten Konzentrationen angesetzt. Hier wurden ebenfalls in 24-Stunden-Abständen die Eisenkonzentration und der DOC gemessen.

Festphasenextraktion (SPE)

Der nächste Analysenschritt war die Festphasenextraktion, die mit Hilfe einer C18 SPE-Kartusche (C-18 Mega Bond Elute/ 40g Sorbent) der Firma Varian, wie von Louchouart et al. (2000) beschrieben, durchgeführt wurde. Dazu wurde zunächst die ausgesalzene Probe über ein 0,2µm Celluloseacetatfilter abfiltriert und mit konzentrierter HCl (Fluka) auf $\text{pH} \approx 2$ eingestellt.

Die SPE-Kartusche wurde mit 100mL Methanol und 50mL „Synergie UV“ *Millipore* Wasser equilibriert, wobei das Sorbensmaterial immer feucht gehalten wurde. Zum Aufbringen der Flüssigkeiten auf die SPE-Kartusche wurde eine Peristaltikpumpe (Masterflex Easy-Load II) und PE-Schläuche ebenfalls von der Firma Masterflex verwendet. Nach dem Equilibrieren wurde die Probe auf das Sorbens aufgebracht und mit einer Fließgeschwindigkeit von 50 mL min^{-1} durchgepumpt. Danach wurde die Kartusche mit einem Liter mit HCl Lösung ($\text{pH} \approx 2$) zur Entfernung von Rückständen bzw. Salzen gespült und danach im Kühlschrank bei 4° bis zur weiteren Verarbeitung gelagert.

Hierzu wurde die Kartusche zunächst auf Raumtemperatur equilibriert. Danach wurden die organischen Verbindungen mit 100ml Methanol von der Kartusche in einer Fraktion eluiert, auf dem Rotavapor (Büchi) bei 40° auf 5ml eingengt und mit 95ml *Millipore* Wasser aufgenommen.

Größenausschlußchromatographie (SEC)

Zur Durchführung der SEC wurde eine 1m Säule von GE Healthcare mit einem Durchmesser von 2,5cm verwendet, die an beiden Enden mit verstellbaren Adaptoren versehen war. Die Fließgeschwindigkeit von $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ wurde mit einer Pharmacia-2100 Kolbenpumpe realisiert, wobei beim Packen der Säule die doppelte Fließgeschwindigkeit verwendet wurde. Um die optimale Fließgeschwindigkeit zu ermitteln, wurden dazu drei Durchgänge mit jeweils $0,3/0,5/0,7 \text{ mL min}^{-1}$ durchgeführt. Zwischen Pumpe und Säule war das

Probenauftragsystem SA-5 von „GE Healthcare“ verbaut, welches auch als Luftbläschenfalle diente. Als Trennmedium kam *Sephadex-LH 20* zum Einsatz welches ebenfalls bei „GE Healthcare“ angekauft wurde.

Das Laufmittel war eine 5%_{Vol} Methanollösung in Wasser, wobei diese vor der Anwendung im Ultraschallbad entgast wurde. Auch verschiedene Laufmittelzusammensetzungen (3%_{Vol} / 5%_{Vol} / 7%_{Vol} MeOH Lösungen) wurden getestet.

Als Detektor diente ein „Perkin Elmer“ *Lambda 35* UV-Vis Spektrometer als Absorptionsdetektor der bei 242nm und mit einer 0,2mm Durchflusskuvette ebenfalls von Perkin Elmer eingesetzt wurde. Die Fraktionen wurden in 10ml PE Proberöhrchen aufgefangen und zur weiteren Verarbeitung im Eisschrank bei 4° gelagert. In nachfolgender Abbildung (Abbildung 3) kann man den schematischen Aufbau der Größenausschlusschromatographie entnehmen.

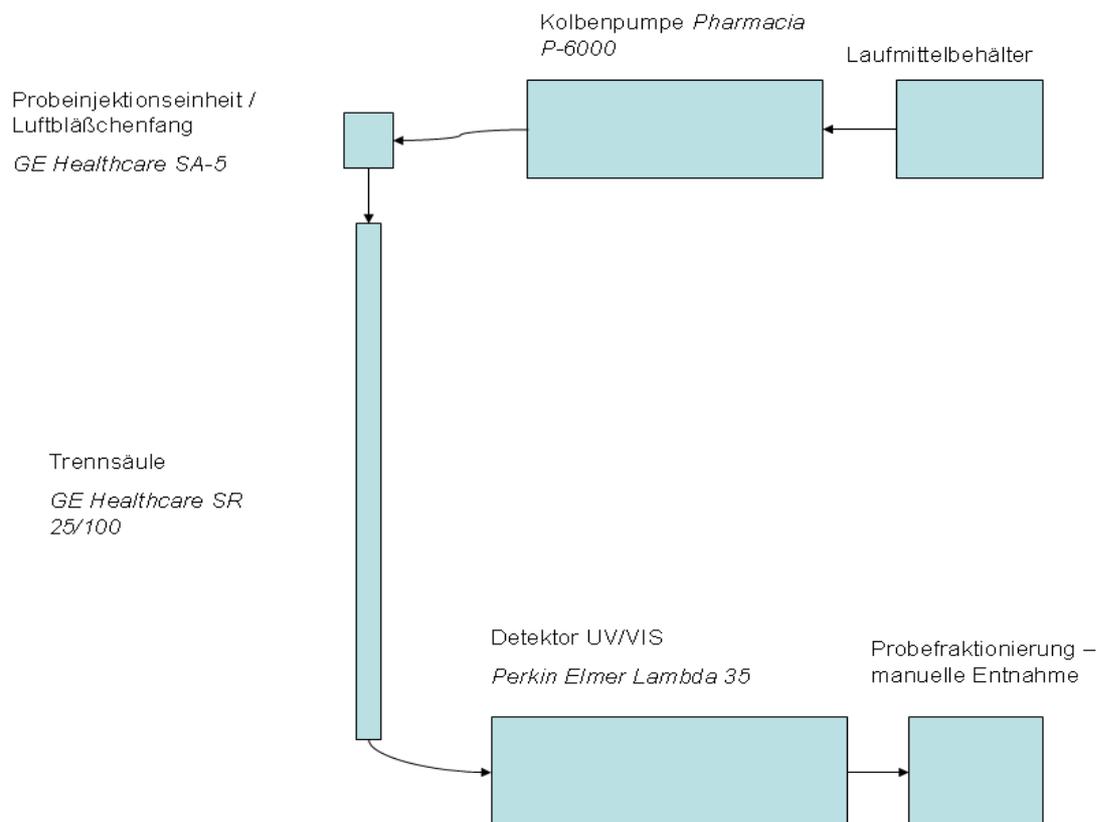
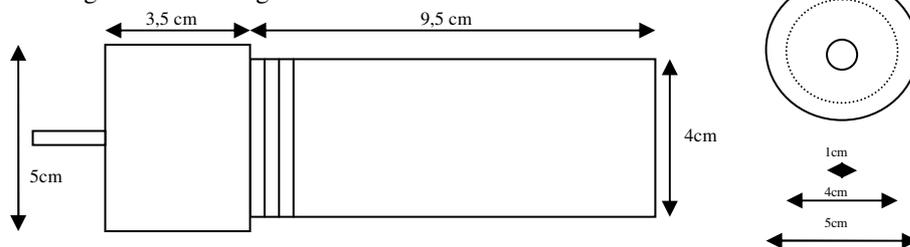


Abbildung 3 – Schematische Darstellung des SEC Versuchsaufbaus

Gaschromatographie-Massenspektroskopie(GC-MS)

Zur Probenvorbereitung für die GC-MS Analyse wurden die zu analysierenden Proben am Rotavapor bei 40° auf 2ml eingengt. Die nachfolgende Prozedur der Probenvorbereitung wurde nach Hedges und Ertel (1982) durchgeführt. So wurde die Probe unter Argonstrom in ein Teflongefäß (Länge: 6cm Durchmesser 1cm) eingebracht, wobei der Rundkolben noch mit einem Milliliter 8%NaOH nachgespült wurde und ebenfalls in das Teflongefäß transferiert wurde. Weiters wurden 1g CuO, welches zuvor mit CH₂Cl₂ extrahiert wurde um organische Verunreinigungen zu entfernen, und 50mg Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ zugegeben. Mit einem Milliliter 8% NaOH wurde CuO und Proberückstände, die an der Innenwand haften geblieben waren abgewaschen und das Teflongefäß wurde danach sofort verschlossen und in eine Stahlaufschlußbombe (Abbildung 4) gesteckt.

Abbildung 4 – Darstellung der Stahlbombe



Nach kurzem Schütteln der Aufschlußbombe wurde sie auf einem Rüttler mit Hilfe einer Heizmanschette drei Stunden lang auf 170° erhitzt. Nach den drei Stunden Reaktionszeit wurde die Bombe sofort unter laufendem Leitungswasser abgekühlt und der Inhalt weiterverarbeitet.

Dafür wurde der gesamte Inhalt mit einer Eppendorfpipette entnommen und drei Mal mit jeweils 5ml 8%NaOH nachgespült. Die 20ml Lösung mit dem CuO wurden in einem Zentrifugenröhrchen noch einmal gründlich geschüttelt und danach bei 4000rpm auf einer

Rotofix 32A der Firma Hettich 5 Minuten lang zentrifugiert. Der Überstand wurde in einer 100ml Schottflasche gesammelt und das CuO noch zwei Mal nach diesem Schema mit je 20ml 8%NaOH gewaschen. Die gesamte NaOH Lösung wurde mit konzentrierter HCl auf $\text{pH}\approx 1$ gebracht und danach mit drei mal 20ml Diethylether (Merck) extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden über einer Na_2SO_4 Säule getrocknet und auf dem Rotavapor auf 5ml eingengt. Mit weiteren 5ml Diethylether wurde der Rundkolben ausgespült und die gesamten 10ml unter einem Argonstrom abgedampft. Die vom Ether befreite Probe wurde mit 5ml Pyridin der Firma Fluka aufgenommen und zur weiteren Analyse bei 4° im Kühlschrank gelagert. Für die Analyse im GC-MS System wurden $200\mu\text{l}$ Probe und $200\mu\text{l}$ Bis-N,O-Trimethylsilyltrifluoroacetamid in ein GC Proberöhrchen eingebracht um die zu analysierenden Verbindungen in ihre trimethylsilylierte Form zu überführen, die die nötige Flüchtigkeit zur weiteren Analyse aufweisen.

Die Analyse wurde auf einem „Perkin Elmer“ *Clarus 500* Gaschromatographen und einem *Clarus 500* Massenspektrometer ebenfalls von „Perkin Elmer“ nach Louchouart et al. (2000) durchgeführt. Die Säule die zur Gaschromatographie verwendet wurde war 30m lang und 0,25mm im Durchmesser und als Trägergas fungierte He bei einer Fließgeschwindigkeit von $1,3\text{ml min}^{-1}$ mit einem 1/13 Split. Das Temperaturprogramm des GC Ofens begann bei 100°C , stieg bis auf 250°C auf einer Rampe mit 4°C min^{-1} an und wurde dort für 10 min gehalten (vgl. Hedges und Ertel 1982).

Das Massenspektrometer wurde im EI (70eV) Modus betrieben und jeweils 3 charakteristischen Massen der zu untersuchenden Analyten wurden gescannt. Nach einem 12-minütigen Solventdelay betrug die Scanzeit 35,5 Minuten. Im Besonderen wurden 9 Analyte untersucht, die aus der CuO-Oxidation nach (Hedges und Ertel 1982) hervorgegangen sind (in Klammer sind die zur Identifizierung herangezogenen Massen angegeben) : Vanillin (167/195/238), Ethylvanillin (167/195/238), Vanillinsäure (267/297/312), Acetovanillon

(193/208/223), Syringaaldehyd (224/239/254), Acetosyringon (238/253/268), Syringasäure (327/312/342), p-Coumarinsäure (219/293/308) und Ferulasäure (338/249/323). Die Strukturformeln der gesuchten Verbindungen sind in nachstehender Abbildung 5 dargestellt.

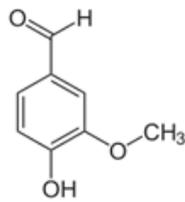
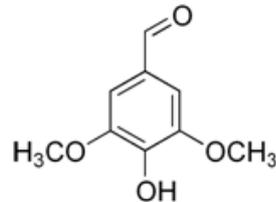
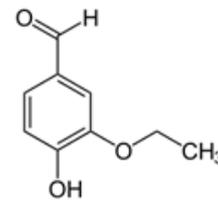
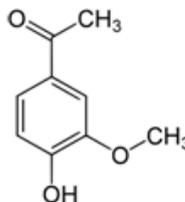
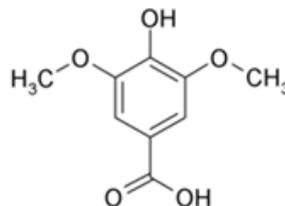
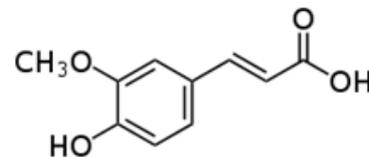
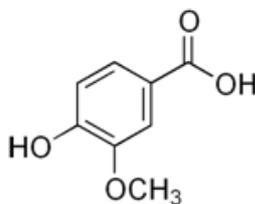
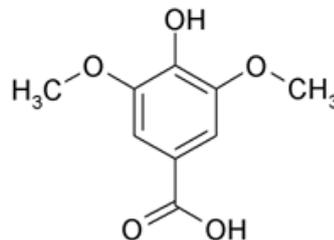
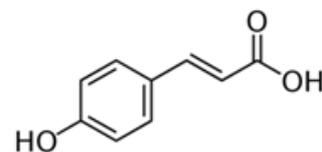
**Vanillin****Syringaaldehyd****Ethylvanillin****Acetovanillon****Acetosyringon****Ferulasäure****Vanillinsäure****Syringasäure****p-Coumarinsäure**

Abbildung 5: Strukturformeln der gesuchten Verbindungen

Die Identifikation der Verbindungen im Probenmisch erfolgte auf Grund vom Vergleich der Retentionszeiten und der charakteristischen Massen von zuvor gemessenen Standards. Dazu wurden neun Standardlösungen hergestellt die jeweils eine Konzentration von $0,2 \text{ g l}^{-1}$ aufwiesen. Dazu wurden jeweils $0,002 \text{ g}$ der jeweiligen Substanz (Acros) in 10 ml Pyridin gelöst. Jeweils $200 \mu\text{l}$ dieser neun Lösungen wurden in ein MS Probenröhrchen überführt und $200 \mu\text{l}$ Bis-N,O-Trimethylsilyltrifluoroacetamid wurden hinzugefügt. Das Lösungsmisch

wurde anschließend auf dem GC-MS unter Anwendung der auch für die Proben verwendeten Vorgangsweise analysiert.

Ergebnisse

Aussalzversuche

Die Ergebnisse der Aussalzversuche kamen durch tägliche Messung der Wasserproben über einen Zeitraum von 14 Tagen zu Stande. Die Eisenkonzentrationen nahmen bei allen Probenreihen in den ersten 24 Stunden am stärksten ab, wobei die totale Abnahme der Konzentration von Eisen bei der reinen NaCl Lösung am geringsten war. Bei den Lösungen mit $\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2$ und $\text{NaCl}/\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2$ nahm die Eisenkonzentration um 0,45 mg/l mehr ab als die [Fe] der reinen NaCl-Lösung die von den ursprünglichen 5,5mg/l auf 2,9 mg/l fiel. Signifikant stärker fiel die Eisenkonzentration in der Probenreihe, die alle Salze der künstlichen Meerwasserrezeptur enthielt. Bei dieser Probenreihe konnte man einen Abfall der Eisenkonzentration von 5,5 mg/l auf 1,2 mg/l also eine Abnahme von 4,3 mg/l beobachten.

Im weiteren Verlauf der Messungen blieben die Eisenwerte bei den NaCl, $\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2$ und $\text{NaCl}/\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2$ Messreihen weitgehend konstant. Bei der Messreihe mit der gesamten Bandbreite der Meersalze kam es im Lauf der zweiten 24h noch zu einer Abnahme von 0,2 mg/l auf 1,03 mg/l Eisen. Bis Tag 11 blieb die Konzentrationsänderung konstant niedrig und fiel auf 0,86 mg/l ab, um im Lauf der letzten 72h noch einmal um 0,15mg/l auf 0,7mg/l abzusinken. Diese gerade beschriebenen Vorgänge können in nachfolgender Grafik (Abbildung 6) abgelesen werden.

Auch die Konzentration gelösten Kohlenstoffs in der DOC Messreihe, mit Ausnahme der reinen NaCl Lösung, fiel im Lauf der ersten 24h am stärksten ab. Bei dieser kam es zu einer insgesamt geringen Abnahme von 5mg/l Kohlenstoff nach dem ersten Tag und weiteren 7 mg/l Kohlenstoff im Lauf der restlichen 13 Tage. Der größte Verlust an DOC trat jedoch

zwischen Tag 9 und Tag 10 auf was bei den übrigen Messreihen nicht zu beobachten war. Ähnlich den Fe-Messungen verhielten sich auch die $\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2$ und $\text{NaCl}/\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2$ Messreihen weitgehend übereinstimmend, mit der größten Abnahme von gelöstem Kohlenstoff in den ersten 24h von 82 mg/l auf 62 mg/l.

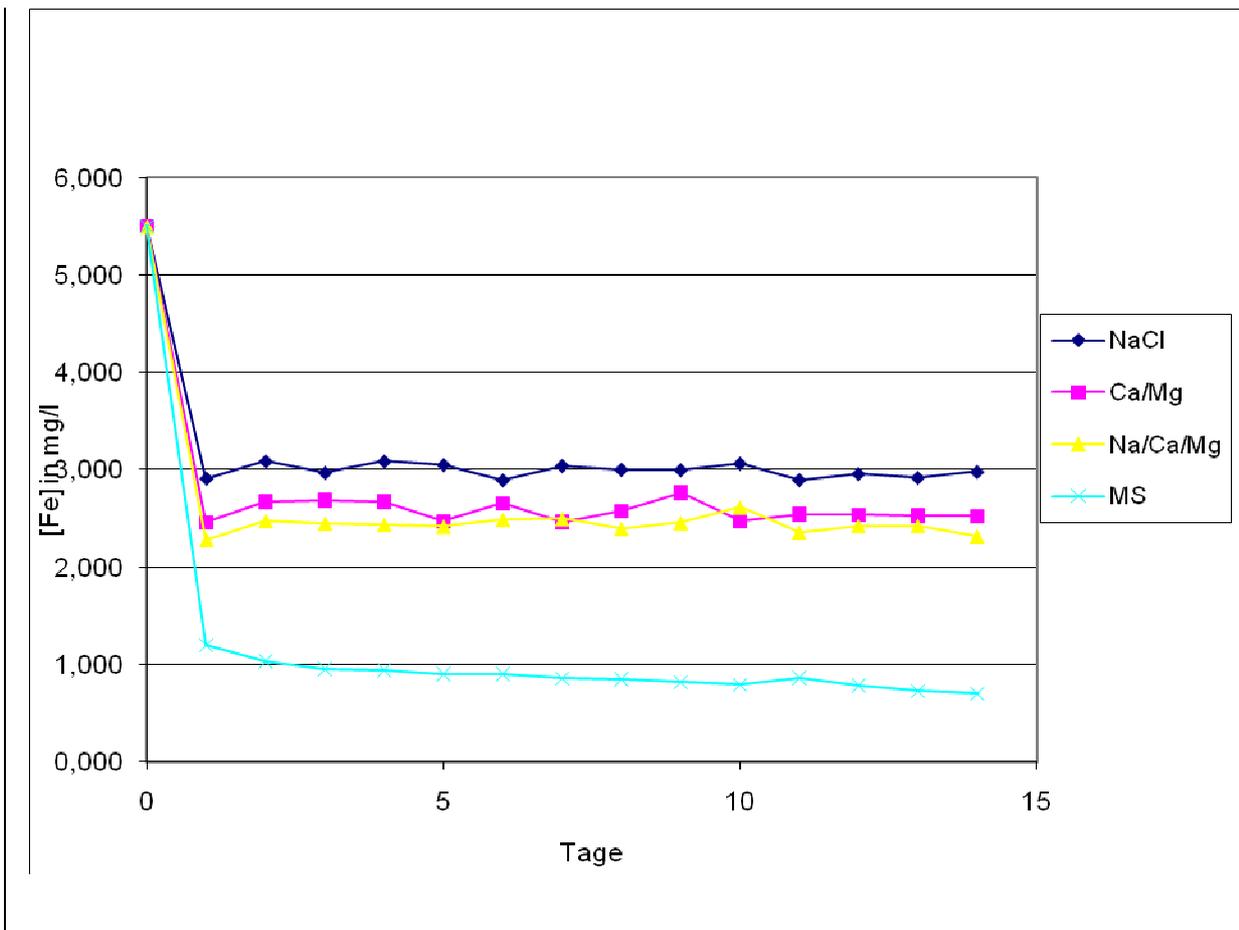


Abbildung 6 Eisenkonzentrations gegen die Messzeit

Blau: NaCl-Lösung, Rosa: $\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2$ -Lösung, Gelb: $\text{NaCl}/\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2$ -Lösung, Türkis: Salzmischungslöung nach Kester et al 1967. Die x-Achse zeigt die Messzeit in Tagen, die y-Achse die gemessene [Fe] in mg/l

Die stärkste Verringerung an DOC wurde bei der Messreihe die alle Salze der Meersalzrezeptur enthielt gemessen, was ebenfalls den Beobachtungen aus der Fe-Versuchsreihe entsprach. Der DOC Wert verringerte sich von einem Ausgangswert von 82 mg/l auf 56 mg/l nach den ersten 24h und 51 mg/l nach 48h und blieb dann konstant bis Tag

11 um dann wieder um 8 mg/l auf 43 mg/l zu sinken. Die nachfolgende Grafik (Abbildung 7) bietet wiederum einen Überblick über die oben genannten Ergebnisse.

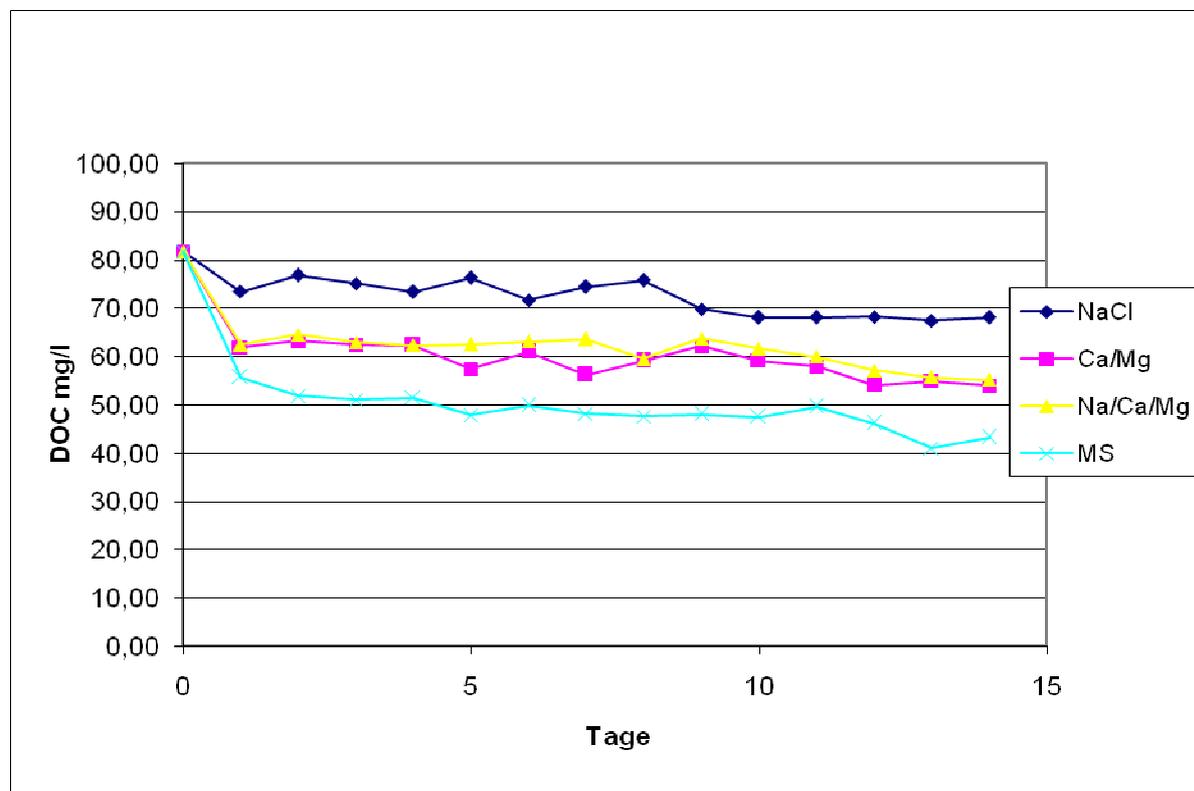


Abbildung 7 Dissolved Organic Carbon Abnahme gegen die Messzeit
 Blau: NaCl-Lösung, Rosa: MgCl₂/CaCl₂-Lösung, Gelb: NaCl/MgCl₂/CaCl₂-Lösung, Türkis: Salzlösung nach Kester et al 1967. Die x-Achse zeigt die Messzeit in Tagen, die y-Achse den gemessenen DOC in mg/l

SEC – Größenausschlußchromatographie

Beide Wasserproben aus Schottland wurden auch einer Größenausschlußchromatographie unterzogen, wobei die Auftrennung relativ ähnliche Ergebnisse lieferten. Doch um die Parameter für die SEC festlegen zu können wurden verschiedene Wasser/Methanol Mischungen als Laufmittel getestet und auch die Auswirkungen unterschiedlicher Fließgeschwindigkeiten auf die Trennleistung wurden untersucht. Diese Tests wurden mit huminstoffreichem Wasser aus dem Tannermoor (Oberösterreich) durchgeführt.

Zwischen der getesteten 7% (Abbildung 9) und 5% (Abbildung 8) Methanol/Wasser Lösung ergaben sich kleine aber signifikante Unterschiede was die Trennleistung der Säule betraf. Beim 5% Gemisch konnte eine höhere Auflösung speziell des zweiten Peaks erreicht werden,

wobei auch beim ersten Hauptpeak die Schulter des zweiten Teilpeaks etwas schärfer abgetrennt werden konnte.

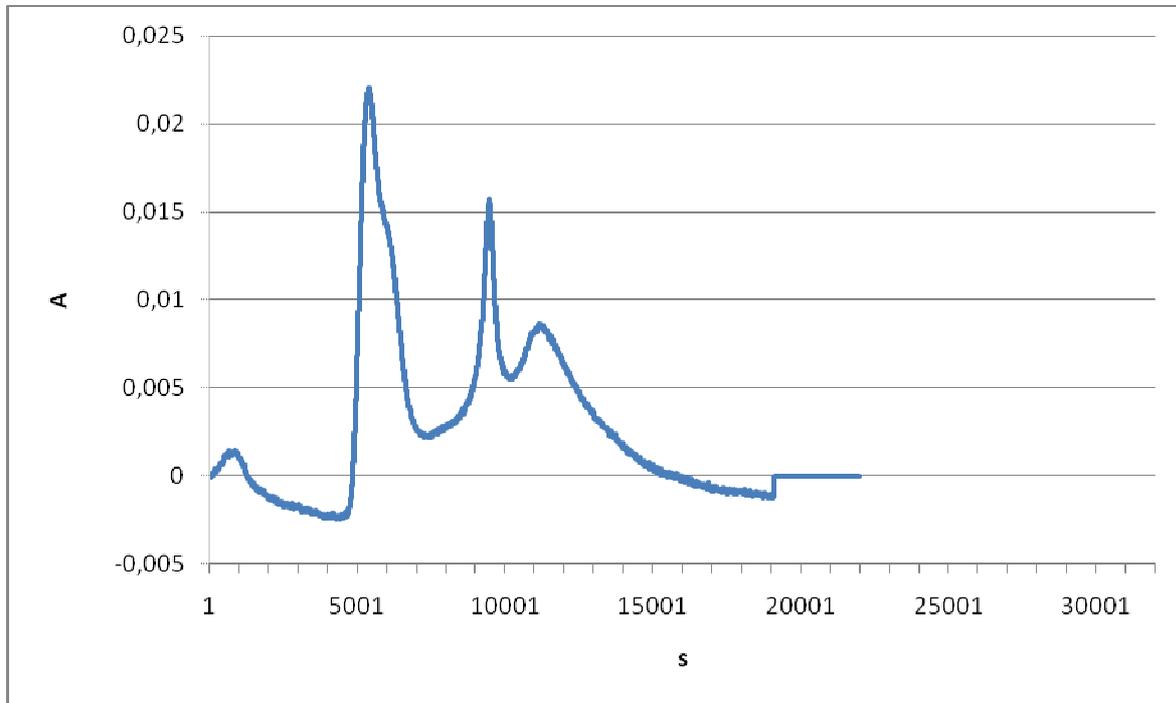


Abbildung 8 – Trennung einer Testprobe mit einer 5% Methanol/Wasser Lösung. Die Absorption (A) wird gegen die Elutionszeit (s) aufgetragen gezeigt.

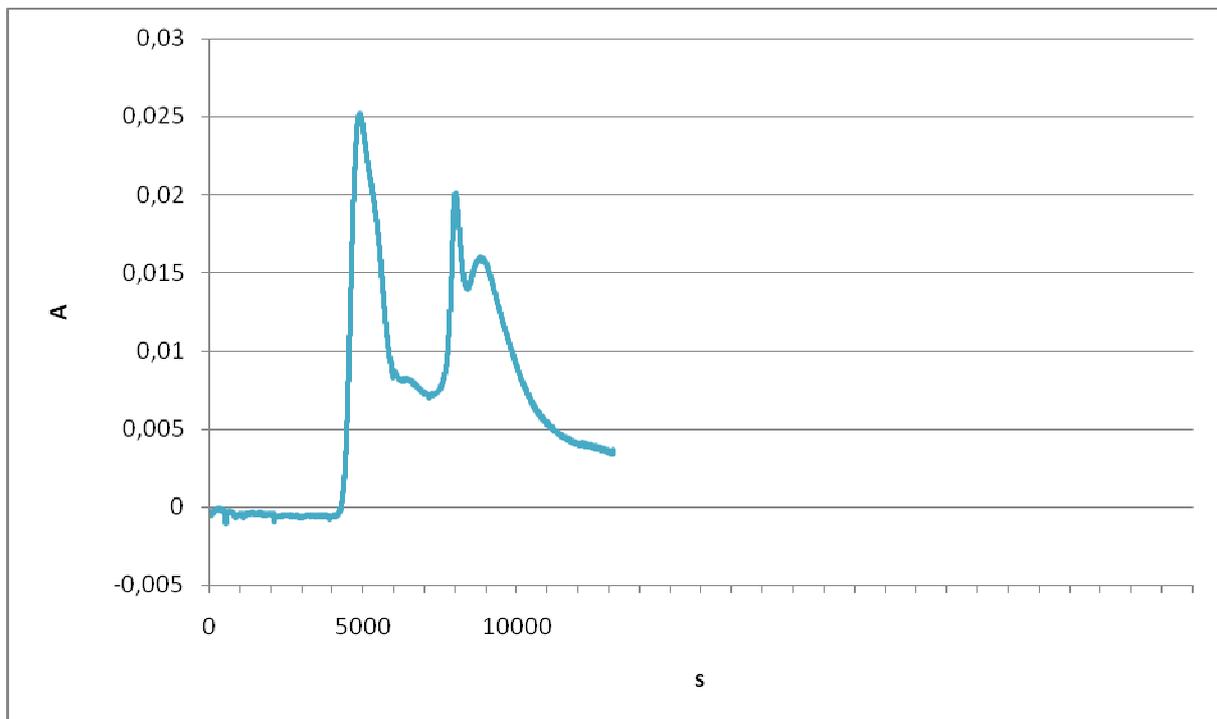


Abbildung 9 - Trennung einer Testprobe mit einer 7% Methanol/Wasser Lösung. Die Absorption (A) wird gegen die Elutionszeit (s) aufgetragen gezeigt.

Kaum Unterschiede gab es bei der Trenndauer. Die Probe eluierte bei der 7% MeOH Lösung 200 Sekunden später. So brachte die 5% Lösung zwei Vorteile nämlich die der besseren Trennung bei einer gleichzeitig geringeren Trennzeit. Nachdem nachfolgende Tests mit niedrigerem Gehalt an Methanol in Wasser keine Verbesserungen in der Trennung brachten wurden die Versuche mit einer 5% Lösung durchgeführt.

Zur genaueren Bestimmung der optimalen Fließgeschwindigkeit wurde eine Testlösung mit 0,3, 0,5 bzw. 1,5 ml min⁻¹ aufgetrennt. Bei letzterer (Abbildung 10) betrug die Trennzeit 10200 Sekunden also etwa 3 Stunden, jedoch war die Auftrennung mangelhaft. Es waren vier Peakspitzen auszumachen, die jedoch stark überlagern.

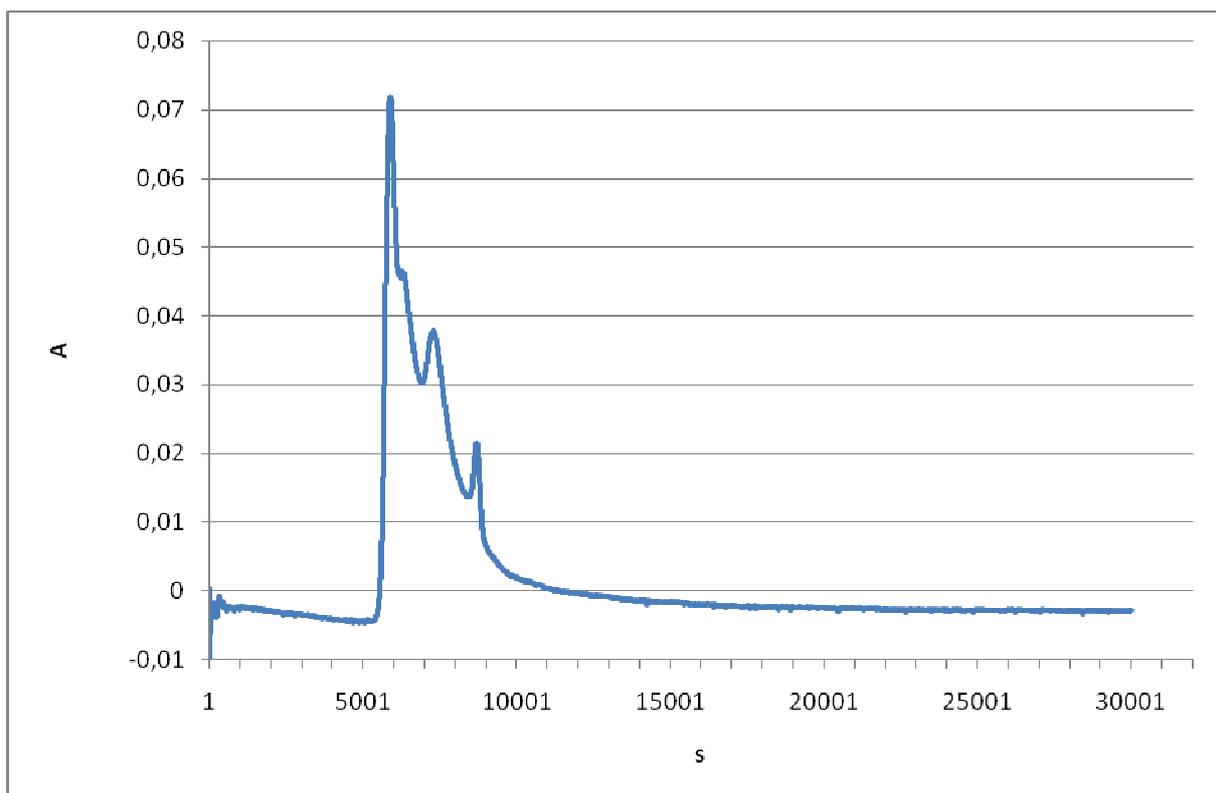


Abbildung 10 – Trennung einer Huminstoffprobe bei einer Fließgeschwindigkeit von 1,5 ml min⁻¹. Die Absorption (A) wird gegen die Elutionszeit (s) aufgetragen gezeigt.

Bei einer Fließgeschwindigkeit von 0,3 ml min⁻¹ war die Auflösung wesentlich besser und es konnte eine Auftrennung in zwei Hauptpeaks erreicht werden. Trotzdem ist beim zweiten

Hauptpeak die Schulter des zweiten Teilpeaks kaum erkennbar (Abbildung 11). Auch der zweite Teilpeak des ersten Hauptpeaks konnte nicht optimal aufgetrennt werden

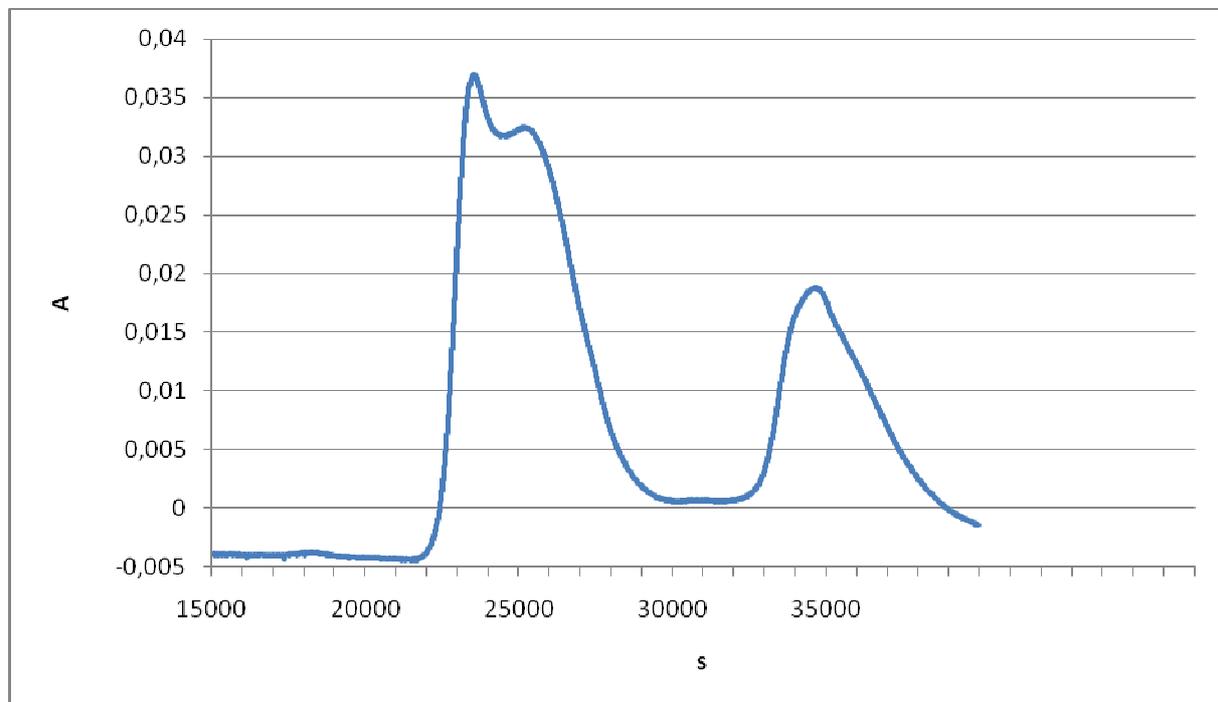


Abbildung 11 - Trennung einer Huminstoffprobe bei einer Fließgeschwindigkeit von $0,3 \text{ ml min}^{-1}$. Die Absorption (A) wird gegen die Elutionszeit (s) aufgetragen gezeigt.

Dies konnte allerdings mit einer Erhöhung der Fließgeschwindigkeit auf $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ erreicht werden. Besonders das Verstärkte Herausmodellieren des zweiten Teilpeaks des zweiten Hauptpeaks ist deutlich erkennbar. Aber auch beim erste Hauptpeak konnte eine verbesserte Trennung erreicht werden (Abbildung 12).

Bei der ersten Probe (Schottland I) waren im Wesentlichen zwei Hauptpeaks zu beobachten (Abbildung 13). Der erste von diesen bestand wiederum aus zwei Peaks, wobei der zweite eine um 0,005 größere Absorption aufwies. Der erste Teilpeak trat von 18900s bis 21150s auf, der zweite Teilpeak von 21150s bis 24500s. Der Zweite Hauptpeak bestand ebenfalls aus zwei weiteren Peaks, wobei im Rücken des zweiten Peaks Ansätze eines weitem Peaks zu erkennen sind, der bei besserer Trennleistung vermutlich aufzutrennen wäre. Der erste Teilpeak des zweiten Hauptpeaks war zwischen 245000s und 29500s beobachtbar und der zweite Teilpeak war zwischen 29500s und 38250s zu sehen.

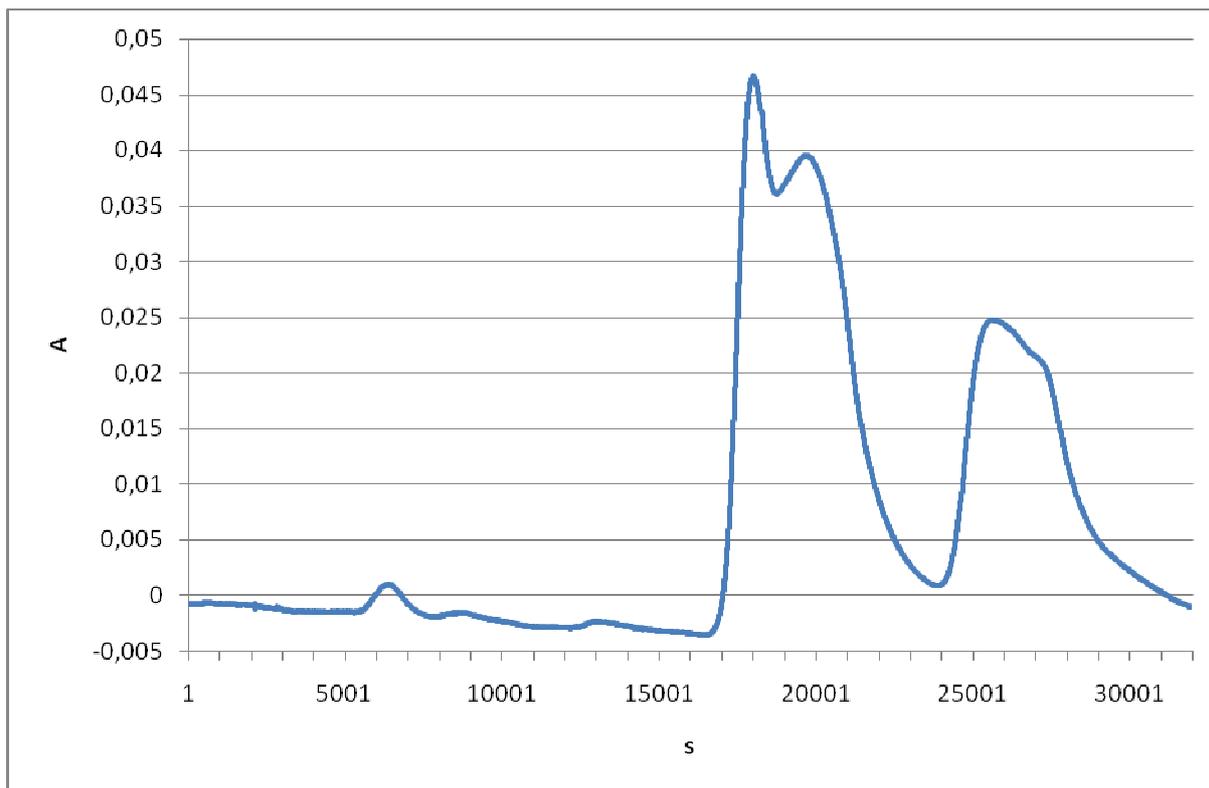


Abbildung 12 - Trennung einer Huminstoffprobe bei einer Fließgeschwindigkeit von $0,5 \text{ ml min}^{-1}$. Die Absorption (A) wird gegen die Elutionszeit (s) aufgetragen gezeigt.

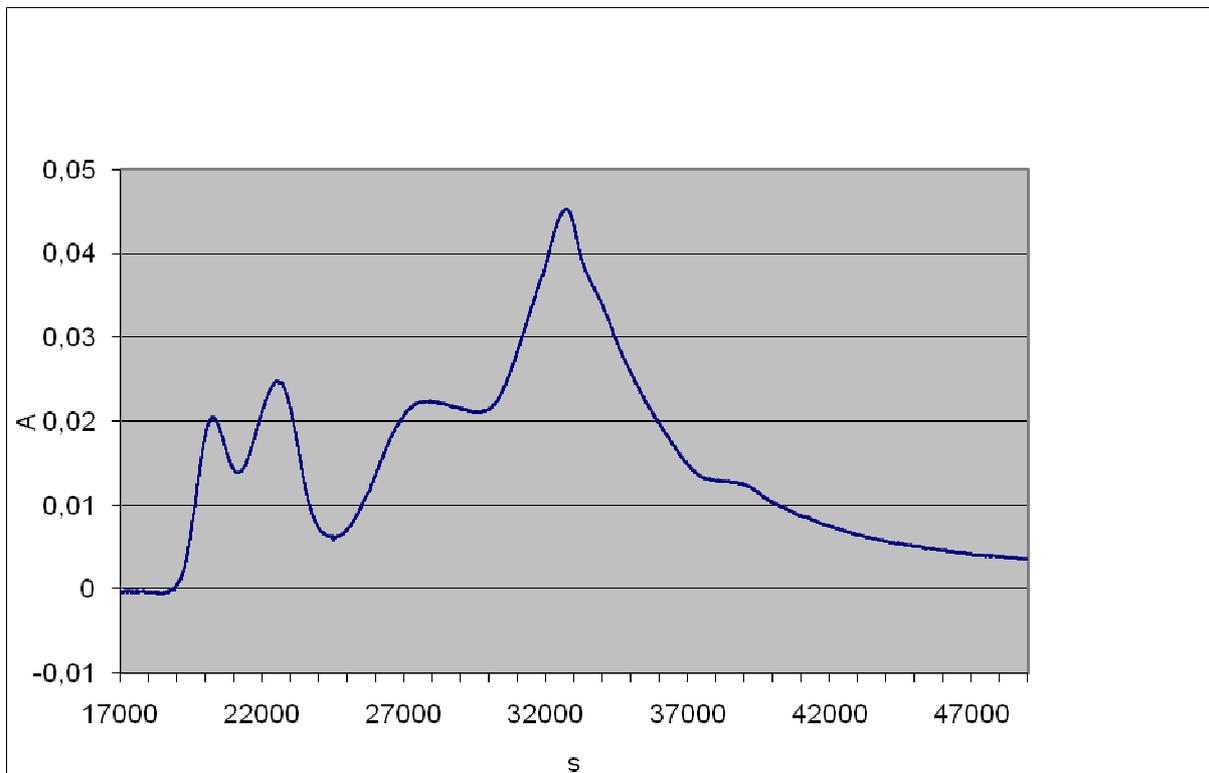


Abbildung 13 - Größenausschlußchromatogramm von Schottland I. Die Absorption (A) wird gegen die Elutionszeit (s) aufgetragen gezeigt.

Das Eluat der ersten Probe wurde in elf Fraktionen aufgefangen, welche danach mittels ICP-OES auf deren Eisengehalt untersucht wurden. Die Ergebnisse der einzelnen Fraktionen und deren Aufteilung können aus nachfolgender Tabelle (Tabelle 4) entnommen werden. Diese Ergebnisse werden durch auch noch grafisch in (Abbildung 14) abgebildet um die Relationen der Eisenkonzentrationen zueinander zu verdeutlichen.

Tabelle 4 – Eisenkonzentrationen der ersten schottischen Wasserprobe nach der SEC
Dargestellt werden die Fraktionsbreite in s und deren Konzentration an Eisen in mg/l

| Fraktionen | Beginn in s | Ende in s | [Fe] (mg/l) |
|------------|-------------|-----------|-------------|
| F1 | 19000 | 19950 | 0,031 |
| F2 | 19950 | 20900 | 0,079 |
| F3 | 20900 | 22400 | 0,073 |
| F4 | 22400 | 23600 | 0,068 |
| F5 | 23600 | 25200 | 0,059 |
| F6 | 25200 | 26900 | 0,048 |
| F7 | 26900 | 29000 | 0,031 |
| F8 | 29000 | 31500 | 0,018 |
| F9 | 30500 | 33200 | 0,018 |
| F10 | 33200 | 35800 | 0,012 |
| F11 | 35800 | 38100 | 0,003 |

Auch bei der Größenausschlußchromatographie der zweiten schottischen Probe waren zwei Hauptpeaks zu beobachten, jedoch ließ sich die Auflösung des Zeiten Hauptpeaks etwas besser realisieren. Dadurch wurde der erste der beiden Teilpeaks, der von 25600s bis 31400s reichte, stärker vom zweiten getrennt, der zwischen 31600s und 34200s zu beobachten war. Darüber hinaus war auch der nur angedeutete dritte Teilpeak stärker ausgeprägt, der ab 34200s zu erkennen war.

Bei der Analyse von Schottland II enthielt der erste Peak wie bei der ersten schottischen Probe zwei Teilpeaks, die von 21000s bis 23000s bzw. 23200s bis 25400s reichten. Anders als bei der ersten schottischen Probe wies der erste Teilpeak eine höhere Absorption auf als der zweite Teilpeak. Das Chromatogramm ist in Abbildung 15 dargestellt.

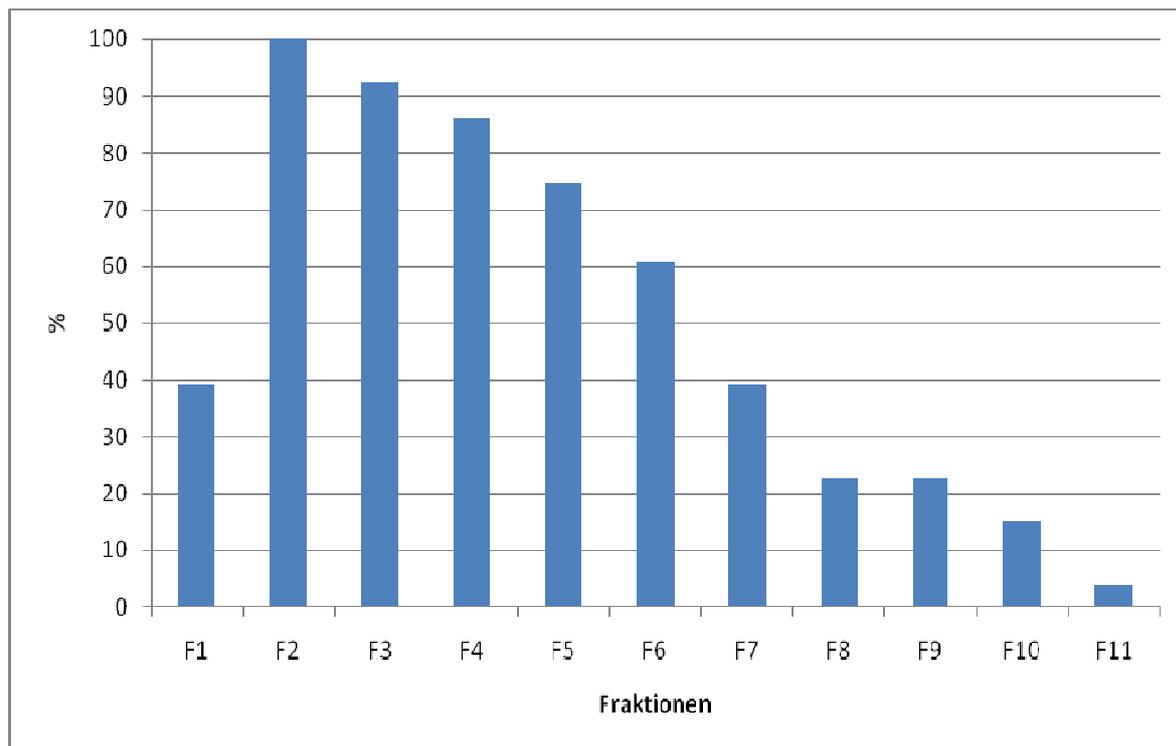


Abbildung 14 – Eisenkonzentrationen Relativ zur höchsten gemessenen Konzentration von Schottland I
Die x-Achse zeigt die einzelnen Fraktionen, während auf der y-Achse das Verhältnis der Fraktionen zueinander in %, relativ zur größten gemessenen Konzentration (=100%) dargestellt ist.

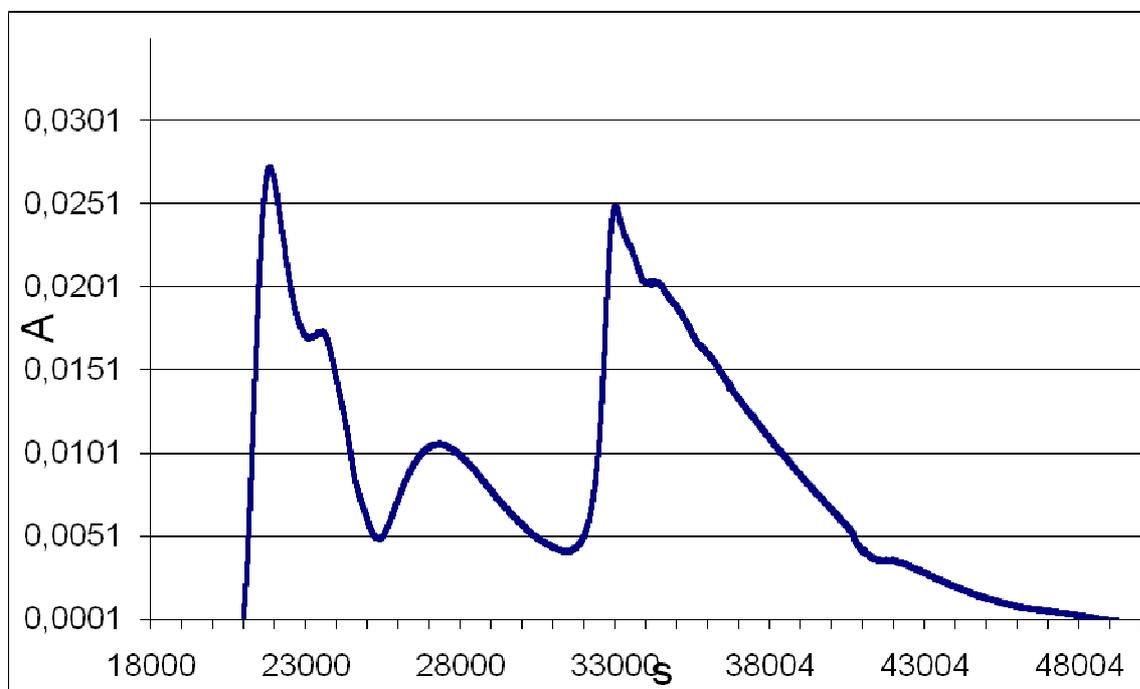


Abbildung 15 - Größenausschlußchromatogramm von Schottland II. Die Absorption (A) wird gegen die Elutionszeit (s) aufgetragen gezeigt.

Auch die einzelnen Fraktionen der zweiten schottischen Wasserprobe wurden nach der Größenausschlußchromatographie mittels ICP-OES auf ihren Eisengehalt untersucht. Diesmal wurden 16 Fraktionen zur Analyse entnommen, deren Zeitpunkt der Entnahme und Eisenkonzentrationen nachfolgender Tabelle (Tabelle 5) entnommen werden können. Ebenfalls folgt eine Graphik (Abbildung 16) die die einzelnen Eisenkonzentrationen zueinander in Relation setzt.

Tabelle 5 - Eisenkonzentrationen der ersten schottischen Wasserprobe nach der SEC
Dargestellt werden die Fraktionsbreite in s und deren Konzentration an Eisen in mg/L

| Fraktionen | Beginn in s | Ende in s | [Fe] (mg/l) |
|------------|-------------|-----------|-------------|
| F1 | 21000 | 21980 | 0,122 |
| F2 | 21980 | 23190 | 0,226 |
| F3 | 23190 | 23190 | 0,137 |
| F4 | 23190 | 24280 | 0,105 |
| F5 | 24280 | 25440 | 0,113 |
| F6 | 25440 | 26900 | 0,101 |
| F7 | 27200 | 28600 | 0,083 |
| F8 | 30300 | 31700 | 0,069 |
| F9 | 31700 | 33050 | 0,073 |
| F10 | 33050 | 34400 | 0,050 |
| F11 | 34400 | 35600 | 0,103 |
| F12 | 35600 | 37500 | 0,094 |
| F13 | 37500 | 39100 | 0,085 |
| F14 | 39100 | 40850 | 0,079 |
| F15 | 408050 | 42500 | 0,074 |
| F16 | 42500 | 44490 | 0,073 |

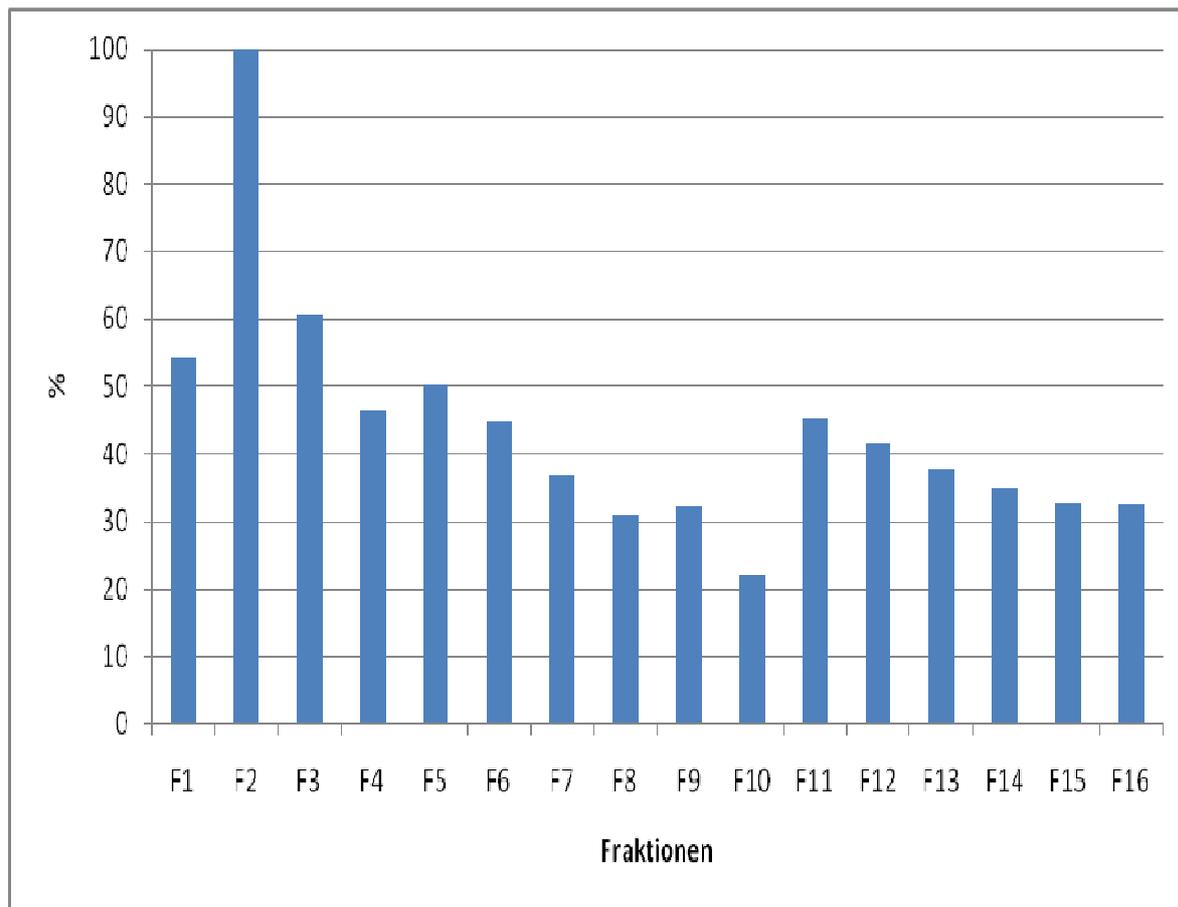


Abbildung 16 - Eisenkonzentrationen Relativ zur höchsten gemessenen Konzentration von Schottland II

Die x-Achse zeigt die einzelnen Fraktionen, während auf der y-Achse das Verhältnis der Fraktionen zueinander in %, relativ zur höchsten Konzentration (=100%) dargestellt ist

GC-MS Untersuchung der Proben

Die Standards

Die Ergebnisse der GC-MS Untersuchung der Standards werden in Abbildung 17 dargestellt.

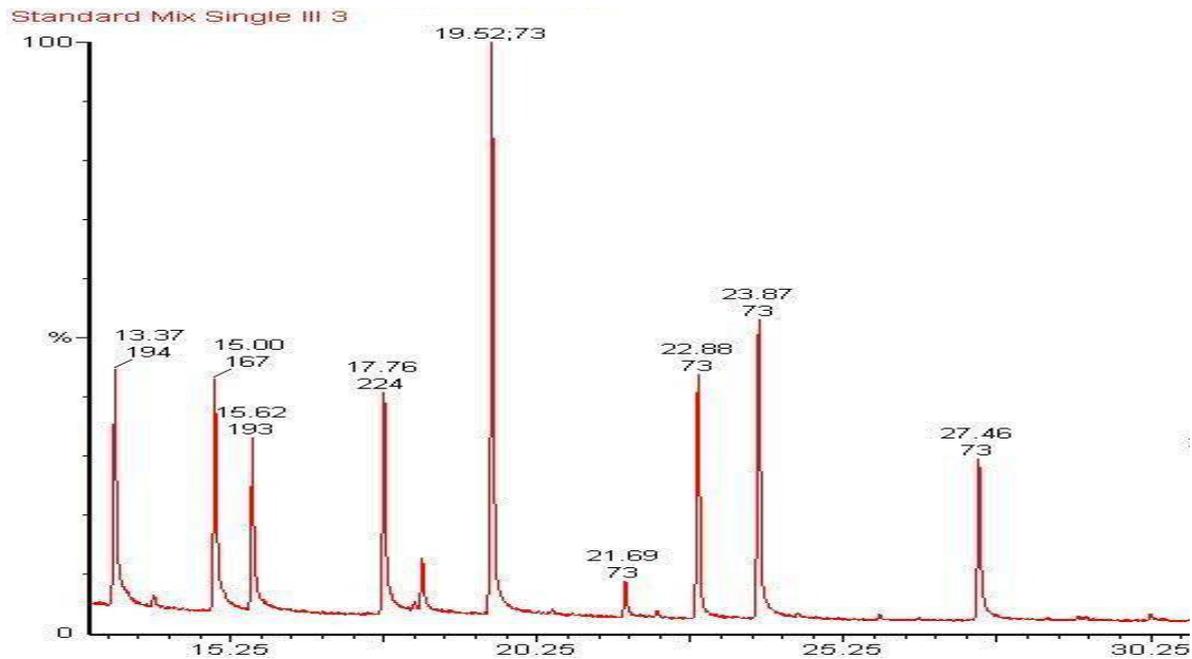


Abbildung 17 – Chromatogramm des GC-MS Durchlaufs zur Analyse der Standards.

Tabelle 6 – Standardanalyten mit den charakteristischen Massen und deren Elutionszeiten.

| | Massen | Elutionszeit |
|-----------------|-------------|--------------|
| Vanillin | 194/193/209 | 13,37 |
| Ethylvanillin | 167/195/238 | 15 |
| Acetovanillon | 193/208/223 | 15,62 |
| Syringaldehyd | 224/239/254 | 17,76 |
| Acetosyringon | 238/253/268 | 19,52 |
| Vanillesäure | 267/297/312 | 19,52 |
| Syringasäure | 327/312/342 | 22,88 |
| p-Coumarinsäure | 219/293/308 | 23,87 |
| Ferulasäure | 338/249/323 | 27,46 |

Die Proben

Schottland I

Bei der ersten der beiden Schottland Proben (Schottland I) wurden 4 Fraktionen (F2/F4/F6/F10) untersucht die jeweils einen der vier Teilpeaks, die mittels der SEC gewonnen wurden, repräsentieren. Dabei wurde jede Fraktion auf jene neun Huminstoffbestandteile untersucht die in der letzten Sektion aufgezählt wurden (Abbildung 5). Die Ergebnisse daraus werden in den folgender Tabelle (Tabelle 7) dargestellt.

Dabei ist zu erkennen, dass in Fraktion 2 sieben der neun Verbindungen nachgewiesen werden konnten, während dies in den anderen 3 Fraktionen nicht möglich war. Dort fehlten jeweils Syringasäure, p-Coumarinsäure und Ferulasäure, wogegen in Fraktion 2 nur die p-Coumarinsäure und Ferulasäure nicht nachgewiesen werden konnten. Die Ferulasäure konnte jedoch auch in der Urprobe nicht gefunden werden. Ein weiterer Unterschied der auffällig war, war das Fehlen von Syringaaldehyd und Vanillinsäure in Fraktion 4.

Zur Veranschaulichung der Analyse werden in diesem Abschnitt exemplarisch je eine Positive Identifikation (Abbildung 18 und Abbildung 19) und eine negative Identifikation (Abbildung 20 und Abbildung 21) gezeigt.

In diesen Musterbeispielen werden auf der X-Achse jeweils die Elutionszeiten aus der GC in Minuten angegeben und auf der Y-Achse werden die Peakhöhen im Vergleich zum höchsten Peak des jeweiligen Zeitfensters in % dargestellt. Das obere Chromatogramm zeigt jeweils die Probe die mit dem Standardpeak verglichen wird, der im unteren Chromatogramm zu sehen ist.

Die dazu passenden gemessenen Massen werden dann jeweils in der darauffolgenden Abbildung gezeigt, wobei auch jeweils die Massen der Probe mit denen des Standards

verglichen werden. Einen Gesamtüberblick über die GC-MS Ergebnisse kann im Anhang gefunden werden.

Abbildung 18 zeigt in der oberen Hälfte des Bildes den gemessenen Massenpeak von Acetovanillon nach einer Elutionszeit von 19,49 Minuten. Der Standardpeak derselben Substanz ist in der unteren Hälfte des Bildes nach einer Elutionszeit von 19,51 Minuten zu sehen. Abbildung 19 zeigt einen Vergleich der Massen des Acetovanillonpeaks aus Abbildung 18 und den entsprechenden Massen des Standardpeaks. Sowohl die Elutionszeiten als auch die Massenpeaks zeigen starke Übereinstimmung.

Tabelle 7 – Nachweis der gesuchten Analyte in den Fraktionen von Schottland I
√= Verbindung wurde Nachgewiesen; Ø= Verbindung konnte nicht nachgewiesen werden

| | | F1 | F4 | F6 | F10 | Urprobe |
|-----------------|-------------|----|----|----|-----|---------|
| Ethylvanillin | 167/195/238 | √ | √ | Ø | √ | √ |
| Vanillin | 194/193/209 | √ | √ | √ | √ | √ |
| Acetovanillon | 193/208/223 | √ | Ø | √ | √ | √ |
| Vanillinsäure | 267/297/312 | √ | √ | √ | √ | √ |
| Syringaaldehyd | 224/239/254 | √ | √ | √ | √ | √ |
| Acetosyringon | 238/253/268 | √ | Ø | √ | √ | √ |
| Syringasäure | 327/312/342 | √ | √ | Ø | Ø | √ |
| p-Coumarinsäure | 219/293/308 | √ | Ø | Ø | Ø | √ |
| Ferulasäure | 338/249/323 | Ø | Ø | Ø | Ø | Ø |

Schottland 6 F4 Single Neues Setup

, 9-MAR-2010 + 17:12:50

S6 F4 Single 2

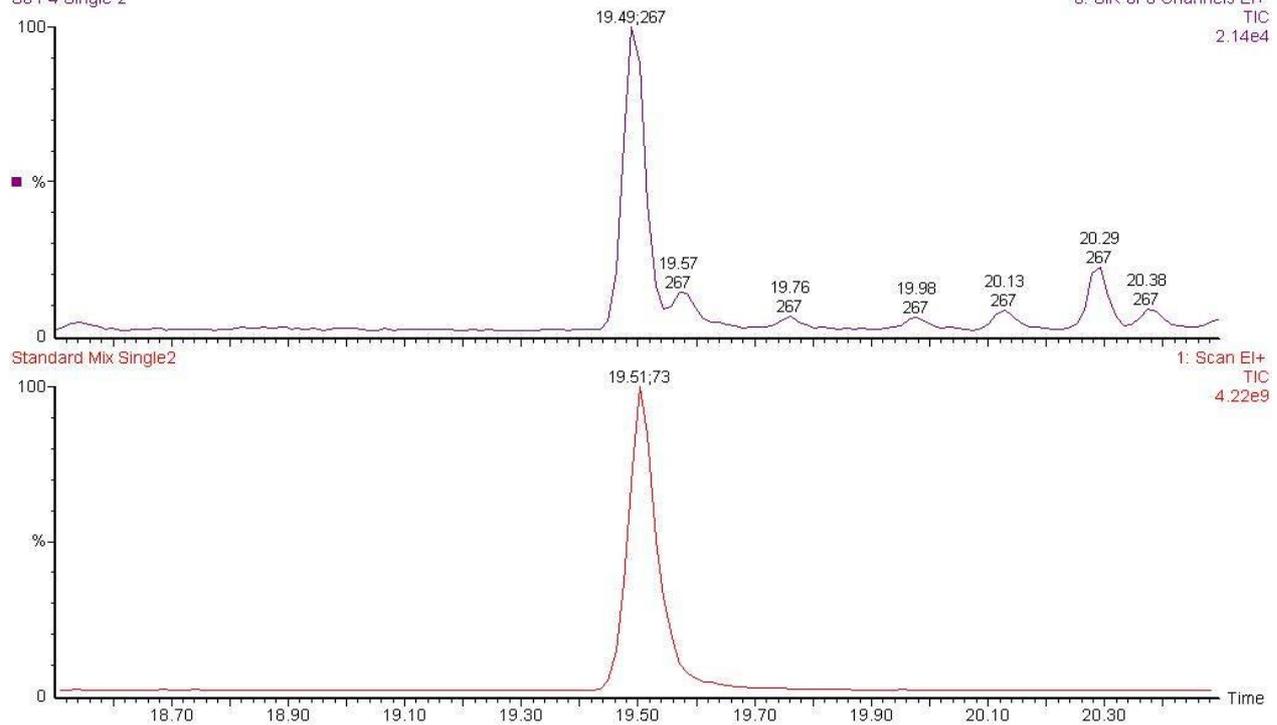
6: SIR of 3 Channels EI+
TIC
2.14e4

Abbildung 18 – Massenspektrogramm von Fraktion 4 von Schottland I: Positive Identifikation von Acetovanillon erkennbar an der gleichen Elutionszeit des gemessenen Peaks (oben) und des Standardpeaks (unten)

Schottland 6 F4 Single Neues Setup

, 9-MAR-2010 + 17:12:50

S6 F4 Single 2 90 (19.492)

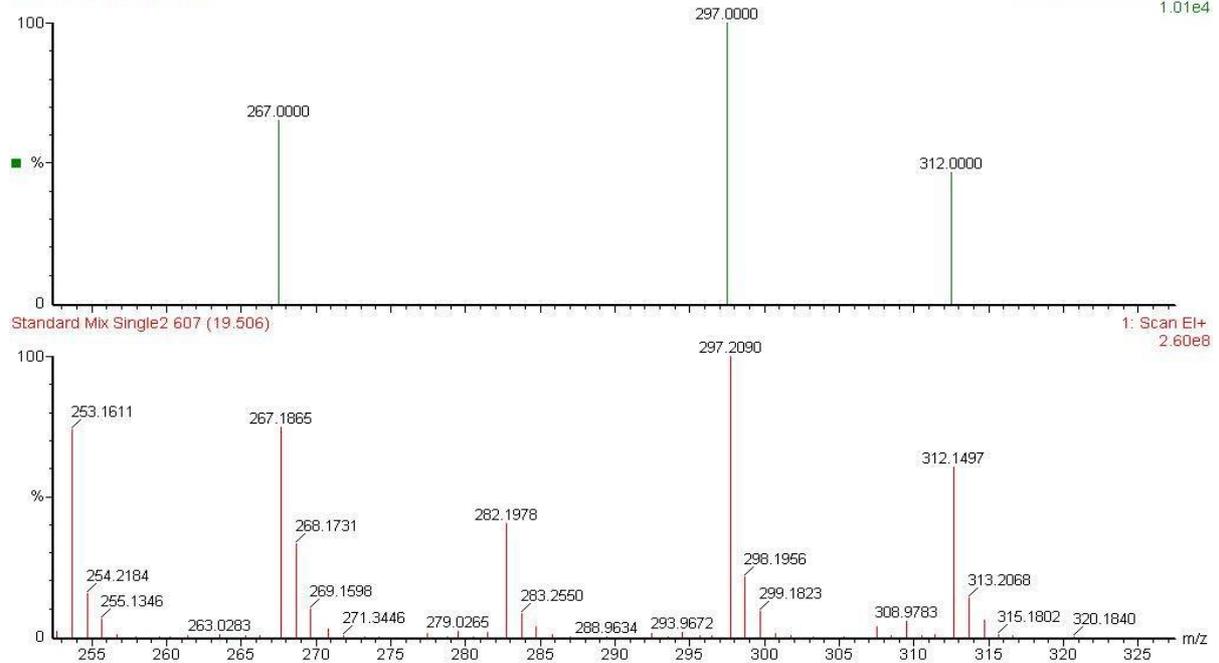
6: SIR of 3 Channels EI+
1.01e4

Abbildung 19 – Positive Identifikation der drei charakteristischen Massen des gemessenen Acetovanillonpeaks aus Abb.18 (oben) und die Massen des Standardpeaks (unten)

Schottland 6 F4 Single Neues Setup

9-MAR-2010 + 17:12:50

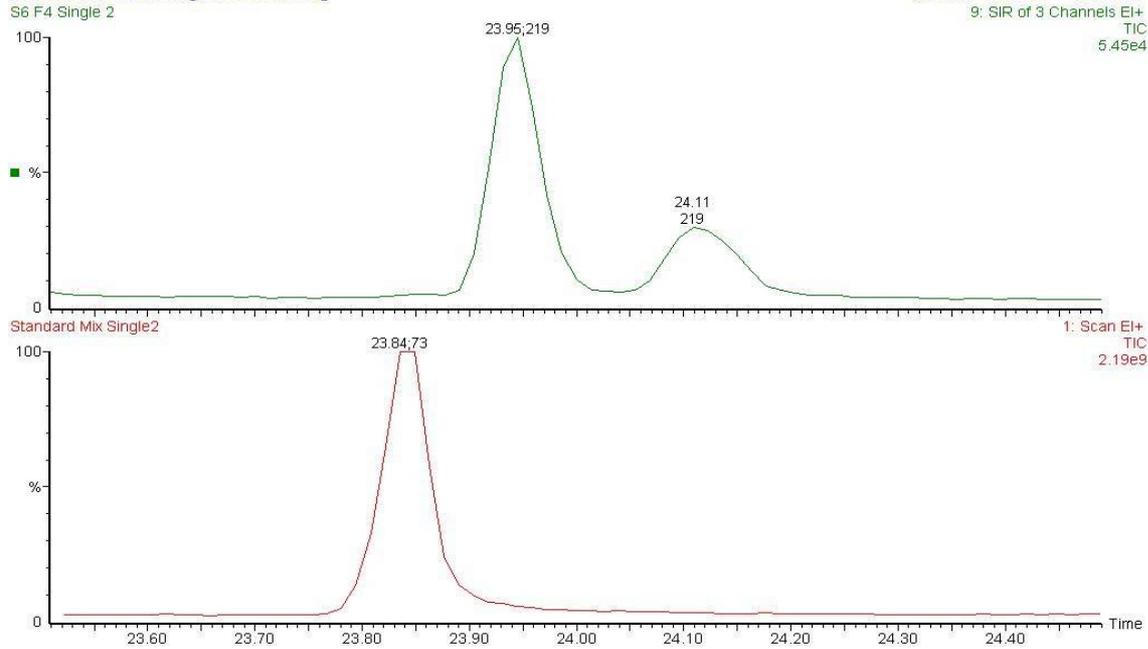


Abbildung 20 -Massenspektrogramm von Fraktion 4 von Schottland I: Negative Identifikation von p-Coumarinsäure erkennbar an den unterschiedlichen Elutionszeiten des gemessenen Peaks (oben) und des Standardpeaks (unten)

Schottland 6 F4 Single Neues Setup

9-MAR-2010 + 17:12:50

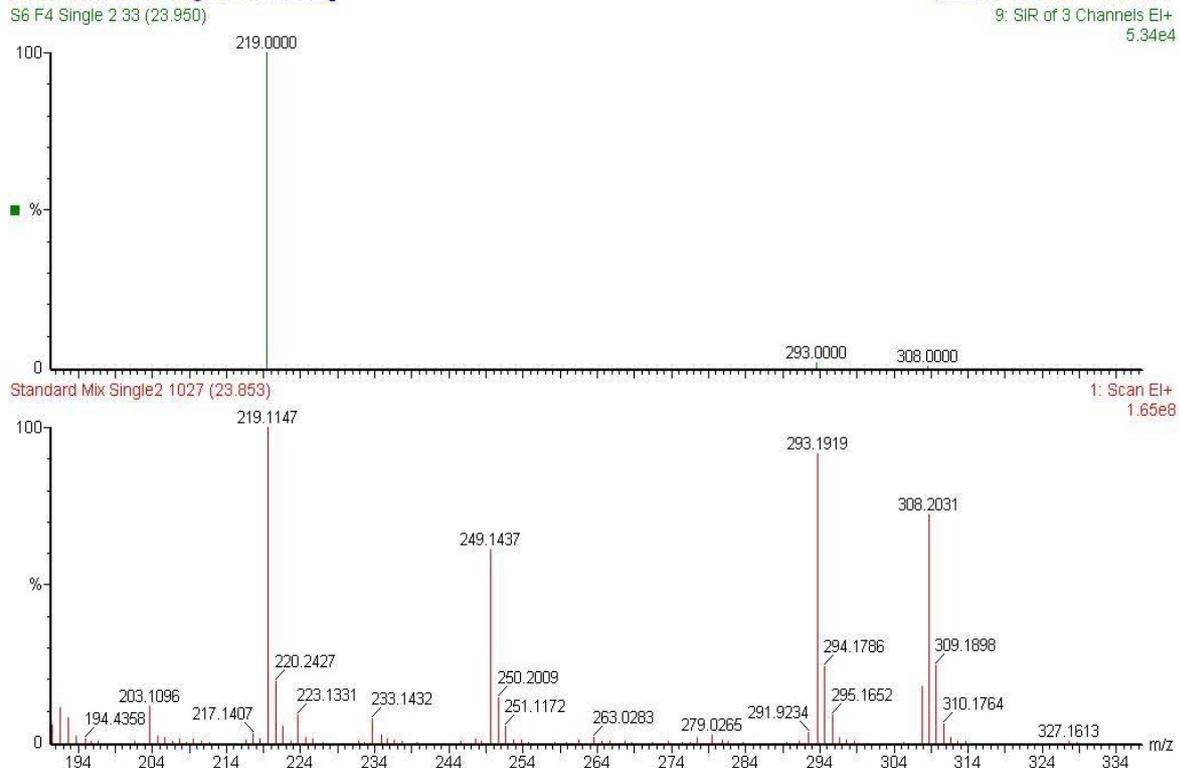


Abbildung 21 - Negative Identifikation der drei charakteristischen Massen des gemessenen p-Coumarinsäurepeaks aus Abb.18 (oben) und die Massen des Standardpeaks (unten)

Schottland II

Bei der zweiten der beiden Schottland Proben wurden 5 Fraktionen (F2/F4/F5/F10/F12) untersucht. Im Gegensatz zur Analyse von Schottland I wurde zusätzlich Fraktion F5 auf Grund des besser aufgelösten zweiten Peaks untersucht. Auch bei Schottland II wurde jede Fraktion auf jene neun Huminstoffbestandteile (Abbildung 5) untersucht, die in der letzten Sektion aufgezählt wurden. Die Ergebnisse daraus werden in den folgenden Tabelle (Tabelle 8) dargestellt. Ähnlich der ersten Schottischen Probe ist zu erkennen, dass in Fraktion 2 nahezu alle der neun Verbindungen nachgewiesen werden konnten, während dies in den anderen vier Fraktionen nicht möglich war. In Fraktionen F1 bis F10 fehlten jeweils Syringaaldehyd, Acetosyringon, Syringasäure, p-Coumarinsäure und Ferulasäure, wogegen in Fraktion 2 nur die p-Coumarinsäure und Ferulasäure nicht nachgewiesen werden konnte. Ferulasäure konnte jedoch so wie in Schottland I auch in der Urprobe nicht gefunden werden. F12 enthielt lediglich keine Syringasäure, p-Coumarinsäure und Ferulasäure. Fraktionen F5 und F10 wurden auch negativ auf Ethylvanillin getestet. Sowohl die Urprobe als auch die Probe nach dem Aussalzen enthielten alle Analyten bis auf die Ferulasäure.

Tabelle 8 – Nachweis der gesuchten Analyte in den Fraktionen von Schottland II

| | | F1 | F2 | F5 | F10 | F12 | Urprobe |
|-----------------|-------------|----|----|----|-----|-----|---------|
| Ethylvanillin | 167/195/238 | ∅ | ∅ | ∅ | ∅ | ∅ | ∅ |
| Vanillin | 194/193/209 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| Acetovanillon | 193/208/223 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| Vanillinsäure | 267/297/312 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| Syringaaldehyd | 224/239/254 | ∅ | √ | ∅ | ∅ | √ | √ |
| Acetosyringon | 238/253/268 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| Syringasäure | 327/312/342 | ∅ | √ | ∅ | ∅ | ∅ | √ |
| p-Coumarinsäure | 219/293/308 | ∅ | ∅ | ∅ | ∅ | ∅ | √ |
| Ferulasäure | 338/249/323 | ∅ | ∅ | ∅ | ∅ | ∅ | ∅ |

Diskussion

Die Ergebnisse der Versuche zur Optimierung des Aussalzschrittes zeigen klar, dass NaCl im Vorgang des Ausfällens von Huminstoffen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Zwar ist bei der reinen NaCl-Lösung eine signifikante Abnahme der Eisenkonzentration von 5,5mg/l auf 3mg/l zu bemerken, jedoch scheint NaCl in Lösungen zusammen mit anderen Salzen keine verstärkende Wirkungen auf das Fällens von Eisen zu haben. Dies ist besonders deutlich anhand der Probe sichtbar, die sowohl beide Na-Salz als auch das Mg- und das Ca-Salz enthält, da die Eisenlöslichkeit bei dieser Probe unverändert gegenüber jener Probe bleibt die nur $MgCl_2$ und $CaCl_2$ enthält. Dieser Umstand ist angesichts der weitaus höheren Konzentration gegenüber Ca und Mg doch überraschend, obwohl das einwertige Na weniger zur Ionenstärke beiträgt als die zweiwertigen Ionen Mg und Ca.

Ein weiteres erstaunliches Ergebnis dieser Versuchsreihe war die Tatsache, dass die Zugabe der restlichen sechs Salze nochmals eine Verringerung von 2,2 auf 1,2 mg/l Eisen bewirkte, also die Eisenkonzentration noch einmal fast halbierte. Demgegenüber wurde die Salzkonzentration von rund 40 mg l^{-1} nur auf 41 mg l^{-1} erhöht. Worauf diese überproportional starke Abnahme der Eisenkonzentration zurückzuführen ist muss in weiteren Versuchen geklärt werden.

Auch die Löslichkeit des DOC verhielt sich ähnlich im Vergleich zur Löslichkeit des Eisens, was die Löslichkeitsunterschiede in den vier verschiedenen Salzlösungen betraf, jedoch waren die Unterschiede zwischen der NaCl Lösung und den anderen Lösungen weitaus geringer. Dies lässt darauf schließen, dass nicht das gesamte Eisen von organischen Verbindungen komplexiert wurde und so das Verhältnis von in Lösung bleibendem Eisen/DOC und ausfallendem Eisen/DOC unterschiedlich war. Die sehr geringe aber stätige Abnahme des Eisengehaltes könnte auf Grund von konkurrierenden Komplexbildungsreaktionen von anderen gelösten Metallionen mit organischen Verbindungen und das damit einhergehende

Ausfallen von Eisen passiert sein. Diese Ergebnisse sind ein weiterer Beleg für die Erhöhung der Löslichkeit von Eisen in salinem aquatischen Milieu durch terrestrische Huminstoffe (Krachler et al. 2005, Gledhill, 1994; Kuma et al., 1996; Rose et al., 2003)

Was die Eisenkonzentrationsverteilung in den Fraktionen die aus der Größenausschlußchromatographie von Schottland I gewonnen wurden betrifft, so ist ein Großteil des Eisens im ersten Doppelpack zu finden. Dabei ist in Fraktion 2 das meiste Eisen vorhanden, aber auch Fraktion 3 bzw. Fraktion vier enthalten ähnlich viel Eisen. Auffällig ist die starke Abnahme des Eisens bei gleichzeitiger Zunahme der Absorption im zweiten Peak. Die erhöhte Absorption lässt auf einen höheren Gehalt an absorbierenden Verbindungen schließen, was sich wiederum in einem größeren Angebot an Eisenkomplexbildnern äußern sollte. Da dies jedoch nicht der Fall ist, spielen die kleineren, später eluierten Substanzen möglicherweise jedoch eine untergeordnete Rolle bei der Komplexbildung des Eisens.

Ähnliches zeigt sich auch bei der Analyse der zweiten schottischen Probe. Der erste Hauptpeak, im Gegensatz zu Schottland I etwas größer ist als der zweite Hauptpeak, weist auch hier die höchsten Konzentrationen an Eisen auf. Im Gegensatz dazu sind die Konzentrationen im zweiten Hauptpeak relativ gering, obwohl die ebenfalls hohe Absorption auf gegenteiliges schließen lassen würde.

Eine weitere Ähnlichkeit der beiden zu messenden Proben, ist dass die UV-VIS Spektren beider eine ähnliche Grundstruktur aufweisen. Damit ist die Auftrennung in zwei Hauptpeaks gemeint, die beide jeweils noch zwei Teilpeaks zeigen. Dieses Verhalten ließ sich ebenfalls bei Analysen von Moorwasser aus dem Tannermoor feststellen (nicht publizierte Daten).

Unterschiede gibt es allerdings in der Verteilung des Eisens im ersten Hauptpeak zwischen der ersten und der zweiten Probe. Während bei Schottland I das Eisen im ersten Hauptpeak relativ gleichmäßig verteilt ist, und die zweite Fraktion nur um einen 10% höheren

Eisengehalt aufweist als Fraktion 3 bzw. einen 15% höheren Eisengehalt als Fraktion 4, enthält bei Schottland II Fraktion 2 eindeutig am meisten Eisen.

GC-MS Bestimmung Schottland I

Wichtig sich bei diesen Ergebnissen vor Augen zu halten ist, dass es sich bei den detektierten neun Verbindungen um Produkte der Kupferoxidation handelt und man dadurch nicht darauf schließen kann, dass sich genau diese Verbindungen auch in der Urprobe befunden haben. Vielmehr ist anzunehmen, dass Muttermoleküle durch oxidative Vorgänge verändert worden sind. Besonders aliphatische Gruppen in ortho- oder para-Stellung zu phenolischen Hydroxygruppen und interaromatische Verbindungen mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen werden zu Carbonsäuregruppen gespalten (Hermann, 1977)).

Bei der Bestimmung der neun Huminstoffbestandteile mittels GC-MS in Schottland I konnte Ethylvanillin nur in Fraktion 4 und in der Urprobe eindeutig nachgewiesen werden. In Fraktion 2, 6 und 10 fehlen die Peaks an der richtigen Stelle bzw. sind die Massenverhältnisse anders als dies beim Standard zu beobachten ist. Da sich die Verbindung nur in einer stark eisenhaltigen Fraktion befindet, in der anderen (F4), jedoch nicht nachgewiesen werden kann, ist Ethylvanillin vermutlich für die Eisenbindung nicht ausschlaggebend.

Vanillin konnte eindeutig in allen vier Fraktionen sowie der Urprobe festgestellt werden, wobei die Elutionszeit zwischen 13,34 und 13,38 Minuten schwankte. In den jeweiligen aufgezeichneten Peaks zeigen die drei charakteristischen Massen von 194/193/209 zueinander deutlich dasselbe Verhältnis und lassen somit eine positive Identifikation zu. Da Vanillin jedoch in allen Fraktionen nachzuweisen war kann auf keine direkte mögliche Beteiligung am Eisentransport geschlossen werden.

Acetovanillon ist ebenfalls in jeder der Fraktionen nachzuweisen, wobei die Peaks zwischen 15,59 und 15,64 Minuten eluierten. Die Peaks selbst sind bei weitem nicht so scharf wie die

des Vanillins, jedoch stimmen die drei gesuchten Massen (193/208/223) in ihren Verhältnissen zueinander überein, was eine positive Identifikation zulässt. Eine tragende Rolle in der Komplexierung von Eisen, kann aber auch dem Acetovanillon nicht zugeschrieben werden, jedoch ist dies wie bei Vanillin den Ergebnissen nach auch nicht auszuschließen. Bei Vanillinsäure zeigten die Spektrogramme wieder schärfere Peaks in allen Fraktionen die zwischen 19,47 und 19,50 Minuten eluierten. Auch der Vergleich der Massenverhältnisse (267/297/312) zeigt dass alle Fraktionen Vanillinsäure enthielten. Dies lässt auch hier wieder keinen Schluss zu ob Acetovanillon direkt an der Eisentragfähigkeit der Huminstoffe beteiligt ist oder nicht.

Bei der Analyse von Schottland I zeigte sich weiters, dass Syringaaldehyd ebenfalls in jeder Fraktion zu finden war. Die Peaks eluierten nach 17,72 bis 17,75 Minuten und zeigten großteils das Gesuchte Massenverhältnis der Massen 224/239/254. Lediglich der Peak aus Fraktion 4 wich dabei ab, und zeigte starkes Fronting. Dies könnte daran liegen, dass sich in der Probenmatrix 4 noch zusätzlich eine oder mehrere andere Verbindung befinden die ebenfalls an dieser Stelle eluieren, die gleichen Massen zeigen und dadurch möglicher Weise den Syringaaldehydpeak überlagern. Abgesehen davon lassen sich auch hier im Bezug auf eine verbessernde Wirkung von Syringaaldehyd auf die Tragfähigkeit von Eisen keine definitiven Aussagen treffen.

Acetosyringon eluierte bei allen Fraktionen außer bei Fraktion 4 zwischen 19,47 Minuten und 19,51 Minuten. Die Massenverhältnisse stimmten ebenfalls mit jenem des Standards überein. Somit ist eine doppelte Bestimmung und damit die Identifizierung gegeben. In Fraktion 4 findet sich zwar ebenfalls ein Peak bei 19,45 Minuten, jedoch sind die dazugehörigen Massenverhältnisse falsch und lassen somit keine positive Identifikation zu.

Syringasäure mit den charakteristischen Massen (327/312/342) ließ sich in Fraktion 2 und 4 bei 22,87 Minuten nachweisen, obwohl das Rauschen im Vergleich zum Signal relativ stark

ausfällt. Dagegen ist in Fraktion 6 ist kein Signal mehr zu erkennen. Obwohl Fraktion 10 ein Signal bei 22,86 Minuten aufweisen würde, ist dort das Verhältnis der Massen falsch wodurch sich die Syringasäure in dieser Fraktion nicht nachweisen lässt. Da die Syringasäure also nur in den Fraktionen aufzufinden ist, die im Bereich mit dem meisten gemessenen Eisen liegen, könnte hier ein Zusammenhang zwischen dem Vorhandensein der Syringasäure und komplexiertem Eisen vorliegen.

Der Nachweis der p-Coumarinsäure gelang nur in Fraktion 2, da Fraktion 4, Fraktion 6 und Fraktion 10 keinen Peak nach der erwarteten Elutionszeit von 23,84 Minuten aufwiesen. Die p-Coumarinsäure war also nur in der Fraktion mit dem höchsten Eisengehalt zu finden was die Vermutungen zulässt, dass diese Verbindung mit der Eisentragfähigkeit von Huminstoffen zu tun haben könnte. Die Ferulasäure konnte in keiner der Fraktionen und auch nicht in der Urprobe nachgewiesen werden. Da Louchouart et al (2000) Ferulasäure durch die in dieser Arbeit angewendete Methode nachgewiesen haben, lässt dies nur zwei Schlussfolgerungen zu. Entweder wurde sie auf dem Transportweg der Probe ins Labor zerstört, oder die Vegetation rund um die Probenahmestelle synthetisiert keine Verbindungen, die Ferulasäure enthalten oder durch deren Abbau Ferulasäure entsteht. Da der Transport unter Lichtabschluß erfolgte, liegt es nahe, dass Möglichkeit zwei zutrifft. Die Vegetation rund um die Probenahmestellen ist jedoch ungenügend bekannt um definitive Aussagen darüber treffen zu können.

GC-MS Bestimmung Schottland II

Die Ergebnisse aus der Analyse von Schottland II sind über weite Teile relativ ähnlich. Ethylvanillin konnte jedoch in keiner Fraktion eindeutig nachgewiesen werden, da der Peak von einem anderen Peak mit stärkerem Signal überlagert wurde. Dieser Peak zeigt sich zwischen, 14,93 und 14,97 Sekunden, zeigt aber ein falsches Massenverhältnis und lässt somit keine positive Identifikation zu. Die Tatsache, dass an der Stelle an der im Standard der Ethylvanillinpeak zu erkennen ist (nach 15,00 Minuten), in der Probe das richtige

Massenverhältnis aufscheint, lässt auf die bereits angesprochene Überlagerung schließen.

Da aber nicht mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Ethylvanillin geschlossen werden kann, könne auch keine Rückschlüsse auf dessen Einfluss auf das Eisenbindungsvermögen gezogen werden.

Vanillin konnte in allen Fraktionen nachgewiesen werden. Die relativ scharfen Peaks zeigen alle ein vergleichbares Verhältnis der zu analysierenden charakteristischen Massen (194/193/209) und eluierten zwischen 13,34 und 13,37 Minuten. So wie bei Schottland I kann hier weder auf eine positive noch auf eine negative Einflussnahme auf die Eisentragfähigkeit von Huminstoffen geschlossen werden.

Acetovanillon konnte ebenfalls in allen Fraktionen sowie der Urprobe festgestellt werden. Die Peaks eluierten zwischen 15,58 und 16,62 Minuten und zeigen alle das richtige Massenverhältnis von 193/208/223 zueinander. Ähnlich wie Vanillin können auch hier keine konkreten Schlüsse bezüglich der Eisentragfähigkeit der Huminstoffkomplexe gezogen werden.

Die Peaks zu Vanillinsäure eluierten in ihren jeweiligen Fraktionen zwischen 19,47 Minuten und 19,51 Minuten. Da das Massenverhältnis der charakteristischen Massen (267/297/312) mit dem des Standards vergleichbar war, konnte die Substanz in jeder Fraktion positiv identifiziert werden. Rückschlüsse auf einen möglichen Zusammenhang mit der Komplexierung von Eisen können hier ebenfalls nicht gezogen werden.

Syringaldehyd konnte nur in Fraktion 2 bzw. Fraktion 12 nachgewiesen werden. Dort zeigten sich sowohl ein Peak an der vom Standard definierten Elutionszeit von 17,74 Minuten, als auch die korrekten Massenverhältnisse (224/239/254). In den übrigen Fraktionen ist das Signal an dieser Stelle zu schwach um eindeutig von Rauschen unterschieden werden zu können. Diese Ergebnisse zeigen, dass Syringaldehyd sowohl in Eisenreichen als auch in

eisenarmen Fraktionen vorkommt, es aber auch Fraktionen gibt die eisenarm sind und keinen Syringaaldehyd enthalten. Dies deutet darauf hin dass die An- oder Abwesenheit von Syringaaldehyd möglicher Weise keinen direkten Einfluss auf die Eisentragfähigkeit von Huminstoffen hat.

Acetosyringon zeigt in allen Fraktionen zu den richtigen Elutionszeiten zwischen 19,47 und 19,50 Minuten einen Peak, welcher die korrekten Massenverhältnisse (238/253/268) aufweist.

Diese Ergebnisse lassen keine weiteren Schlüsse auf einen Zusammenhang zwischen Substanz und Eisenkomplexierungsvermögen zu.

Syringasäure kann nur in Fraktion 2 nachgewiesen werden, da in allen anderen Proben keine Signale zu den zu erwartenden Elutionszeiten zu erkennen sind. Bei Fraktion 2 stimmt auch das Massenverhältnis der drei charakteristischen Massen (327/312/342) überein. Dies zeigt, dass Syringasäure nur in einer Fraktion vorkommt, die auch das meiste Eisen enthält. Daraus lässt sich ableiten, dass die Syringasäure möglicher Weise zur erhöhten Eisentragfähigkeit der Huminstoffe beiträgt.

P-Coumarinsäure lässt sich in keiner der Fraktion eindeutig nachweisen, da das Signal in allen Fraktionen sehr schwach ist und sich nur schwer von Rauschen trennen lässt. Zwar ist p-Coumarinsäure in der Urprobe noch klar erkennbar, jedoch ist auch hier, das Signal schon sehr schwach. Das Verschwinden des Peaks in den Fraktionen lässt sich dadurch erklären, dass sich die Verbindung auf mehrere Fraktionen aufgeteilt haben könnte und so die Konzentration unter das Detektionslimit gesunken sein könnte. Dieser Umstand würde wiederum darauf hinweisen, dass sich p-Coumarinsäure sowohl in Fraktionen mit hoher als auch in Fraktionen mit niedriger Eisenkonzentration zu finden wäre und diese Verbindung daher möglicher Weise nichts mit dem Eisenkomplexierungsverhalten von Huminstoffen zu tun hat.

Eine andere Erklärung für das Fehlen von p-Coumarinsäure könnte eine zu langsame Verarbeitung der Probe nach der Kupferoxidation sein. Versuche haben gezeigt, dass besonders die Zimtsäurederivate p-Coumarinsäure und Ferulasäure Umwandlungsprozessen ausgesetzt sind, während sie in einer Pyridinlösung aufbewahrt werden. Bei der vermutlich äußerst geringen Ausgangskonzentrationen, die das schwache Signal in aus der Urprobe belegen, hätte diese Instabilität besonders große Auswirkungen auf die Nachweisbarkeit dieser beiden Verbindungen gehabt.

Ferulasäure konnte so wie in Schottland I auch in Schottland II in keiner der Fraktionen nachgewiesen werden. Die möglichen Gründe dafür wurden bereits erläutert. Damit ist aber

auch klar, dass die Ferulasäure mit der Eisentragfähigkeit von Huminstoffkomplexen vermutlich nichts zu tun hat.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Rolle von Vanillin, Vanillinsäure, Acetovanillon und Acetosyringon nicht genauer bestimmt werden kann, da sie alle in jeder einzelnen Fraktion vorkommen. Es kann jedoch abgeleitet werden, dass diese Verbindungen nicht unbedingt essentiell für die Komplexierung von Eisen notwendig sind. Syringaaldehyd scheint nicht in die Komplexierung einzugreifen, da dessen Vorkommen nicht an die jeweiligen Konzentrationen von Eisen in den jeweiligen Fraktionen gebunden scheint.

Syringasäure wurde bevorzugt in jenen Fraktionen nachgewiesen in denen auch die Eisenkonzentration am höchsten war. Dies lässt Schlüsse dahingehend zu, dass diese Verbindungen möglicher Weise zur Erhöhung der Eisentragfähigkeit von Huminstoffen beiträgt.

Der Verdacht, der nach Analyse von Schottland I aufkam, dass p-Coumarinsäure so wie die Syringasäure Einfluss auf die Eisentragfähigkeit von Huminstoffen haben könnte, erhärtete sich nicht durch die Auswertung der Ergebnisse von Schottland II. Ob das gänzliche Fehlen der p-Coumarinsäure auf zu lange Verarbeitungszeiten zurückzuführen ist, muss in weiteren Versuchen geklärt werden.

Ferulasäure hat möglicher Weise keinen Einfluss auf die Eisenkomplexierung, da diese auch ohne deren Vorkommen stattfindet. Es kann aber natürlich nicht ausgeschlossen werden, dass die Ferulasäure die Eisenkomplexierungsfähigkeit von Huminstoffen nicht noch steigern würde, wäre sie ebenfalls im Substanzgemisch enthalten.

Konklusion

Die Charakterisierung der Huminstoffe ist ein Unterfangen, das Wissenschaftler schon seit Jahrzehnten beschäftigt und immer noch keine befriedigenden Ergebnisse geliefert hat. Speziell die Auftrennung der Huminstoffe ist bis jetzt nur in einem ungenügenden Ausmaß gelungen, sodass eine genauere Analyse von Reinstoffen nicht möglich war. Diese Bestrebungen sind jedoch zu hinterfragen, könnte es theoretisch durch die Komplexe Synthese von Huminstoffen so sein, dass im Extremfall kein Huminstoffkomplex dem anderen zu 100% gleicht (Ziechmann, 1996). Zielführender wäre es bestimmten Eigenschaften von Huminstoffen auf den Grund zu gehen, wie beispielsweise deren Eisentragfähigkeit.

Genau dies wird in dieser Arbeit versucht. Eine bestimmte Eigenschaft der Huminstoffe, nämlich deren Fähigkeit Eisen zu komplexieren, soll hinsichtlich bestimmter Komponenten, die auf diese Fähigkeit möglicher Weise Einfluss haben, näher charakterisiert werden. Dies ist nach dem derzeitigen Wissensstand in diesem Ausmaß bis jetzt noch nicht versucht worden.

Dabei ergaben sich einige interessante neue Aspekte. Zum einen lieferten die Versuche zum Aussalzen der Huminstoffe aus einer Meerwasserlösung Ergebnisse, die die Bedeutung der Spurensalze stark hervorhoben. Welche Auswirkungen die jeweiligen Salze auf das Ausfallverhalten der Huminstoffe haben müssen weitere Versuchsreihen klären.

Weiters wurde deutlich, dass sich die Chromatogramme der einzelnen Proben der SEC in ihrem Aussehen stark ähneln. Auch aus dem Tannermoor stammende Proben die zum Vergleich gemessen wurden zeigen ein ähnliches Verhalten wie jene aus Schottland.

Ebenfalls deutlich wurde, dass die Verteilung des Eisens auf die jeweiligen Peaks ähnlich war. In den ersten beiden Doppelpeaks wurden jeweils die höchsten Eisenkonzentrationen

gemessen, obwohl die Absorption des zweiten Peaks auf eine mindestens ebenso hohe Konzentration an Huminstoffen schließen lässt.

Auch konnten einige Schlüsse bezüglich der nachzuweisenden Huminstoffkomponenten getroffen werden. So könnte beispielsweise die Syringasäure eine Rolle in der Komplexierung des Eisens spielen.

Literaturverzeichnis

- Abbt-Braun, G.; Lankes, U.; Frimmel, F. H.: Structural characterization of aquatic humic substances. The need for a multiple method approach. *Aquatic Sciences*, 66(2), 151-170, 2004.
- Aines, R.; Friedmann J.: Enabling Cost Effective CO₂ Capture Directly From the Atmosphere, Tech. Rep. No. LLNL-TR-405787 (Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, 2008
- Arrhenius, S.: On the Influence of Carbonic Acid in the Air Upon the Temperature of the Ground. *Philosophical Magazine*, 41, 237-76, 1896.
- Barry, J. P.; Buck, K. R.; Lovera, C. F.; Kuhnz, L.; Whaling, P. J.; Peltzer, E. T.; Walz, P.; Brewer, P. G.: Effects of direct ocean CO₂ injection on deep-sea meiofauna. *Journal of Oceanography*, 60(4), 759-766, 2004.
- Byrne, R. H.; Kester, D. R.: Solubility of hydrous ferric oxide and iron speciation in sea water. *Marine Chemistry*, 4(3), 255-74, 1976.
- Caldeira, K., and Wood L.: Global and Arctic climate engineering: numerical model studies. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 366(1882), 4039-4056, 2008.
- Cao, L.; Caldeira, K.: Can ocean iron fertilization mitigate ocean acidification? *Climatic Change*, 99(1-2), 303-311, 2010.
- Cassar, N.; Bender, M. L.; Barnett, B. A.; Fan S.; Moxim, W. J.; Levy, H., II; Tilbrook, B.: The southern ocean biological response to Aeolian iron deposition. *Science* (Washington, DC, United States), 317(5841), 1067-1070, 2007.
- Clapp, C. E.; Hayes, M. H. B.; Simpson, A. J.; Kingery, W. L.: Chemistry of soil organic matter. *Soil Science Society of America Book Series*, 8, 1-150, 2005.
- Crutzen, P.J.: Albedo enhancement by stratospheric sulfur injections: A contribution to resolve a policy dilemma? *Climatic Change*, 77(3-4), 211-220, 2006.
- Cullen, J. J.; Boyd, P. W.: Predicting and verifying the intended and unintended consequences of large-scale ocean iron fertilization. *Marine Ecology: Progress Series*, 364, 295-301, 2008.
- de Baar, H. J. W.; Gerringa, L. J. A.; Laan, P.; Timmermans, K. R.: Efficiency of carbon removal per added iron in ocean iron fertilization. *Marine Ecology: Progress Series*, 364, 269-282, 2008.
- Duce, R. A.: The impact of atmospheric nitrogen, phosphorus, and iron species on marine biological productivity. *NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences*, 185 (Role Air-Sea Exch. Geochem. Cycling), 497-529, 1986.
- Easterling, D. R.; Meehl, G. A.; Parmesan, C.; Changnon, S. A.; Karl, T. R.; Mearns, L. O.: Atmospheric Science: Climate extremes: observations, modeling, and impacts. *Science* (Washington, D. C.), 289(5487), 2068-2074, 2000.

- Falkowski, P.; Scholes, R. J.; Boyle, E.; Canadell, J.; Canfield, D.; Elser, J.; Gruber, N.; Hibbard, K.; Hogberg, P.; Linder, S.; Mackenzie, F. T.; Moore, B., III; Pedersen, T.; Rosenthal, Y.; Seitzinger, S.; Smetacek, V.; Steffen, W.: The global carbon cycle: A test of our knowledge of earth as a system. *Science* (New York, N.Y.), 290(5490), 291-6, 2000.
- Falkowski, P. G.: Photosynthesis: The paradox of carbon dioxide efflux. *Current Biology*, 7(10), R637-R639, 1997.
- Fung, I. Y.; Doney, S. C.; Lindsay, K.; John, J.: Evolution of carbon sinks in a changing climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(32), 11201-11206, 2005.
- Gerringa L.; Balin, S.; Laan, P.: Fe Containing dissolved organic ligands near the Kerguelen Archipelago in the southern ocean (Indian sector). *Deep Sea res. II* 55:606-621, 2008.
- Gledhill, M.; Van den Berg, C. M. G.: Determination of complexation of iron(III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry. *Marine Chemistry*, 47(1), 41-54, 1994.
- Gore, A. Jr.: We must challenge the unthinkable. *Integration* (Tokyo, Japan), (31), 18-23, 1992.
- Gore, A., Jr.: *An Inconvenient Truth: The Planetary Emergency of Global Warming and What We Can Do About It*. New York: Rodale, 2006.
- Handel, M. D.; Risbey, J. S.: An annotated bibliography on the greenhouse effect and climate change. *Climatic Change*, 21(2), 97-255, 1992.
- Hart, D.: Strategies of research policy advocacy: Anthropogenic climate change research, 1957-1974. Cambridge, MA, John F. Kennedy School of Government, Harvard University. Report 92-08, 1992.
- Hayes, M. H. B.; Tseng, T.Y.; Wang, M.K.: Chemistry of soil organic matter. *Taiwan Linye Kexue*, 22(3), 215-226, 2007.
- Hedges, J.I.; Ertel, J.R. Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products. *Analytical Chemistry*, 54, 174-178, 1982.
- Hepple, R. P.; Benson, S. M.: Geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy: Performance requirements and the implications of surface seepage. *Environmental Geology* (Berlin, Germany), 47(4), 576-585, 2005.
- Hermann, W.A. The Sodium Hypochlorite Oxidation of Humic Acids and Prepared Lignins. *Diplomarbeit*, University of Albery 1977.
- Hudson, R. J. M.; Covault, D. T.; Morel, F. M. M.: Investigations of iron coordination and redox reactions in seawater using iron-59 radiometry and ion-pair solvent extraction of amphiphilic iron complexes. *Marine Chemistry*, 38(3-4), 209-35, 1992.
- Keeling, C. D.: Climate change and carbon dioxide: An introduction. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 94(16), 8273-8274, 1997.

- Keith, D. W.: Why Capture CO₂ from the Atmosphere? *Science* (Washington, DC, United States), 325(5948), 1654-1655, 2009.
- Kelemen, P. B.; Matter, J.: In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(45), 17295-17300, 2008.
- Kondo, Y.; Takeda, S.; Furuya, K.: Distribution and speciation of dissolved iron in the Sulu Sea and its adjacent waters. *Deep-Sea Research, Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54(1-2), 60-80, 2007.
- Kuma, K.; Nishioka, J.; Matsunaga, K.: Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators. *Limnol. Oceanogr.*, 41(3), 396-407, 1996.
- Kuma, K., and Matsunaga, F.L.: Availability of colloidal ferric oxides to coastal marine phytoplankton. *Mar. Biol.*, 122, 1-11, 1995.
- Larcher, W.: *Ökophysiologie der Pflanzen*. Stuttgart: Ulmer, 2001.
- Lenton, T. M., and Vaughan, N. E.: The radiative forcing potential of different climate geoengineering options. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 9, 2559–2608, 2009.
- Liu, X.; Millero, F. J.: The solubility of iron in seawater. *Marine Chemistry*, 77(1), 43-54, 2002.
- Louchouart, P.; Opsahl, S.; Benner, R.: Isolation and quantification of dissolved lignin from natural waters using solid-phase extraction and GC/MS. *Analytical Chemistry*, 72, 2780-2787, 2000.
- Lovelock, J. E., and Rapley, C. G.: Ocean pipes could help the Earth to cure itself. *Nature* (London, United Kingdom), 449(7161), 403, 2007.
- MacCarthy, P.: The principles of humic substances: An introduction to the first principle. *Special Publication - Royal Society of Chemistry*, 273 (Humic Substances), 19-30, 2001.
- Maldal, T., and Tappel, I. M.: CO₂ underground storage for Snøhvit gas field development. *Energy* (Amsterdam, Netherlands), 29(9-10), 1403-1411, 2004.
- Mautner, M.: A space-based solar screen against climate warming. *Journal of the British Interplanetary Society*, 44, 135–138, 1991.
- McCright, A. M., and Dunlap R. E.: Defeating Kyoto: The Conservative Movement's impact on U.S. climate change policy. *Social Problems*, 50, 348-73, 2003.
- McInnes, C. R.: Minimum mass solar shield for terrestrial climate control. *Journal of the British Interplanetary Society*, 55, 307–311, 2002.
- Millero, F. J.: The marine inorganic carbon cycle. *Chem. Rev.*, 107 (2), 308-341, 2007.

- Oreskes, N.: The Scientific Consensus on Climate Change. *Science* (Washington, DC, United States) 307(5708), 2005.
- Pollard, R. T.; Salter, I.; Sanders, R. J.; Lucas, M. I.; Moore, C. M.; Mills, R. A.; Statham, P. J.; Allen, J. T.; Baker, A. R.; Bakker, D. C. E.; Charette, M. A.; Fielding, S.; Fones, G. R.; French, M.; Hickman, A. E.; Holland, R. J.; Hughes, J. A.; Jickells, T. D.; Lampitt, R. S.; Morris, P. J.; Nedelec, F. H.; Nielsdottir, M.; Planquette, H.; Popova, E. E.; Poulton, A. J.; Read, J. F.; Seeyave, S.; Smith, T.; Stinchcombe, M.; Taylor, S.; Thomalla, S.; Venables, H. J.; Williamson, R.; Zubkov, M. V.: Southern Ocean deep-water carbon export enhanced by natural iron fertilization. *Nature* (London, United Kingdom), 457(7229), 577-580, 2009.
- Raven, J. A., and Falkowski, P. G.: Oceanic sinks for atmospheric CO₂. *Plant, Cell and Environment*, 22(6), 741-755, 1999.
- Ridgwell, A.; Singarayer, J. S.; Hetherington, A. M.; Valdes, P. A.: Tackling regional climate change by leaf albedo biogeoeengineering. *Current Biology*, 19, 146–150, 2009.
- Riedl, E.: *Anorganische Chemie* (4.Auflage). Berlin: de Gruyter, 1994.
- Rose, A. L., and Waite, T. D.: Kinetics of iron complexation by dissolved natural organic matter in coastal waters. *Marine Chemistry*, 84(1-2), 85-103, 2003.
- Royal Society. *Geoengineering the climate: science, governance and uncertainty*. (2009).
- Royal Society. *The role of land carbon sinks in mitigating global climate change*. Policy document 10/01, 2001.
- Salter, S.; Sortino, G.; Latham, J.: Sea-going hardware for the cloud albedo method of reversing global warming. *Philosophical Transactions of The Royal Society A*, 366(1882), 3989-4006, 2008.
- Schuiling, R. D.; Krijgsman, P.: Enhanced Weathering: An Effective and Cheap Tool to Sequester CO₂. *Climatic Change*, 74(1-3), 349-354, 2006.
- Schuur, E. A. G.; Vogel, J. G.; Crummer, K. G.; Lee, H.; Sickman, J. O.; Osterkamp, T. E.: The effect of permafrost thaw on old carbon release and net carbon exchange from tundra. *Nature* (London, United Kingdom), 459(7246), 556-559, 2009.
- Senesi, N.; Plaza, C.; Brunetti, G.; Polo, A.: A comparative survey of recent results on humic-like fractions in organic amendments and effects on native soil humic substances. *Soil Biology & Biochemistry*, 39(6), 1244-1262, 2007.
- Sigg, W., and Stumm, L.: *Aquatische Chemie. Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer*. Wiesbaden: Teubner, 1998.
- Smetacek, V., and Naqvi, S. W. A.: The next generation of iron fertilization experiments in the Southern Ocean. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 366(1882), 3947-67, 2008.
- Steeneveldt, R.; Berger, B.; Torp, T. A.: CO₂ capture and storage: Closing the knowing-doing gap. *Chemical Engineering Research and Design*, 84(A9), 739-763, 2006.

- Stevenson, F. J.: *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. New York: Wiley, 1994.
- Strong, A.; Chisholm, S.; Miller, C.; Cullen, J.: Ocean fertilization: Time to move on. *Nature* (London, United Kingdom), 461(7262), 347-348, 2009.
- Tuck, A. F.; Donaldson, D. J.; Hitchman, M. H.; Richard, E. C.; Tervahattu, H.; Vaida, V.; Wilson, J. C.: On geoengineering with sulphate aerosols in the tropical upper troposphere and lower stratosphere. *Climatic Change*, 90(3), 315-331, 2008.
- Wanninkhof, R., and McGillis, W. R.: A cubic relationship between air sea CO₂ exchange and wind speed. *Geophys. Res. Lett.*, 26(13), 1889-1892, 1999.
- Watson, A. J.; Schuster, U.; Bakker, D. C. E.; Bates, N. R.; Corbiere, A.; Gonzalez-Davila, M.; Friedrich, T.; Hauck, J.; Heinze, C.; Johannessen, T.; Koertzing, A.; Metzl, N.; Olafsson, J.; Olsen, A.; Oschlies, A.; Padin, X. A.; Pfeil, B.; Santana-Casiano, J. M.; Steinhoff, T.; Telszewski, M.; Rios, A. F.; Wallace, D. W. R.; Wanninkhof, R.: Tracking the Variable North Atlantic Sink for Atmospheric CO₂. *Science* (Washington, DC, United States), 326(5958), 1391-1393, 2009.
- Weart, S. R.: The discovery of the risk of global warming. *Physics Today* 50(1), 34-40, 1997.
- Wu, J., and Luther, G. W., III.: Complexation of Fe (III) by natural organic ligands in the Northwest Atlantic Ocean by a competitive ligand equilibration method and a kinetic approach. *Marine Chemistry*, 50(1-4), 159-77, 1995.
- Zeman, F. S., and Keith, D. W.: Carbon neutral hydrocarbons. *Philosophical Transactions of the Royal Society, A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences*, 366(1882), 3901-3918, 2008.
- Zhao, X.Y.; Qian, J.L.; Wang, J.; He, Q.-Y.; Wang, Z.L.; Chen, C.Z.: Using a tree ring ¹³C annual series to reconstruct atmospheric CO₂ concentration over the past 300 years. *Pedosphere*, 16(3), 371-379, 2006.
- Ziechmann, W.: *Huminstoffe und ihre Wirkung*. Berlin: Spektrum, 1996.

Danksagung

Ich möchte mich ganz herzlich bei meiner Betreuerin Ao. Univ.-Prof. Dr. Regina Krachler bedanken, die nicht nur die Idee für diese Diplomarbeit hatte, sondern auch die Proben über dreitausend Kilometer von Schottland zur Analyse ins Labor brachte.

Ebenfalls möchte ich mich ganz besonders bei Dr. Franz Jirsa bedanken, der mich mit Rat, Hilfe und Anleitung zur Lösung auftretender Probleme geführt hat, und darüber hinaus auch noch alle ICP-OES Messungen durchgeführt hat ohne die diese Arbeit nicht zu Stande gekommen wäre.

Ebenfalls gilt meinen Kollegen Dr. Daniel Kogelnig, Dr. Anja Stojanovic und Mag. Cornelia Morgenbesser mein Dank, für ihre Hilfe und Unterstützung, die mir das Arbeiten im Labor leicht gemacht haben.

Meiner ganzen Familie und speziell meiner Lebensgefährtin Sabina danke ich für ihre Nachsicht, Herzlichkeit und moralische Unterstützung auch in Zeiten in denen nicht alles so funktioniert hat, wie ich es mir vorgestellt habe.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Kittinger Richard

Geb. am 01.12.1983 in Wien

Ledig

Ausbildung:

1990-1994 Volksschule Flotowgasse Wien

1994-2002 Bundesrealgymnasium Krems

Juni 2002 Matura

Oktober 2002
– Mai 2003 Wehrdienst, Hesserkaserne St.Pölten

September 2003
Immatriculation an der Universität Wien:
Studienrichtung Lehramt Chemie/Englisch

August 2006
– Mai 2007 Joint Studies Auslandsaufenthalt an der University of Ottawa

August 2008
– Jänner 2009 ERASMUS Auslandsaufenthalt an Lunds Universitet

Anhang

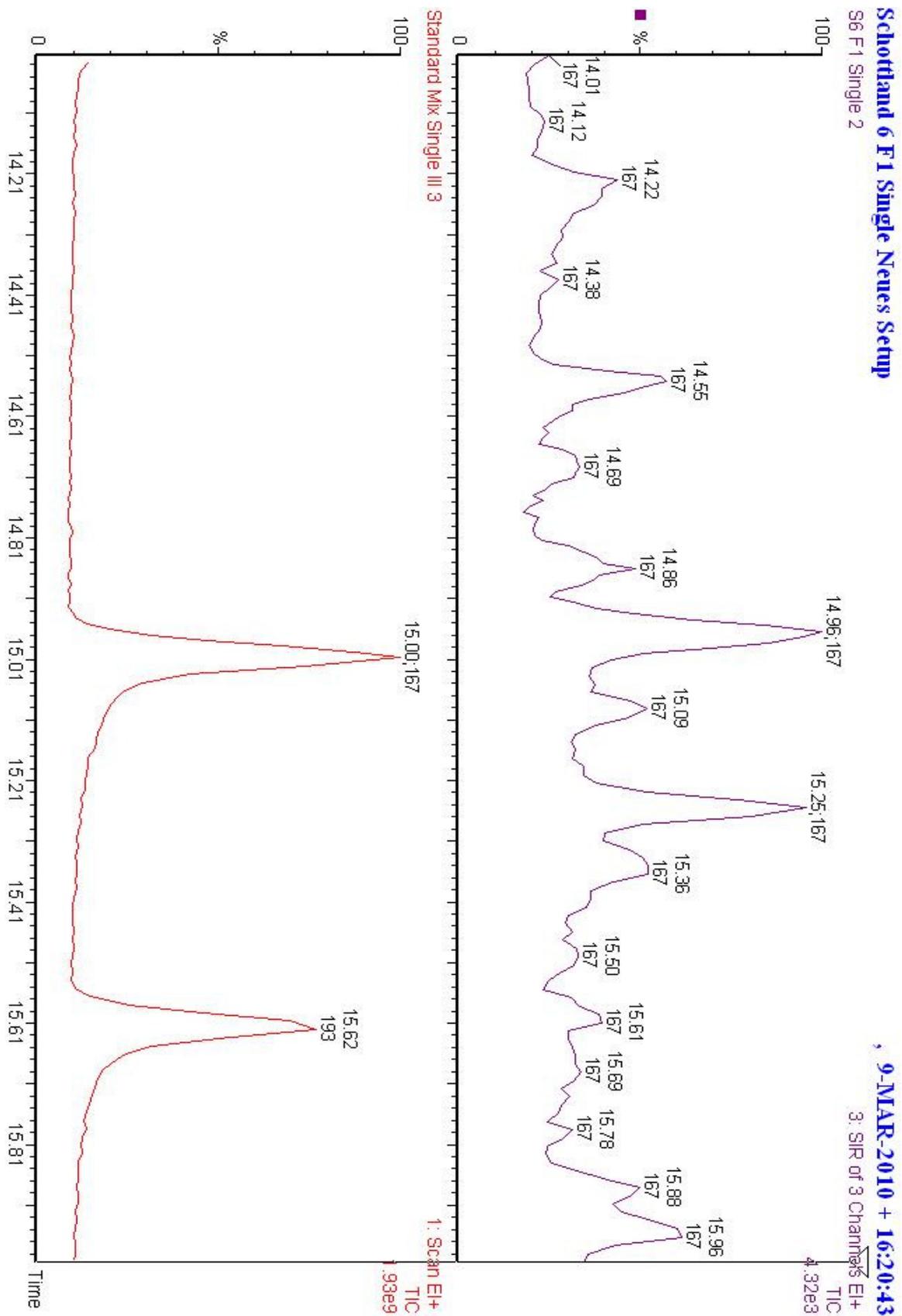


Abbildung 22 - Vergleich des MS Chromatogramms von Ethylvanillin in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 2 von Schottland I

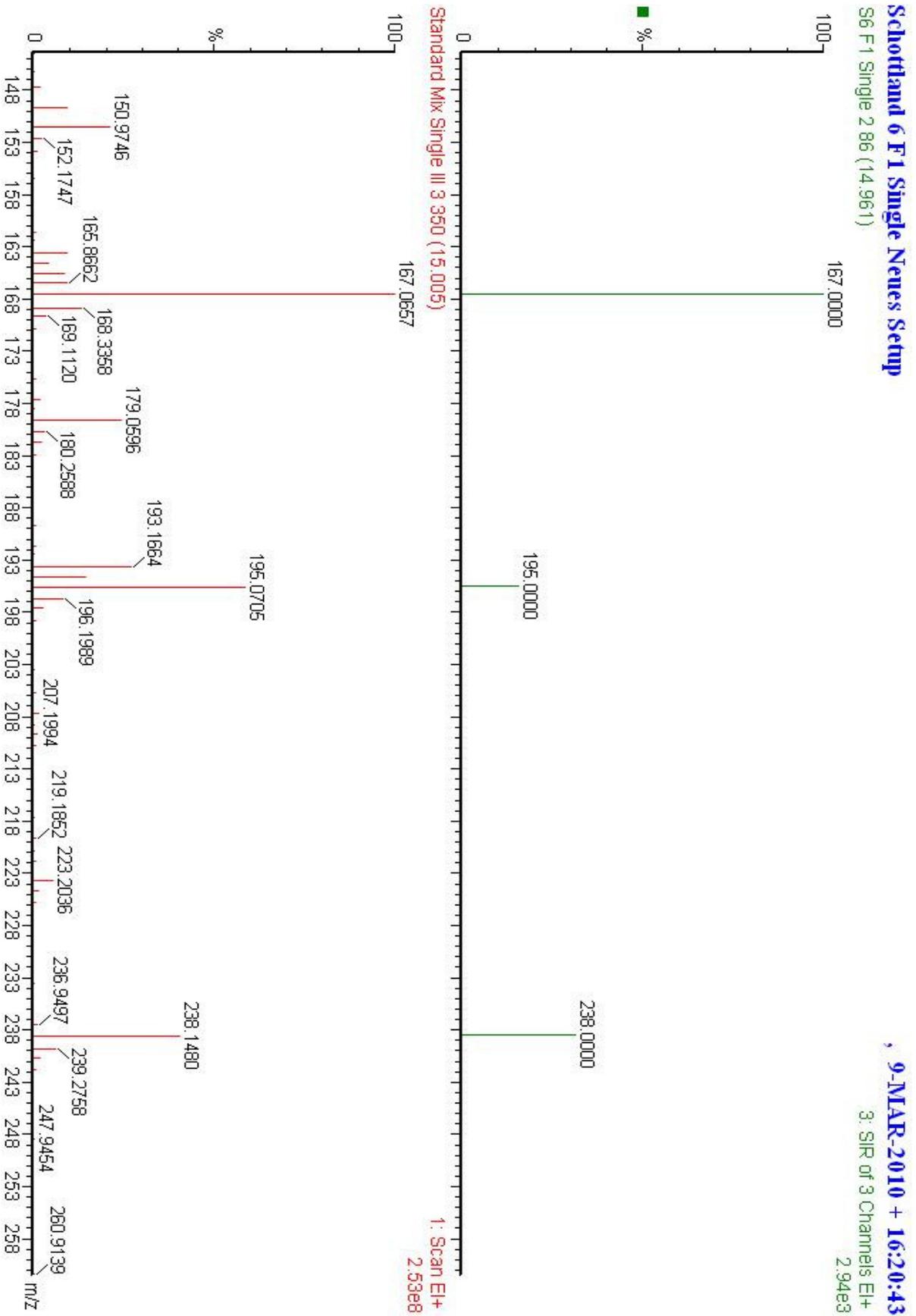


Abbildung 23 – Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillin in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 2 von Schottland I

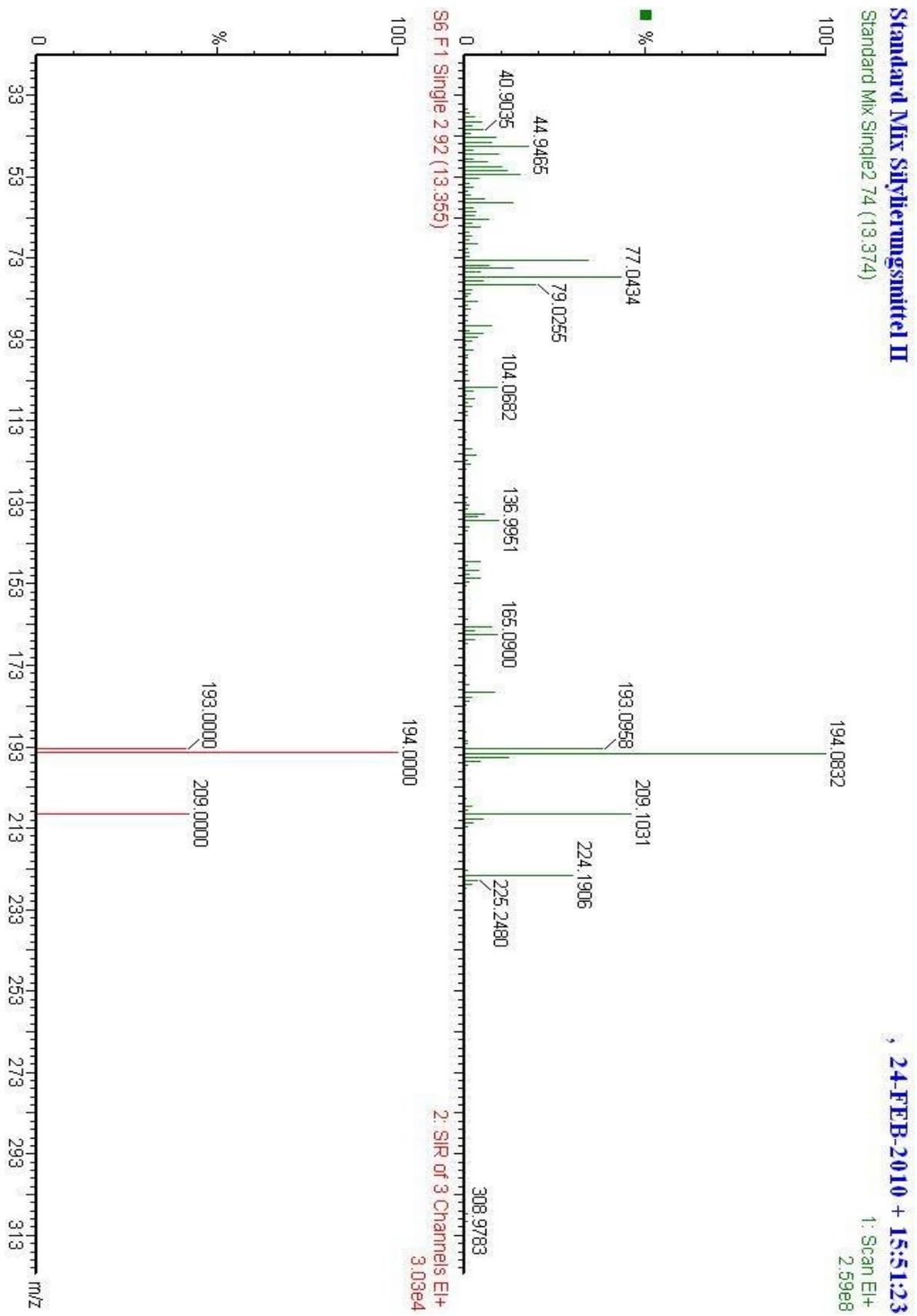


Abbildung 24 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillin in Fraktion 2 von Schottland I

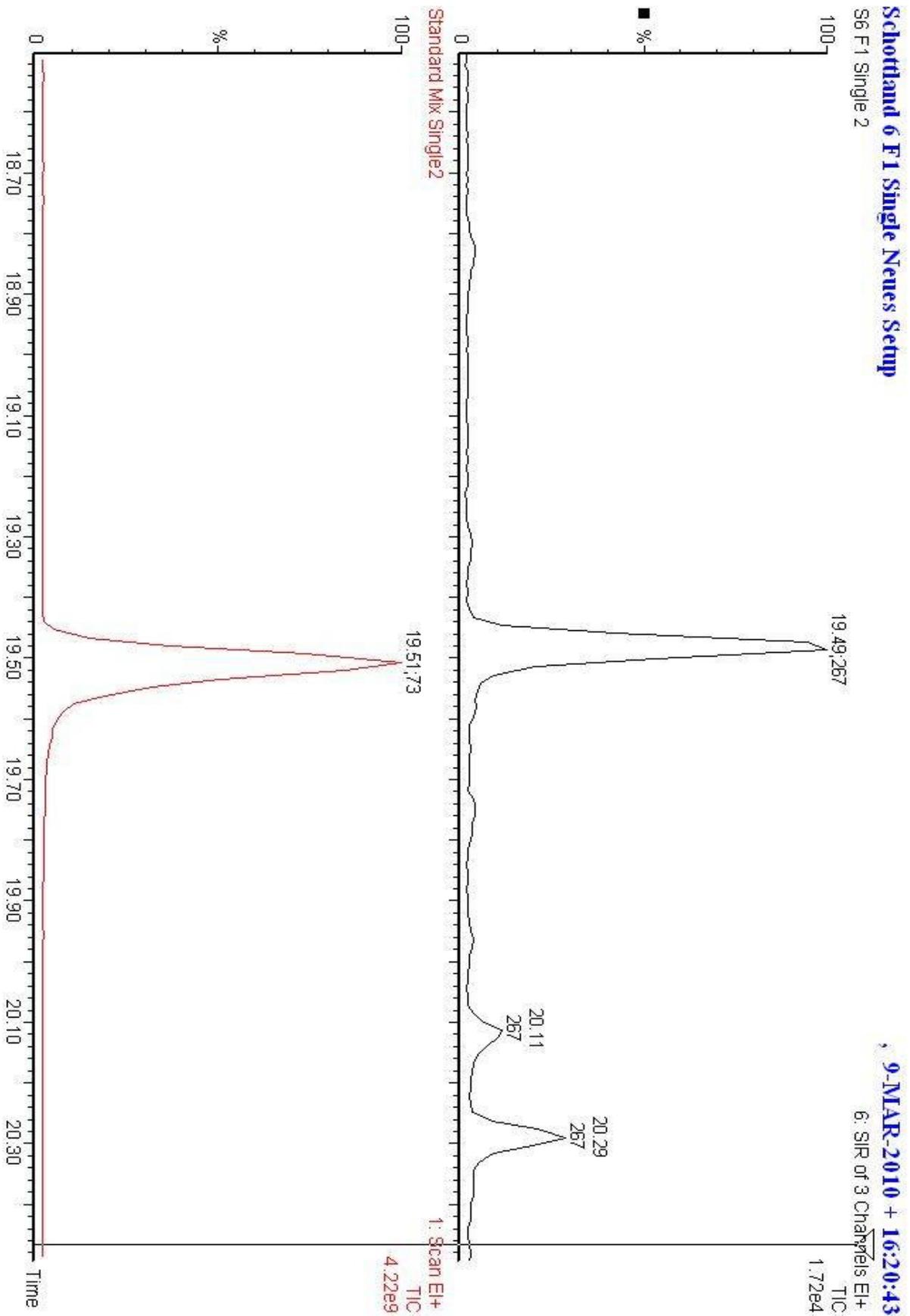


Abbildung 25 – Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillinsäure in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 2 von Schottland I

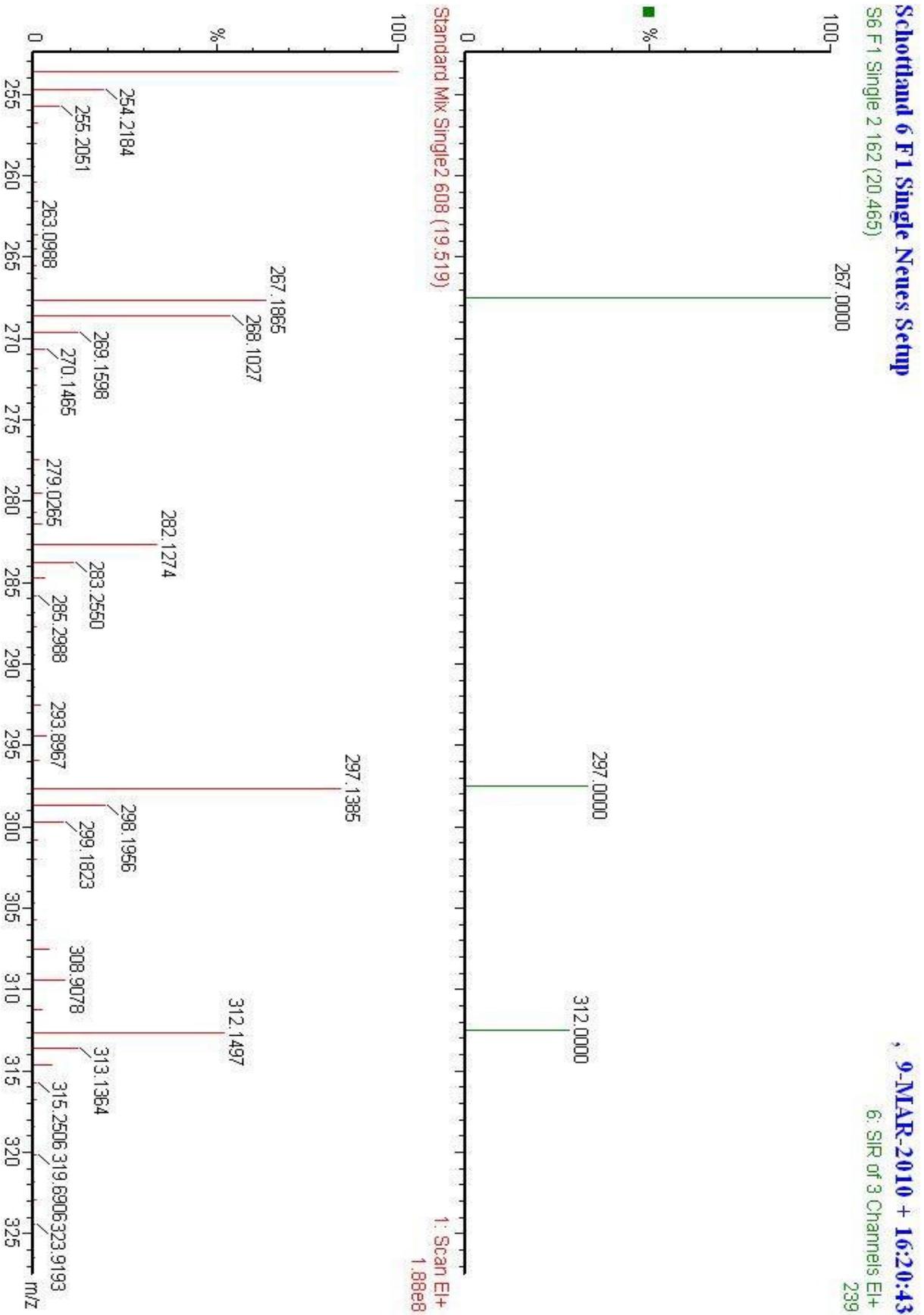


Abbildung 26 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillinsäure in Fraktion 2 von Schottland 1

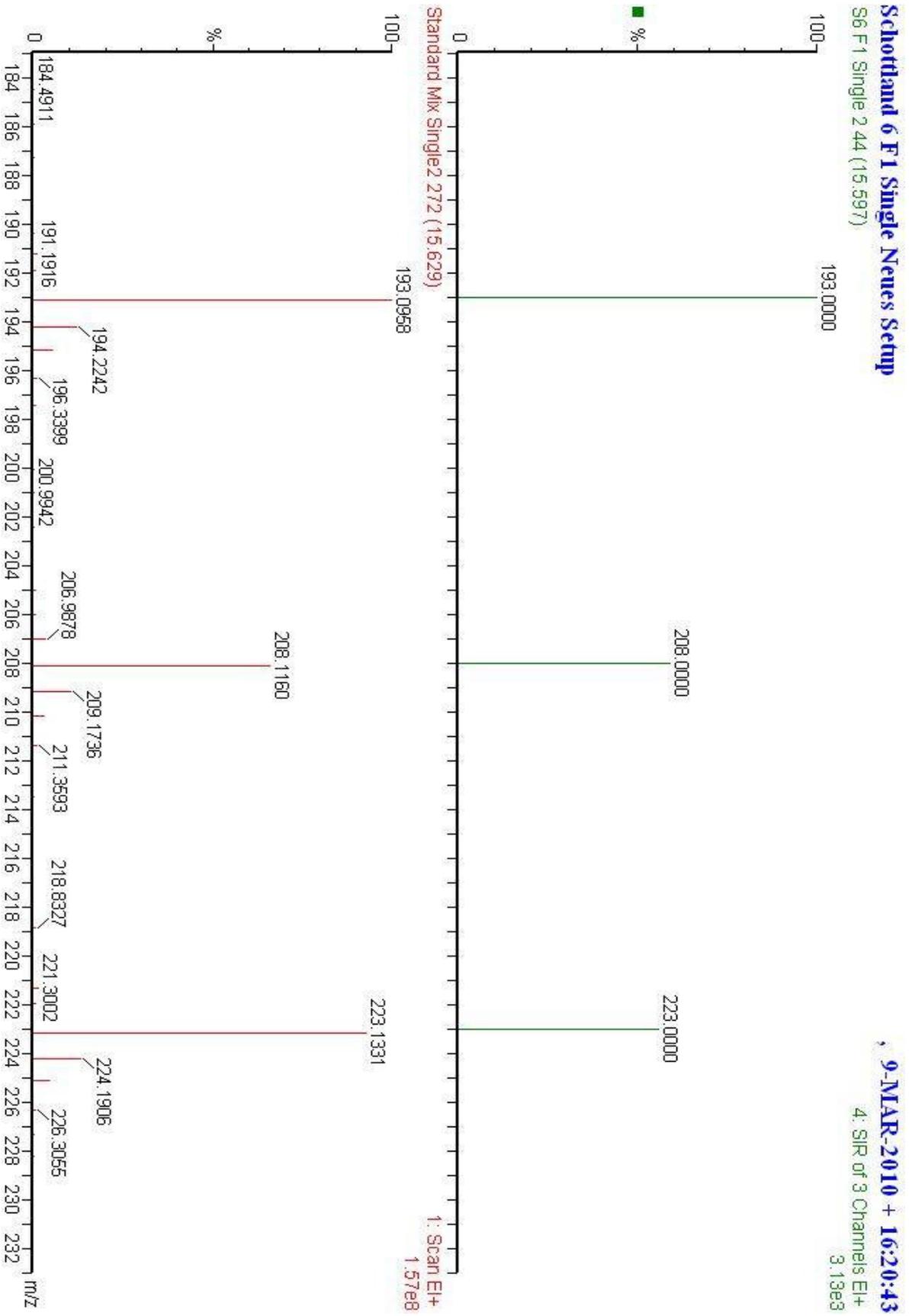


Abbildung 28 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetovanillon in Fraktion 2 von Schottland I

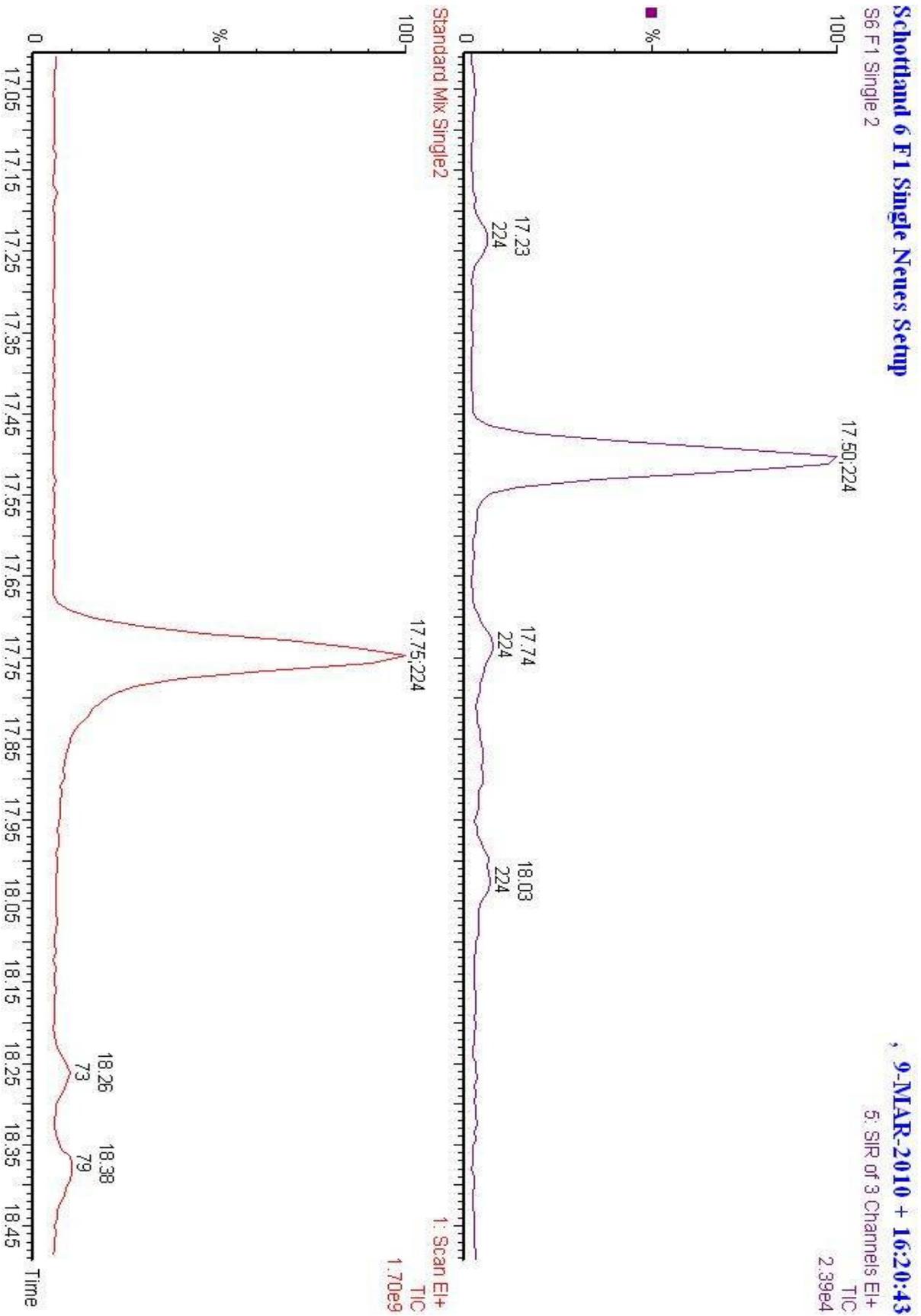


Abbildung 29 – Vergleich des MS Chromatogramms von Syringaldehyd in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 2 von Schottland I

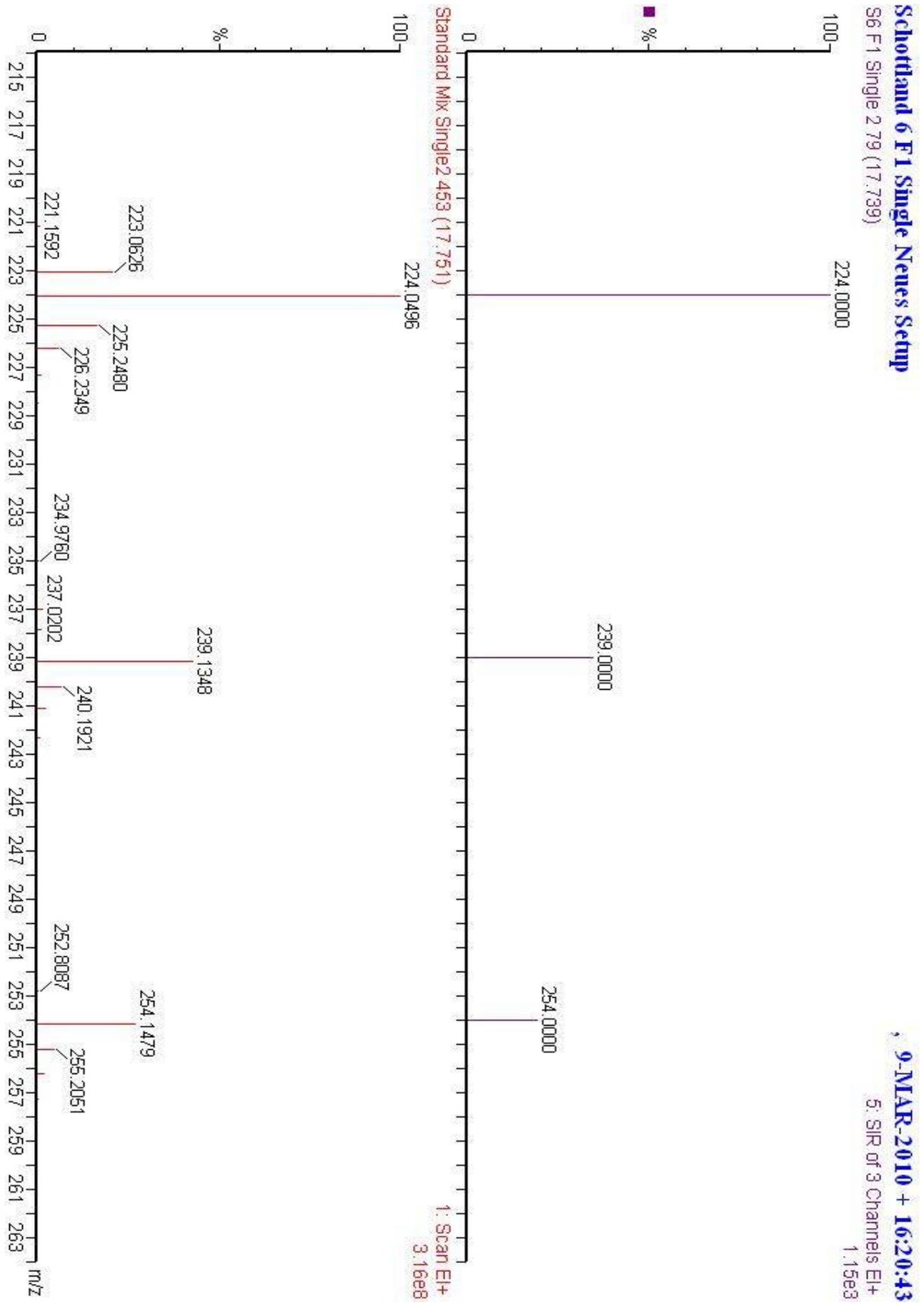


Abbildung 30 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringaldehyd in Fraktion 2 von Schottland I

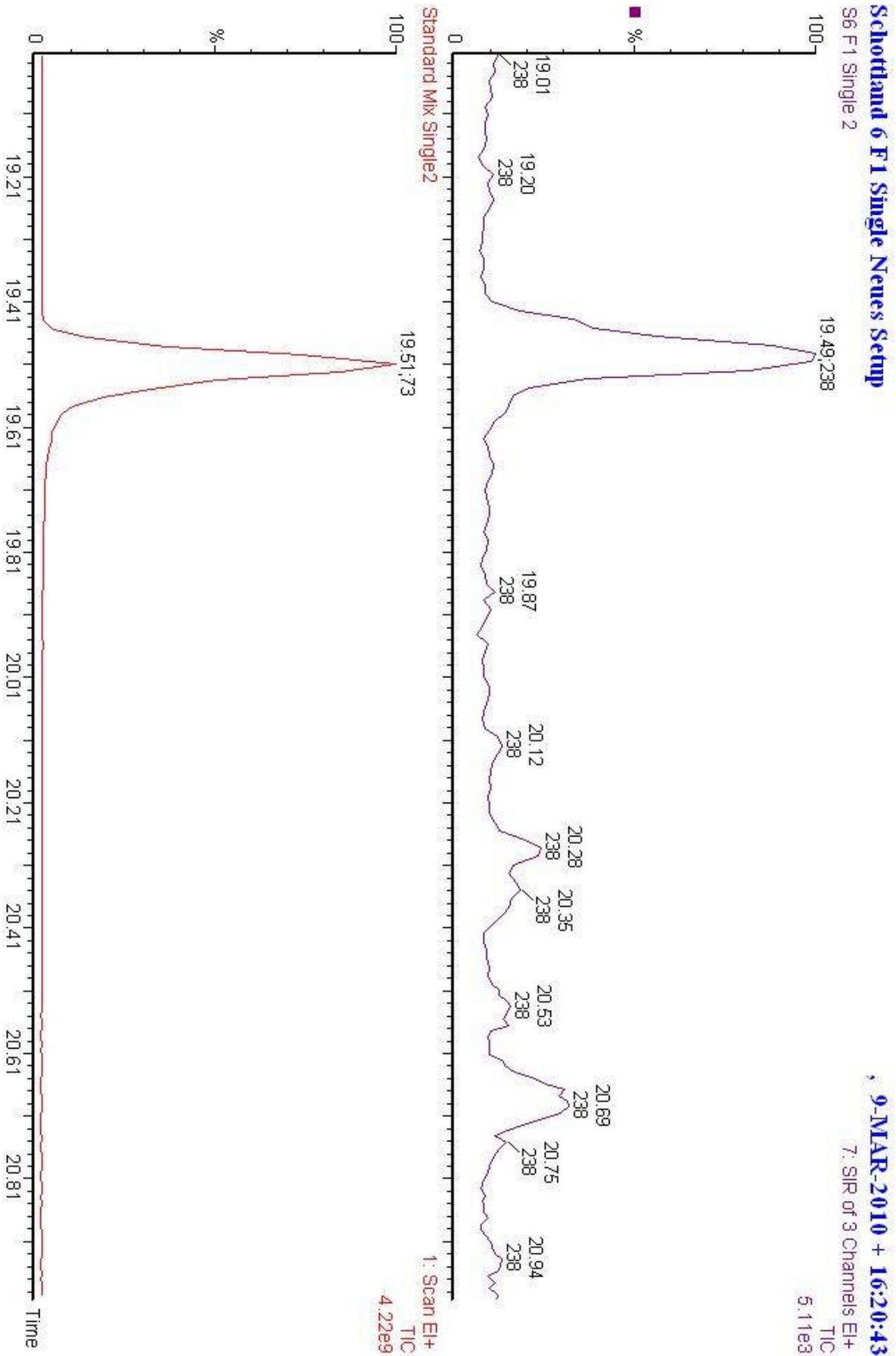


Abbildung 31 – Vergleich des MS Chromatogramms von Acetosyringon in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 2 von Schottland I

Schottland 6 F1 Single Neues Setup

S6 F1 Single 2.36 (19.490)

9-MAR-2010 + 16:20:43

7: SIR of 3 Channels EI+
2.85e3

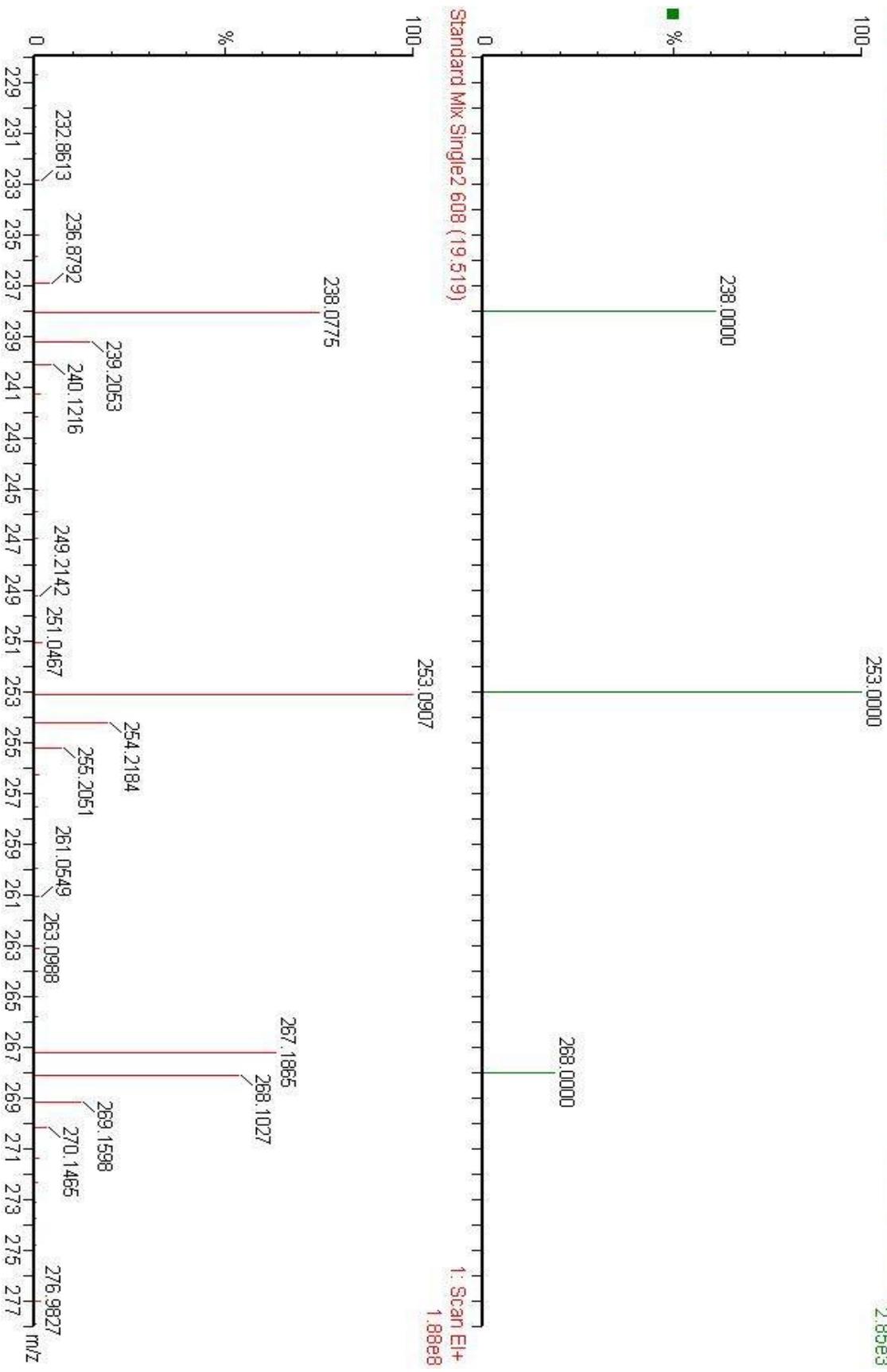


Abbildung 32 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetosyringon in Fraktion 2 von Schottland I

Schottland 6 F1 Single Neues Setup

S6 F1 Single 2

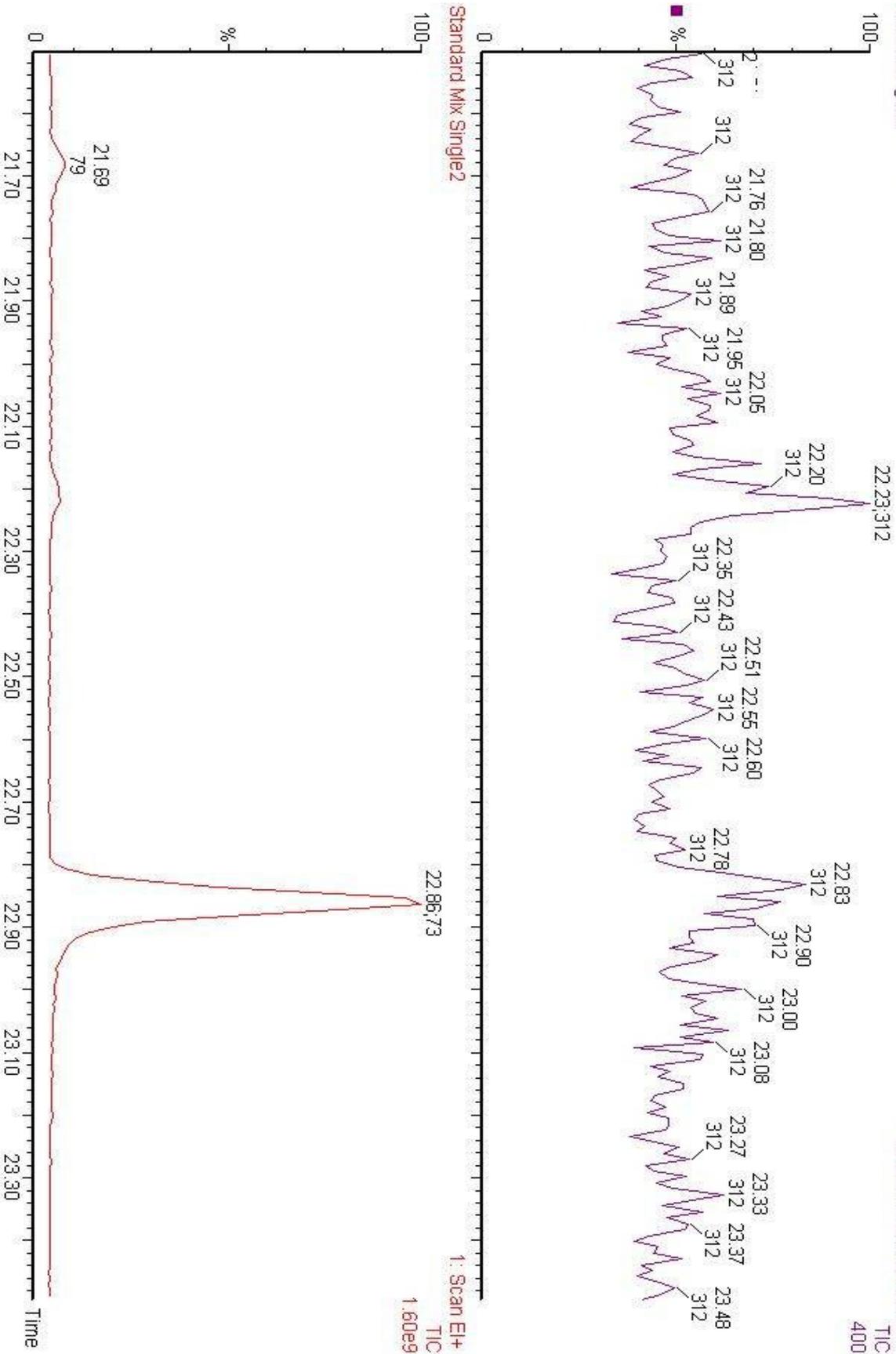


Abbildung 33 – Vergleich des MS Chromatogramms von Syringasäure in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 2 von Schottland I

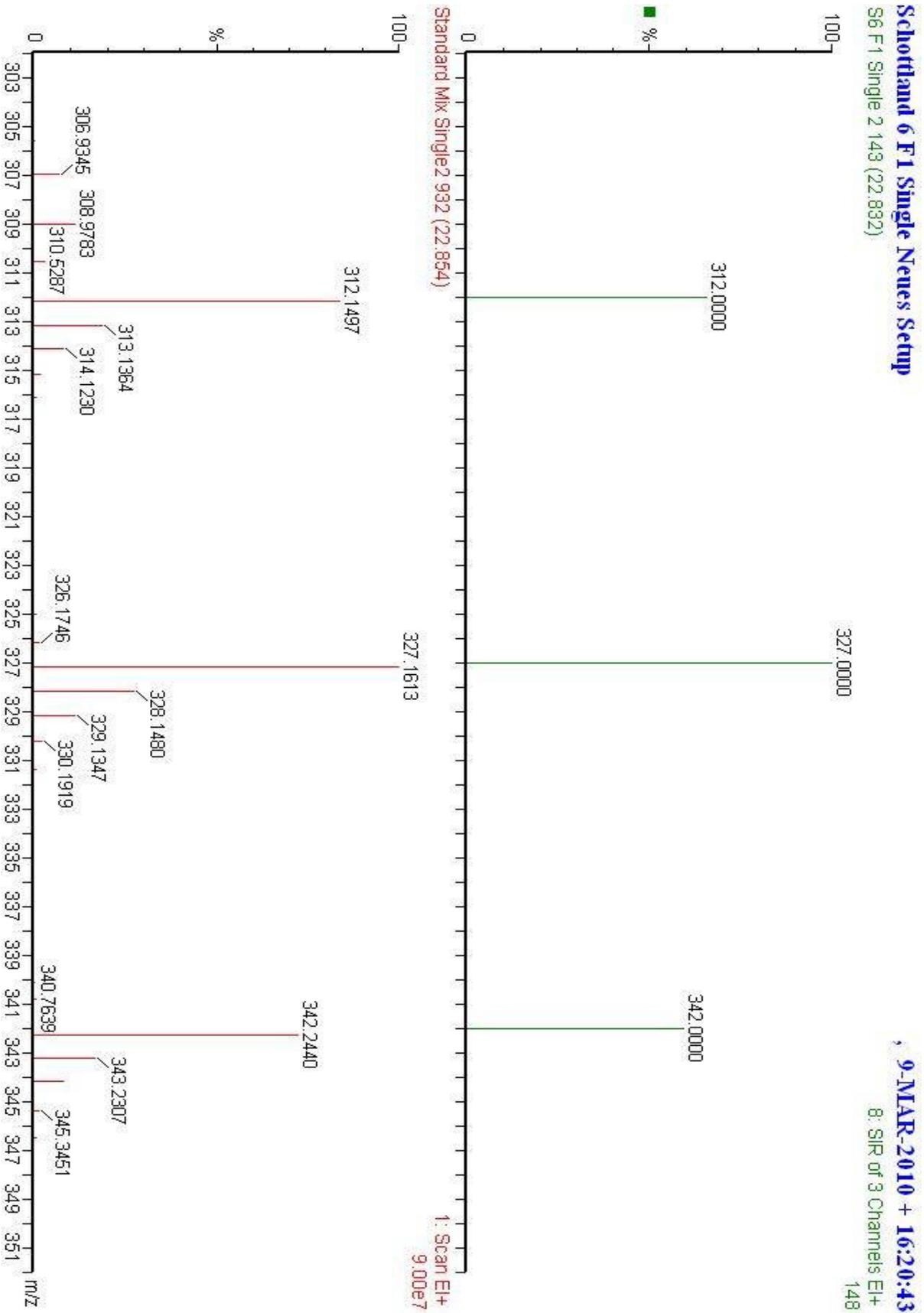


Abbildung 34 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringasäure in Fraktion 2 von Schottland I

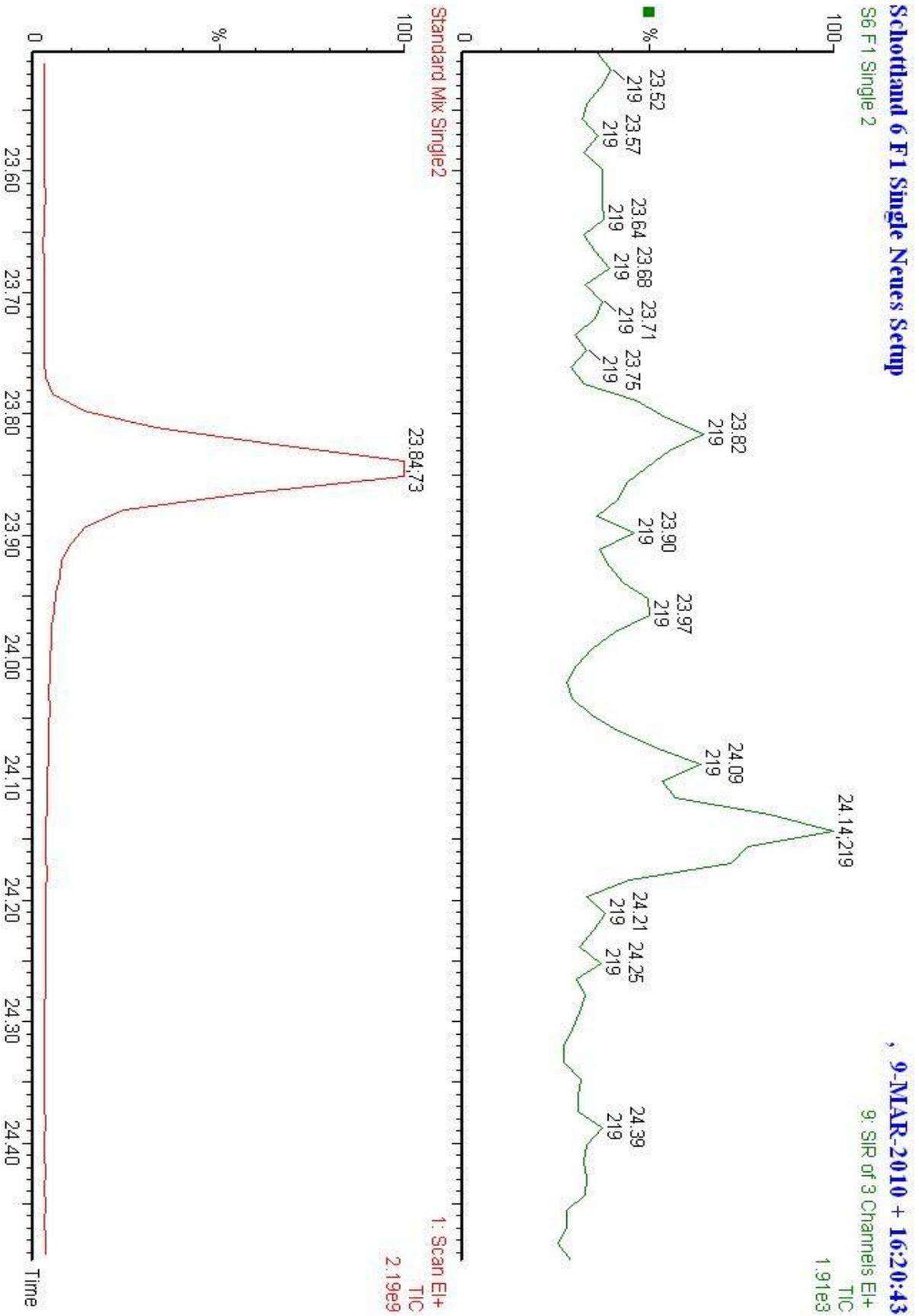


Abbildung 35 – Vergleich des MS Chromatogramms von p-Coumarinsäure in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 2 von Schottland I

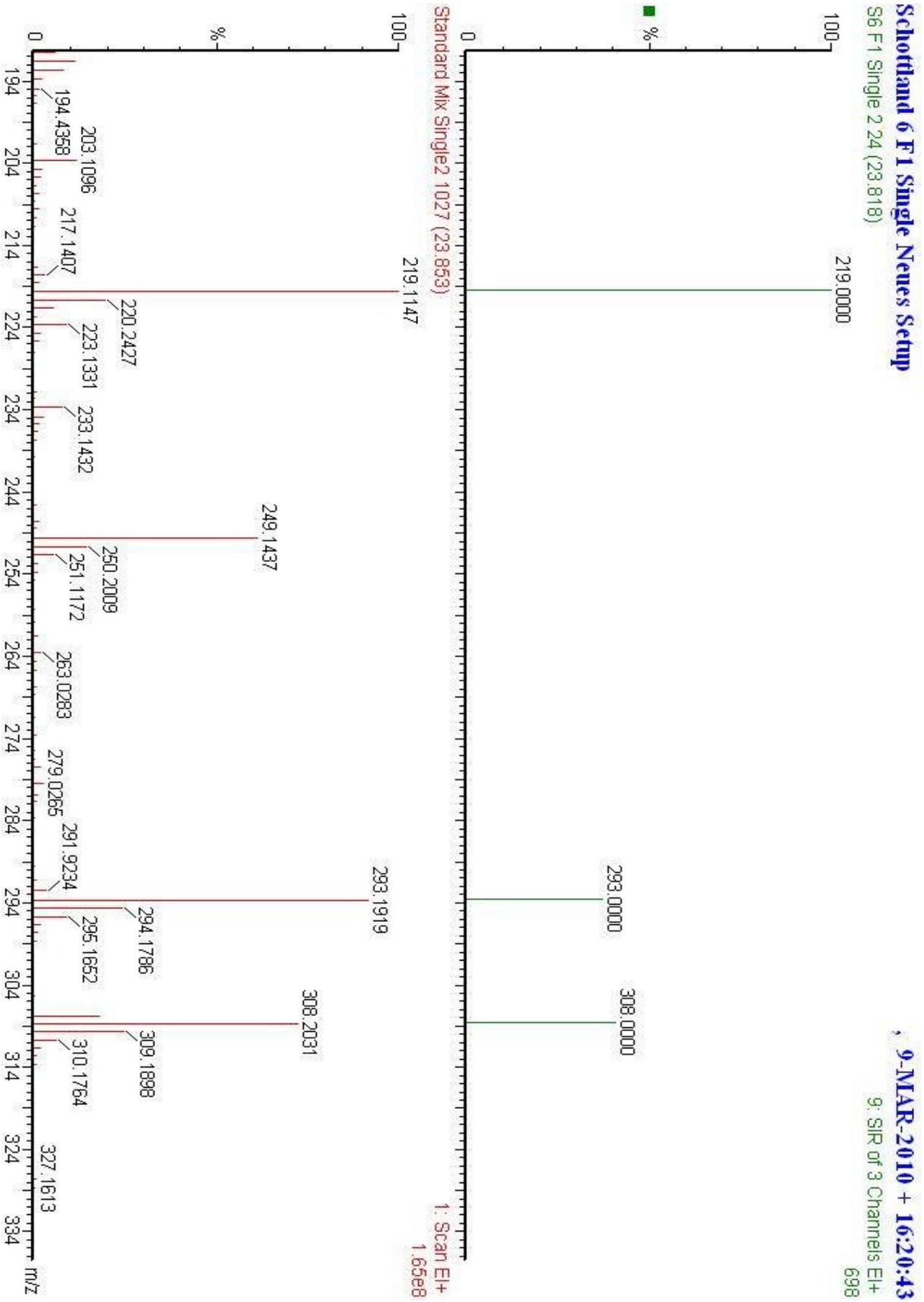


Abbildung 36 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von p-Coumarinsäure in Fraktion 2 von Schottland I

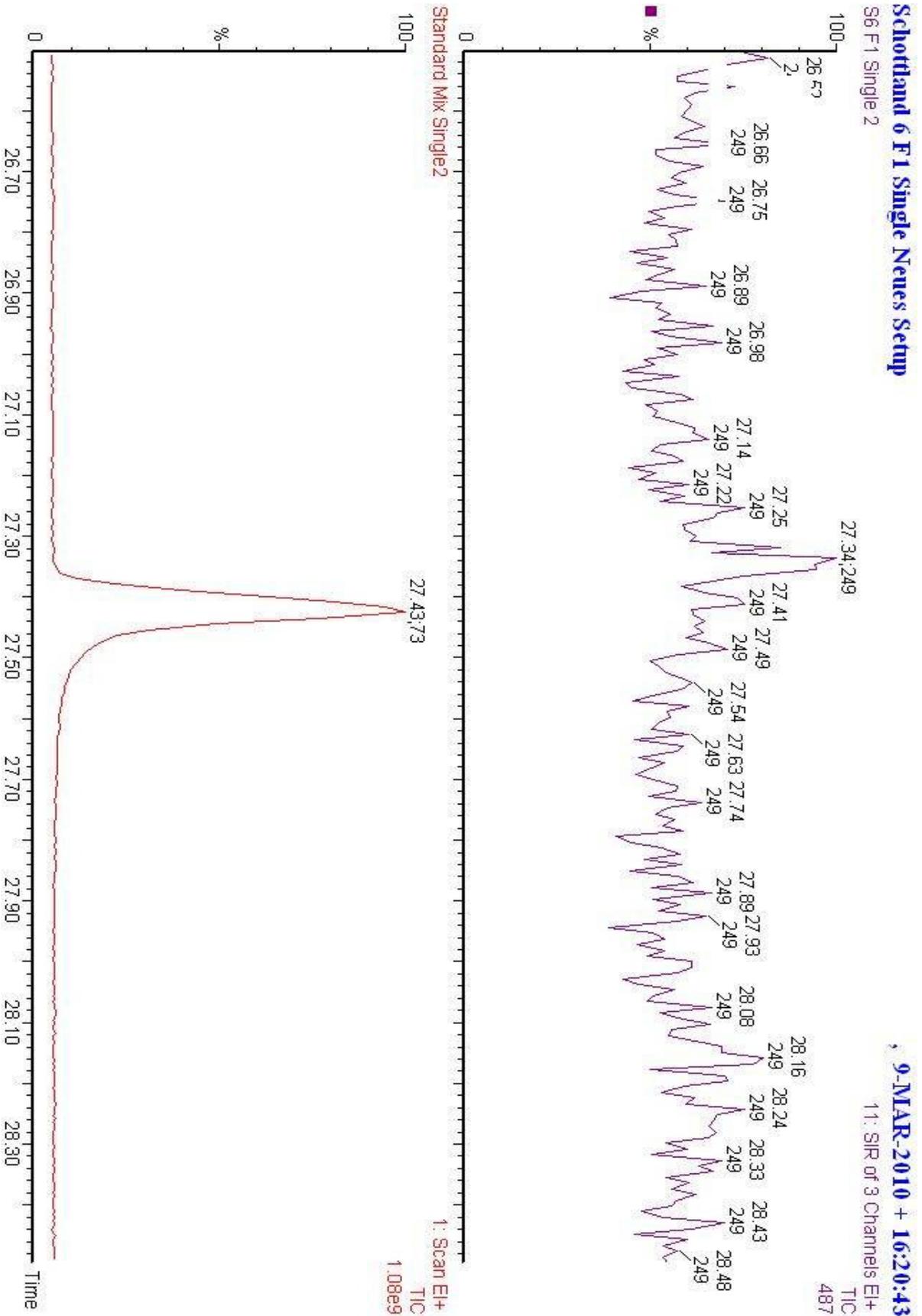


Abbildung 37 – Vergleich des MS Chromatogramms von Ferulasäure in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 2 von Schottland I

Schottland 6 F1 Single Neues Setup

S6 F1 Single 2.91 (27.348)

9-MAR-2010 + 16:20:43

11: SIR of 3 Channels EI+ 287

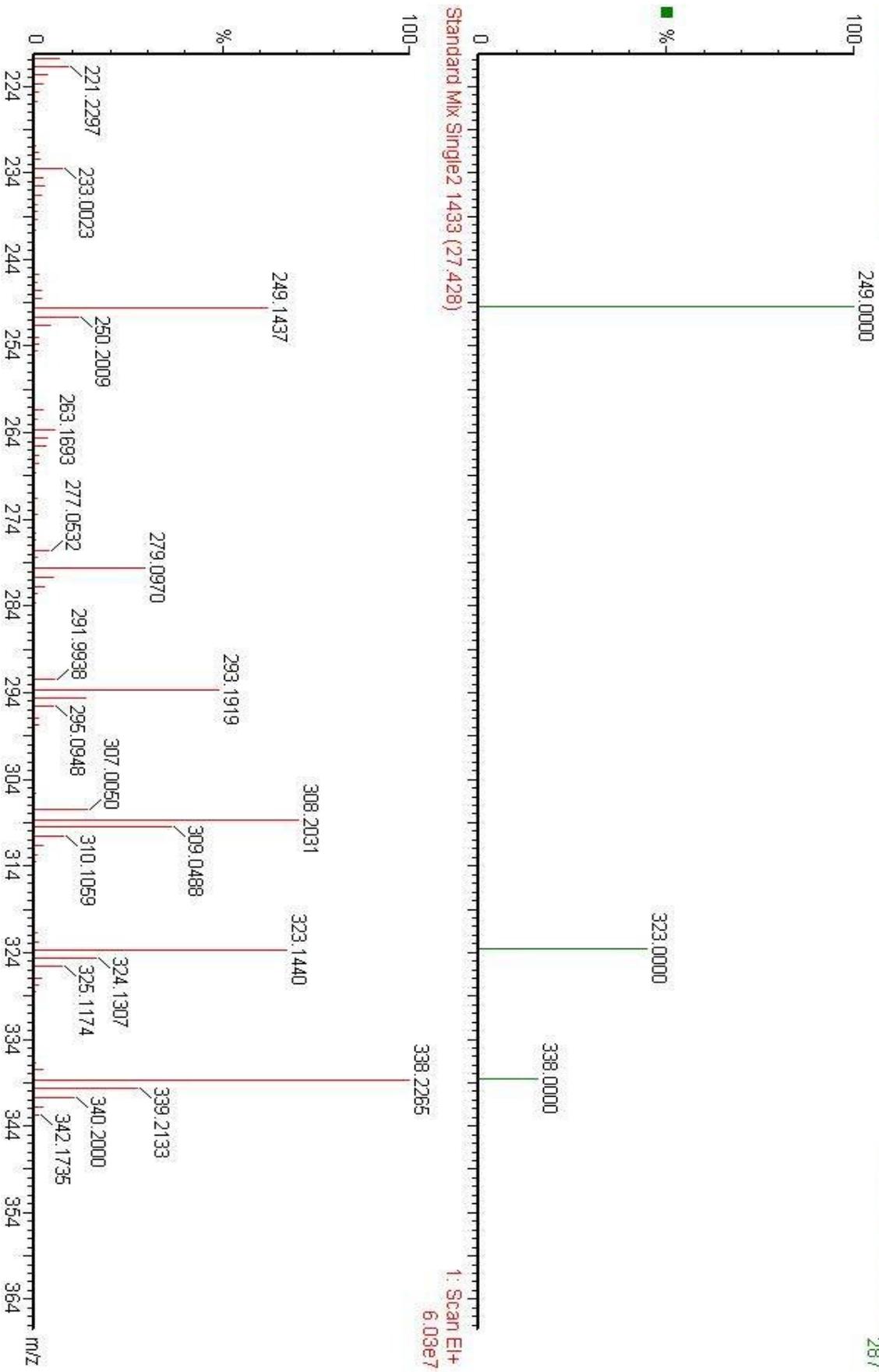


Abbildung 38 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ferulsäure in Fraktion 2 von Schottland I

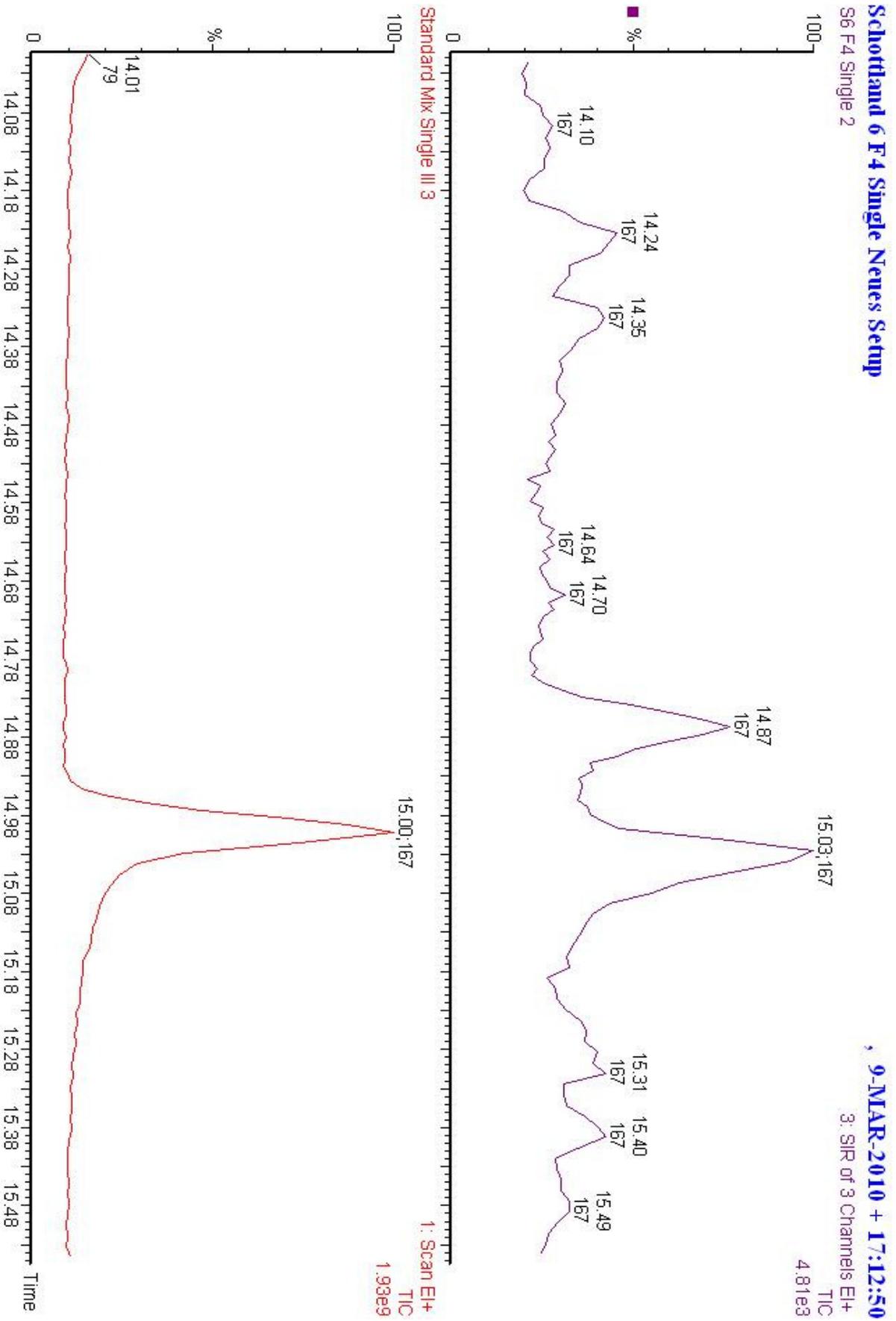


Abbildung 39 - Vergleich des MS Chromatogramms von Ethylvanillin in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 4 von Schottland I

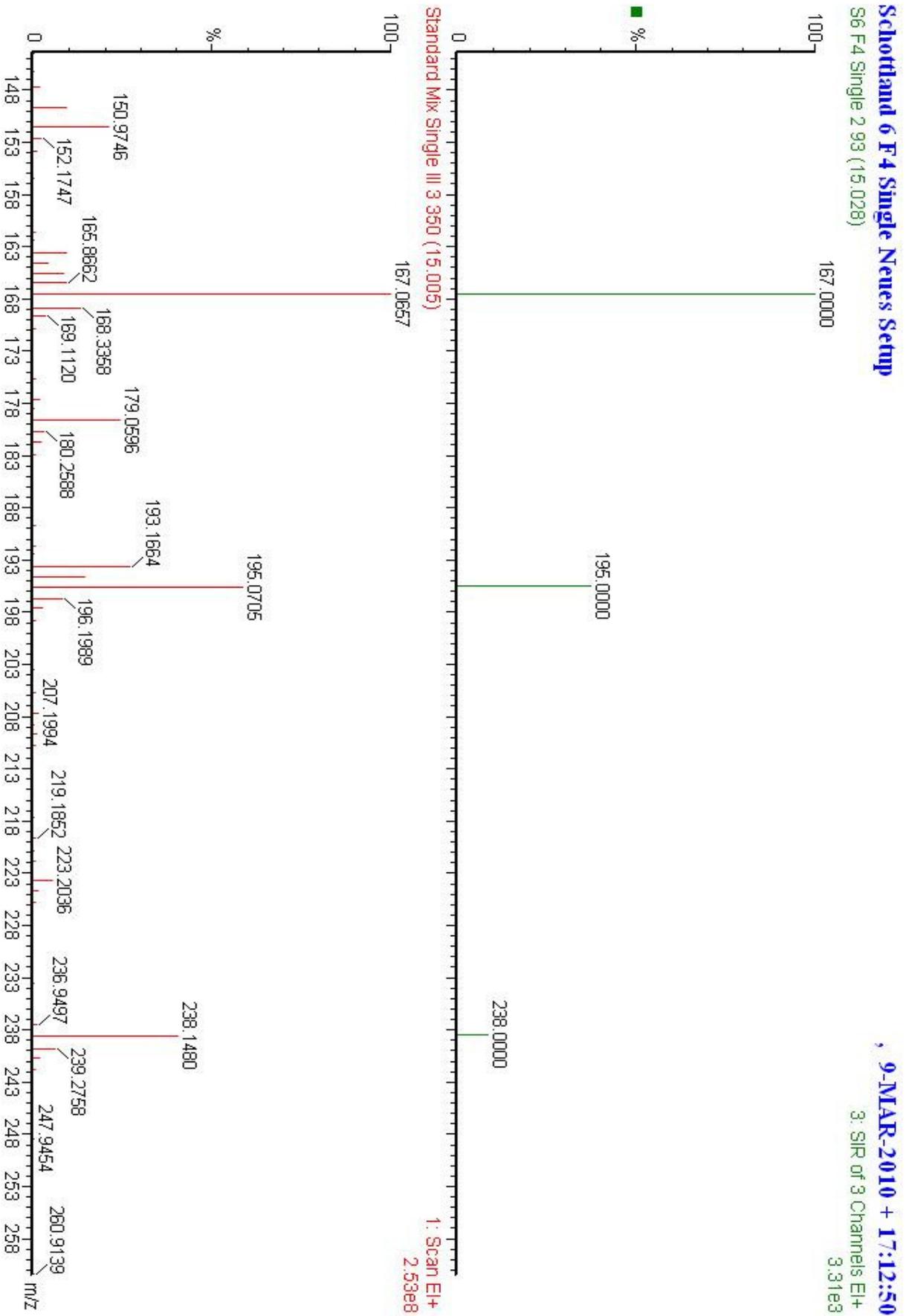


Abbildung 40 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ethylvanillin in Fraktion 4 von Schottland I

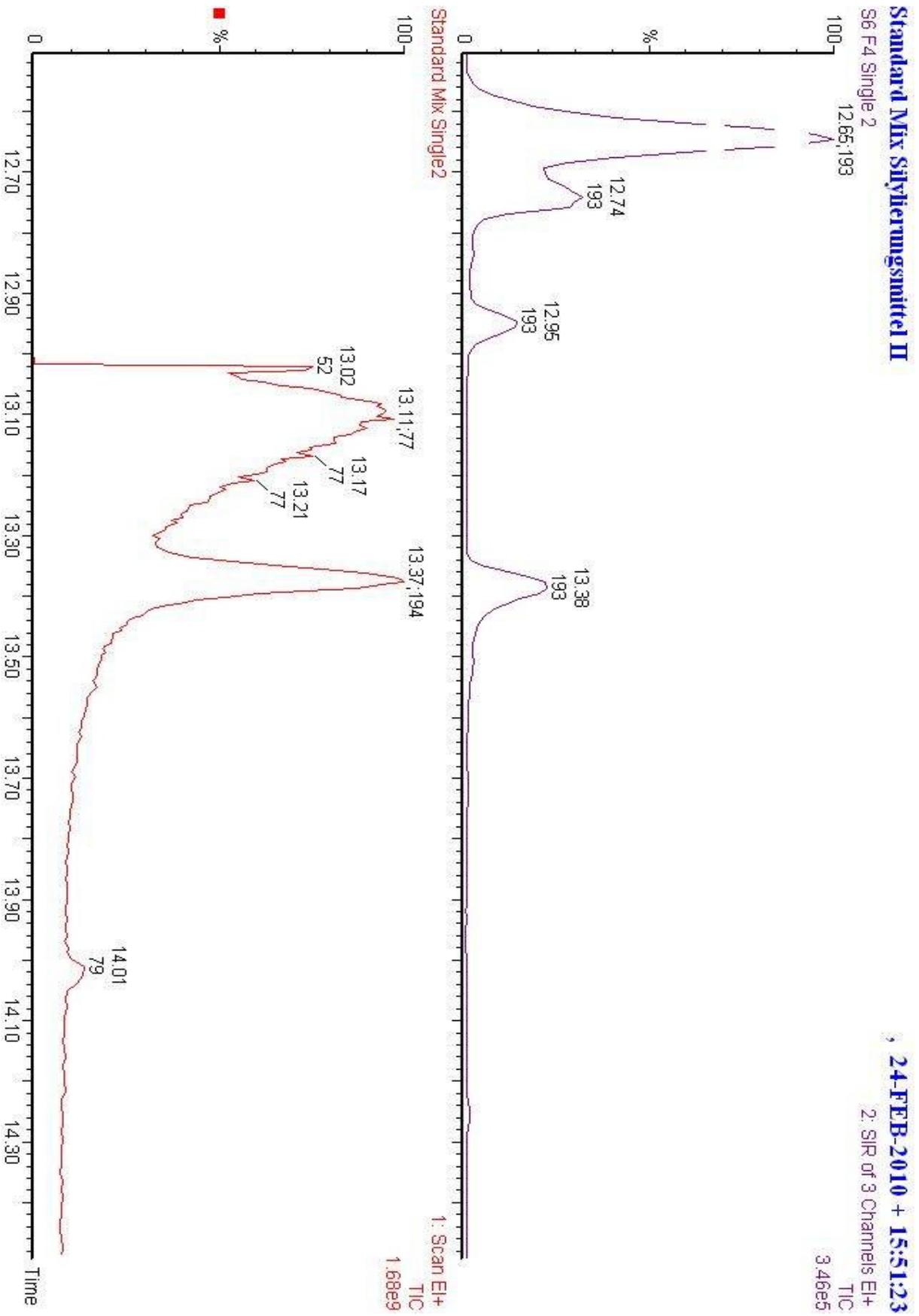


Abbildung 41 – Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillin in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 4 von Schottland I

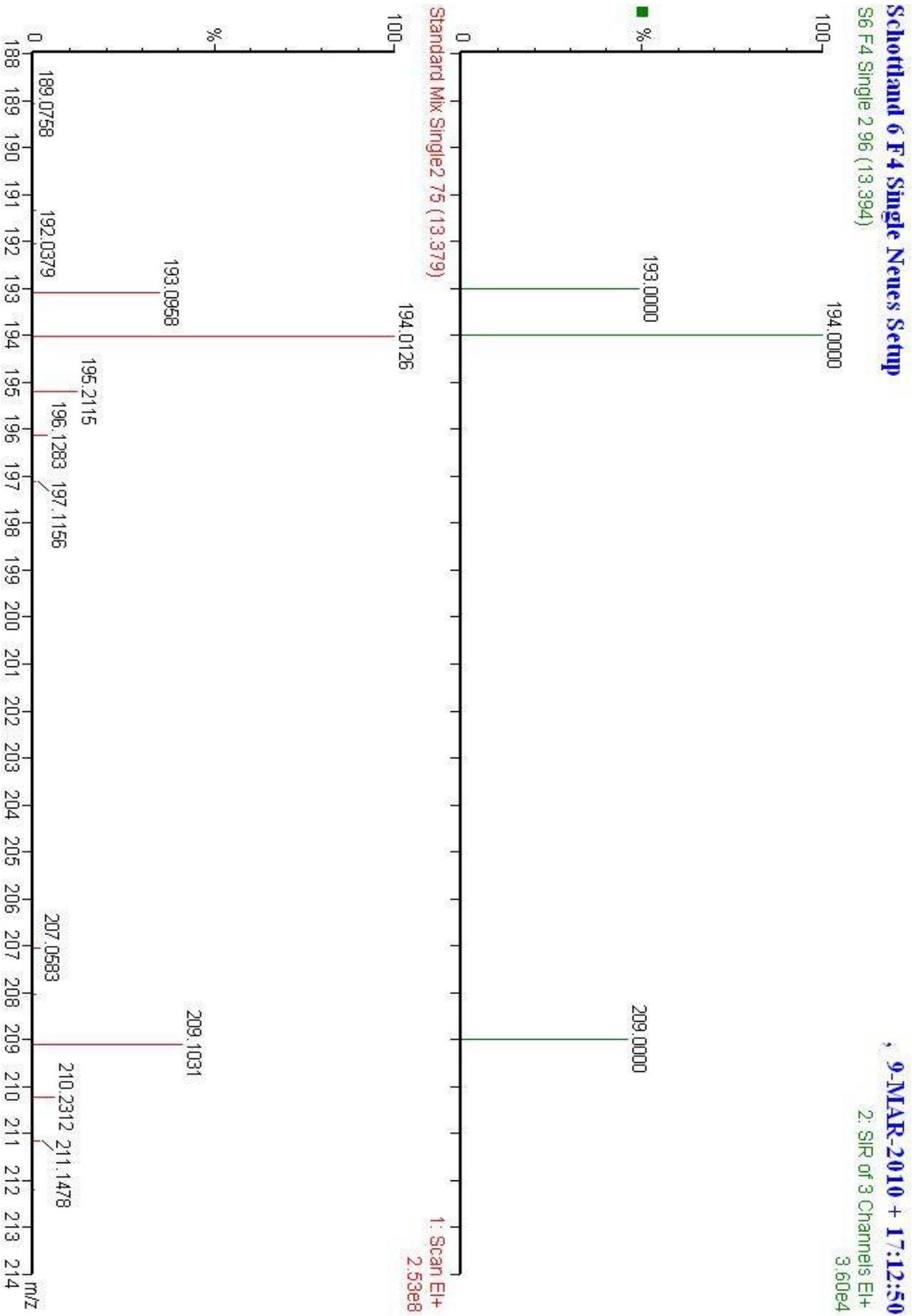


Abbildung 42 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillin in Fraktion 4 von Schottland I

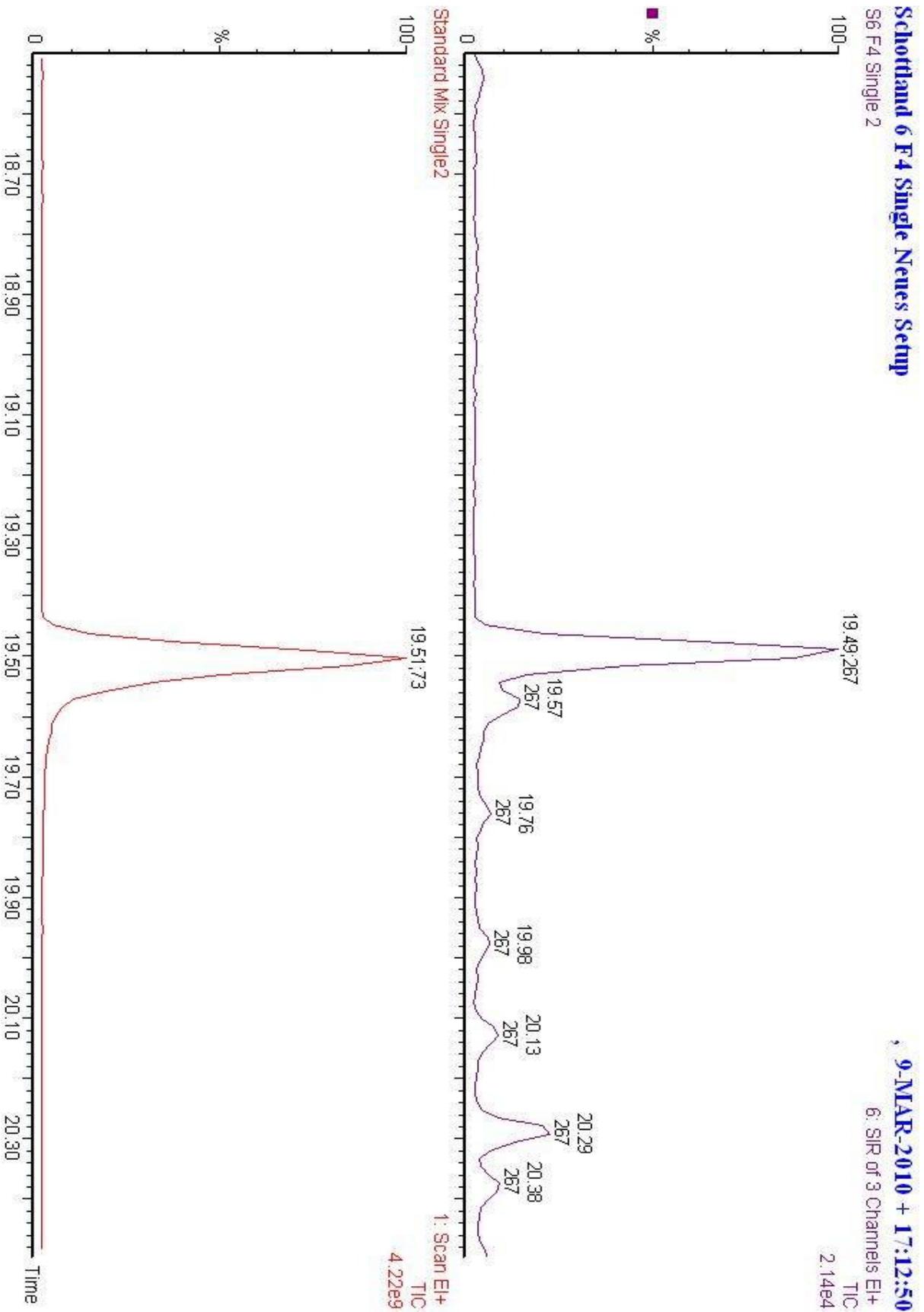


Abbildung 43 – Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillinsäure in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 4 von Schottland I

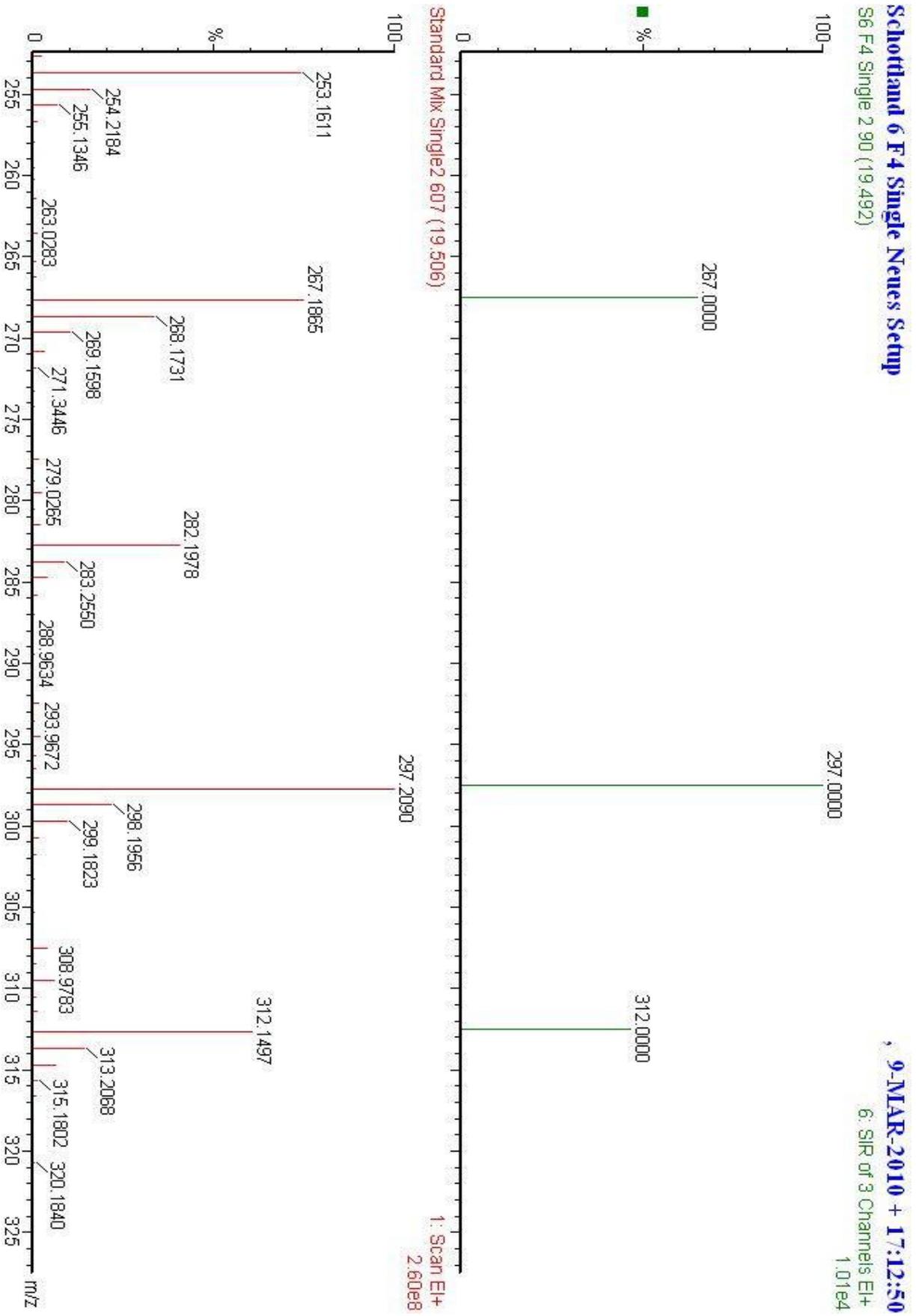


Abbildung 44 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillinsäure in Fraktion 4 von Schottland I

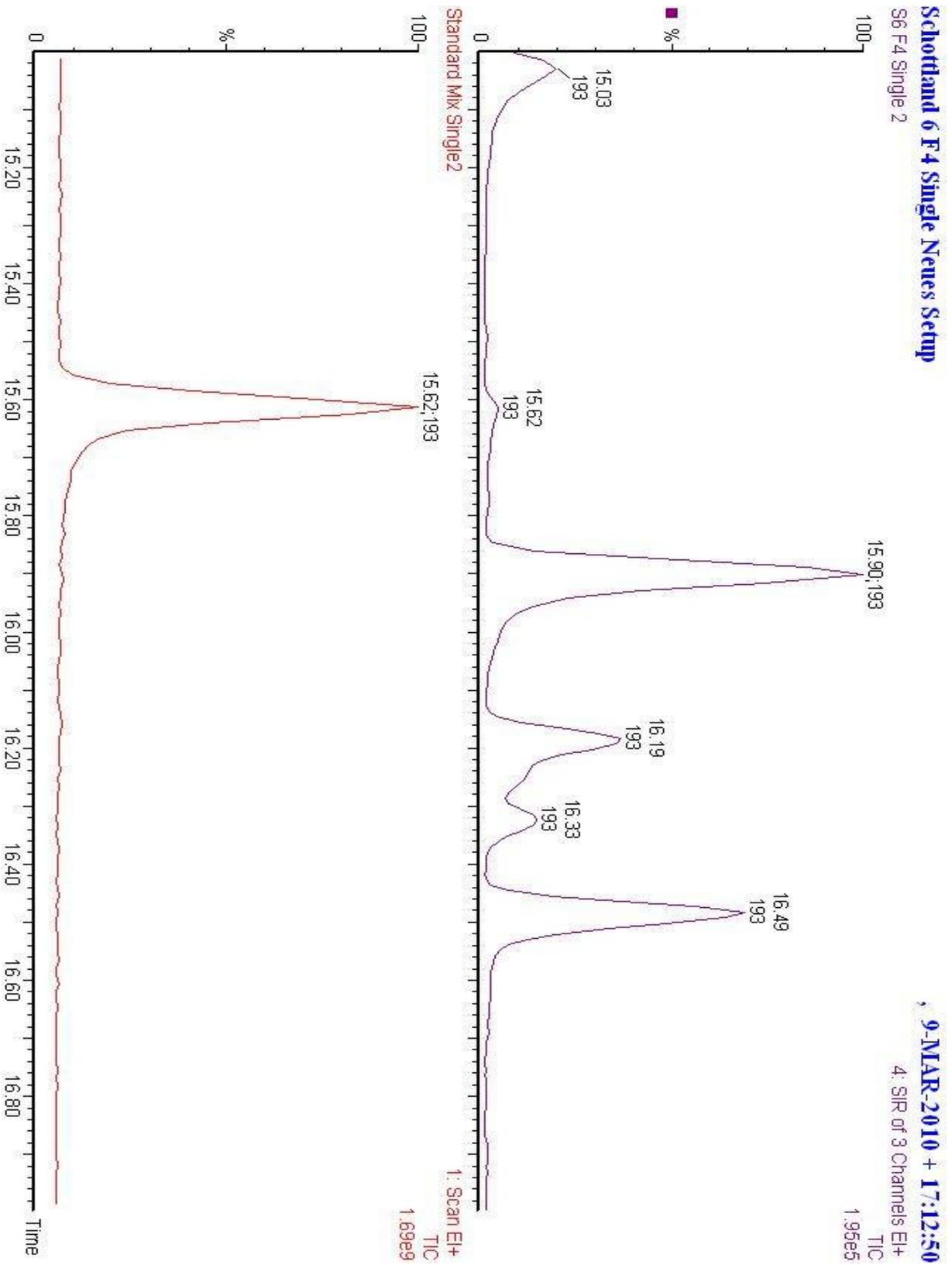


Abbildung 45 – Vergleich des MS Chromatogramms von Acetovanillon in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 4 von Schottland I

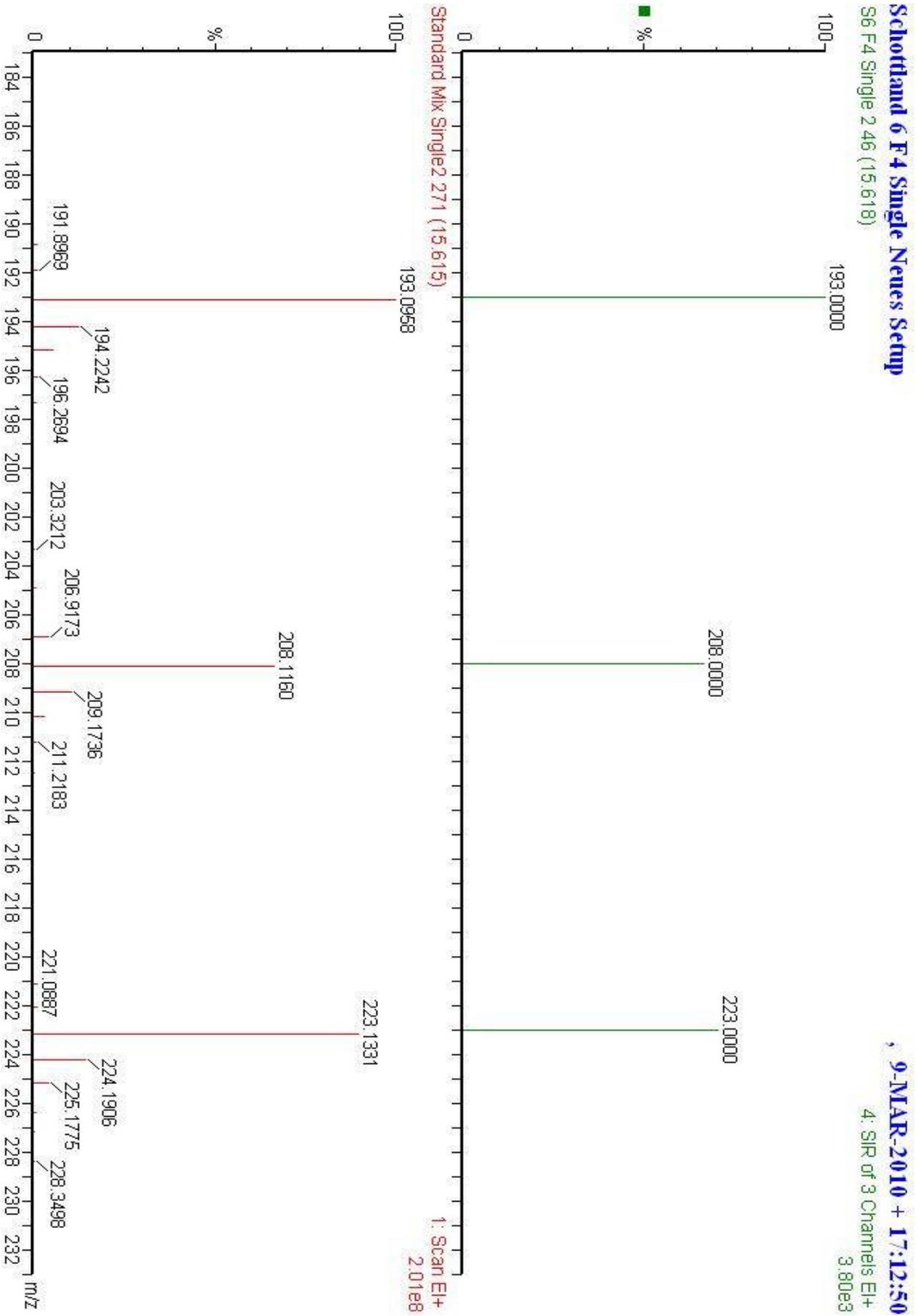


Abbildung 46 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetovanillon in Fraktion 4 von Schottland I

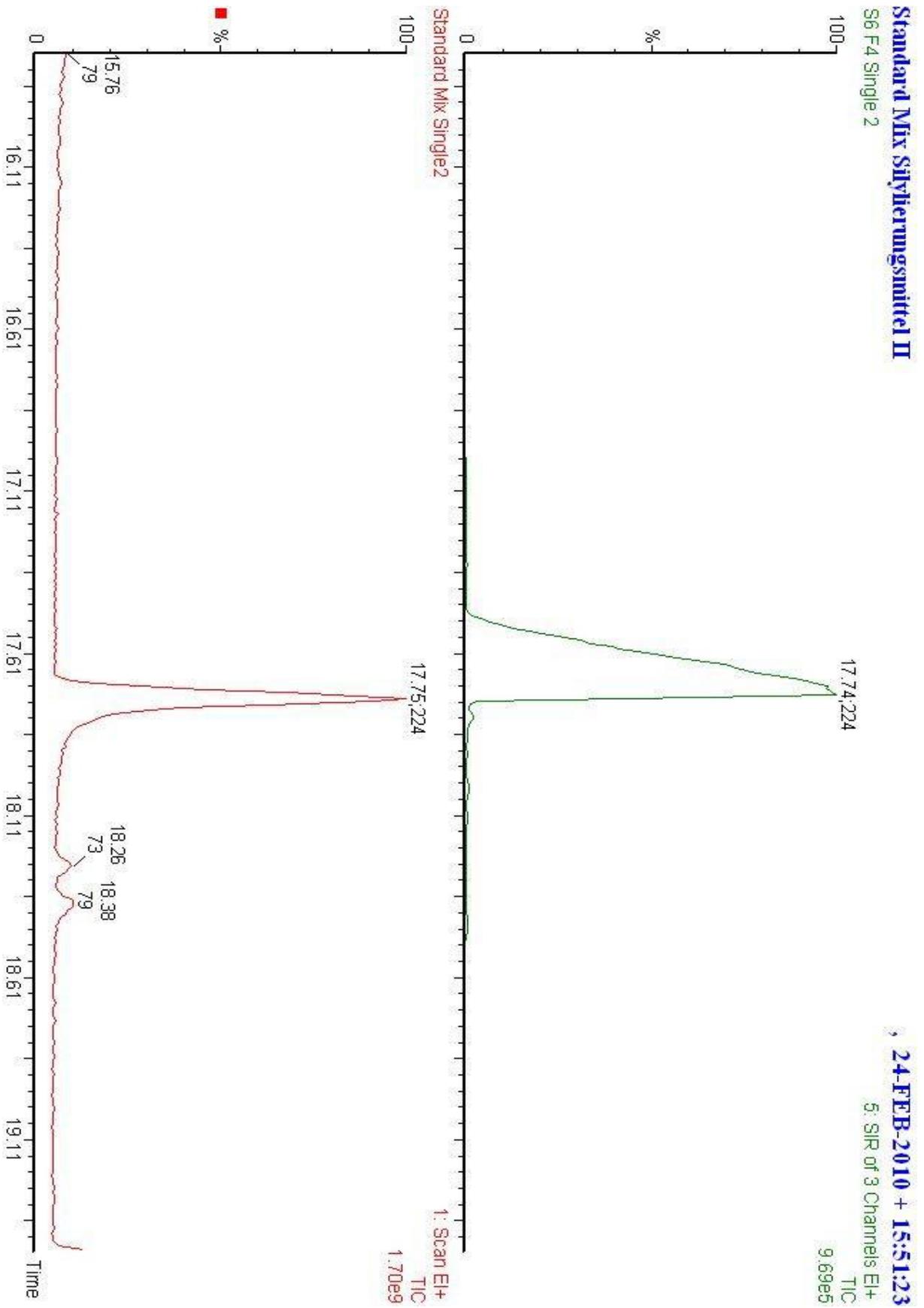


Abbildung 47 – Vergleich des MS Chromatogramms von Syringaldehyd in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 4 von Schottland I

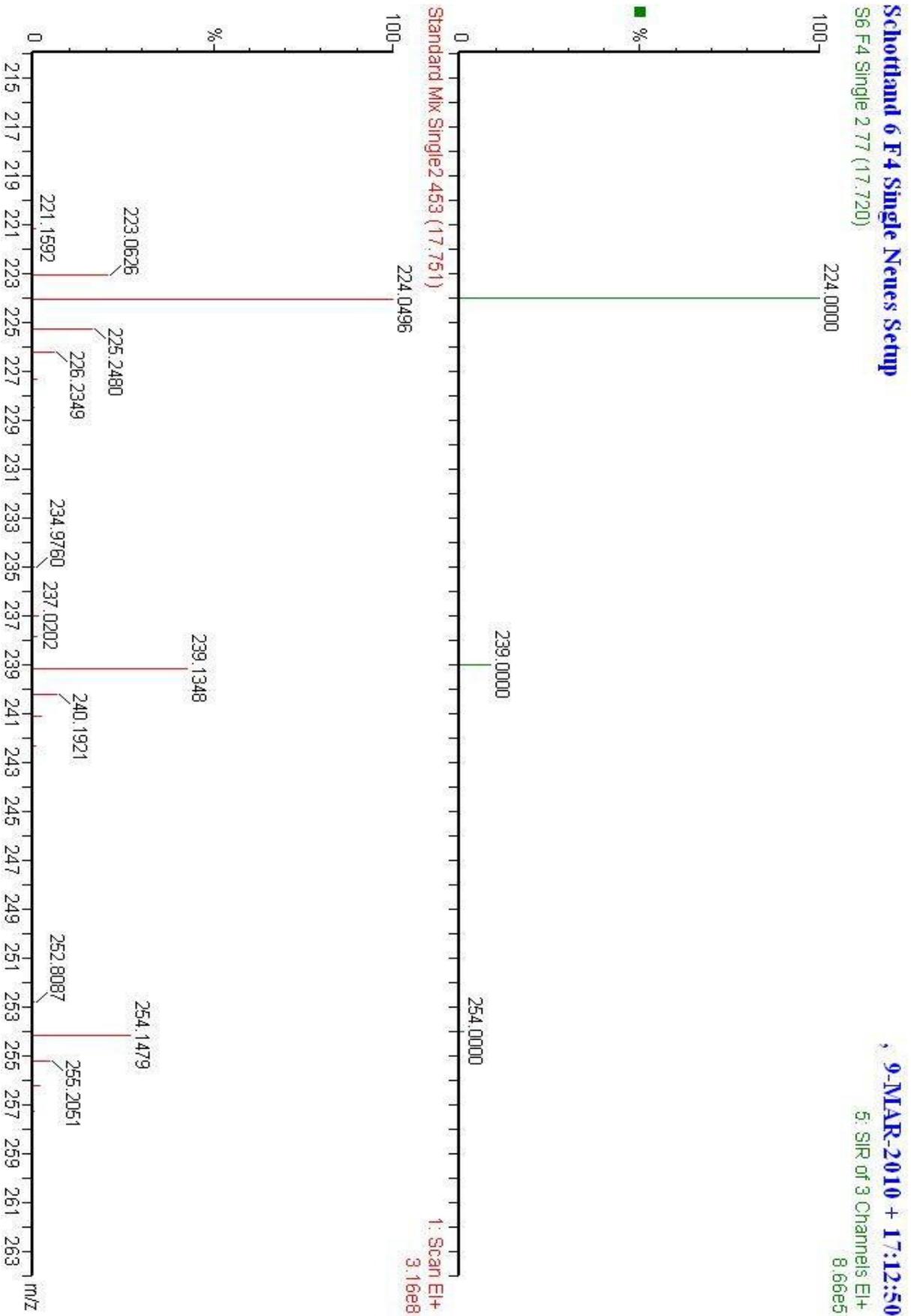


Abbildung 48 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringaaldehyd in Fraktion 4 von Schottland I

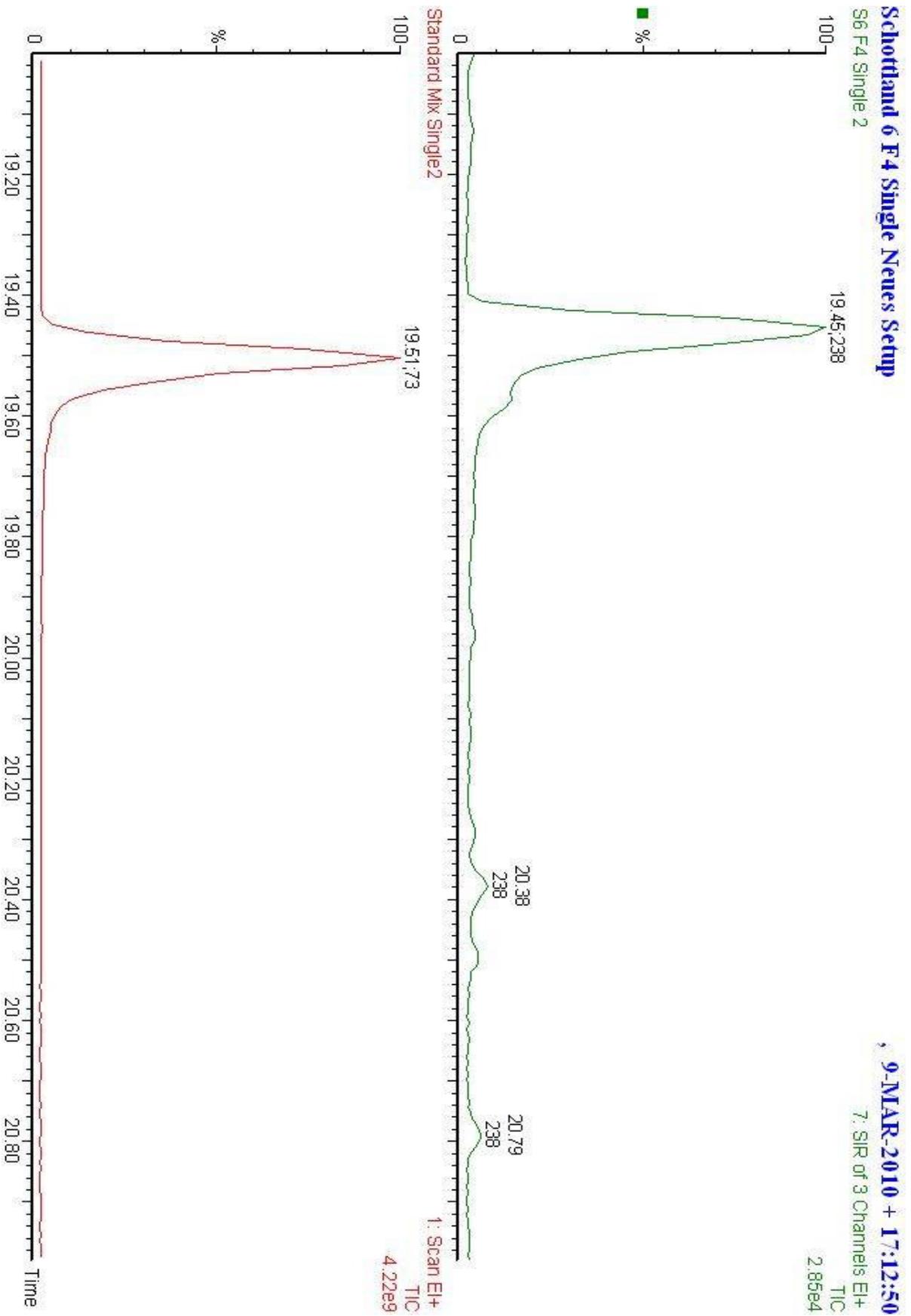


Abbildung 49 – Vergleich des MS Chromatogramms von Acetosyringon in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 4 von Schottland I

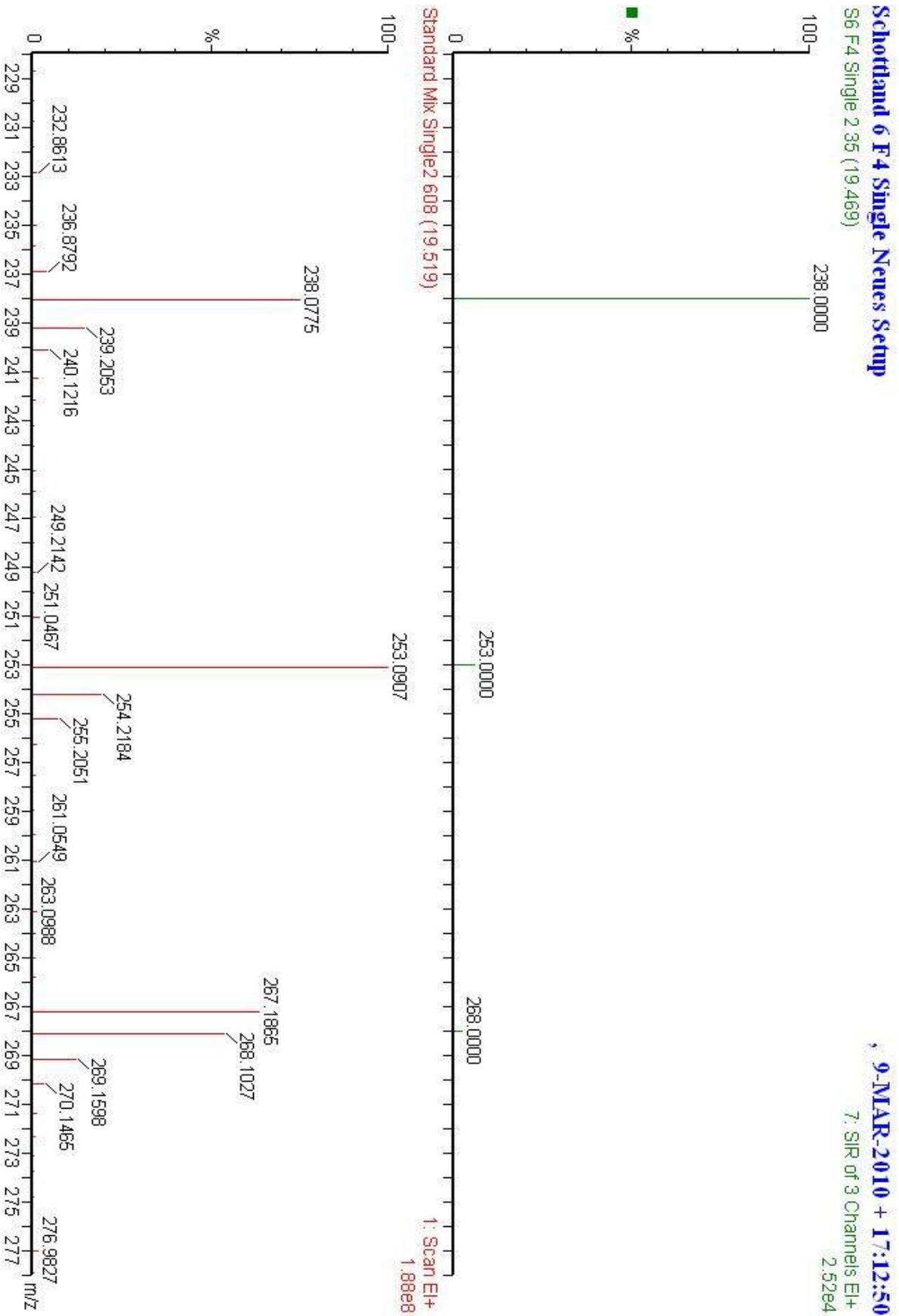


Abbildung 50 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetosyringon in Fraktion 4 von Schottland I

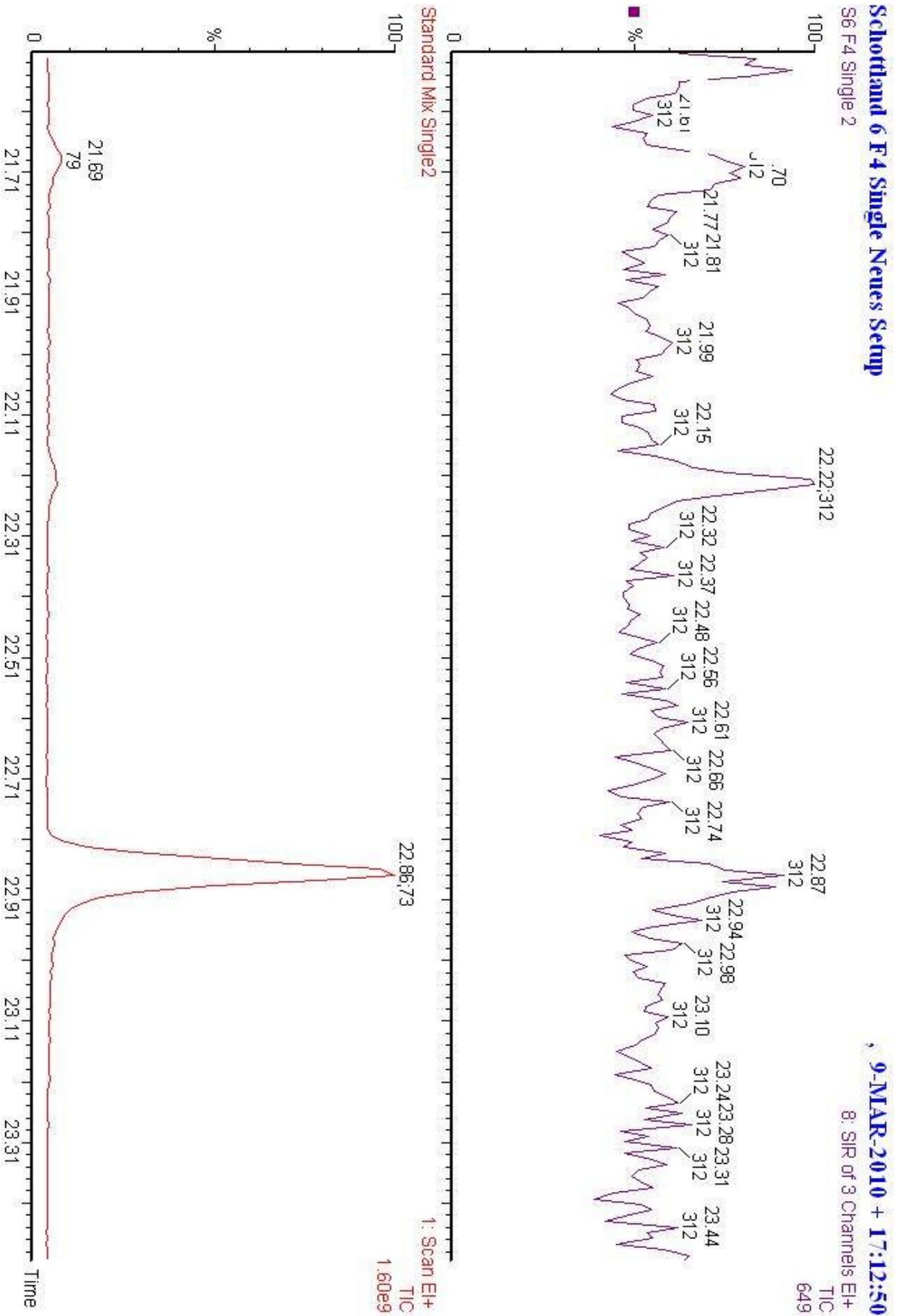


Abbildung 51 – Vergleich des MS Chromatogramms von Syringasäure in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 4 von Schottland I

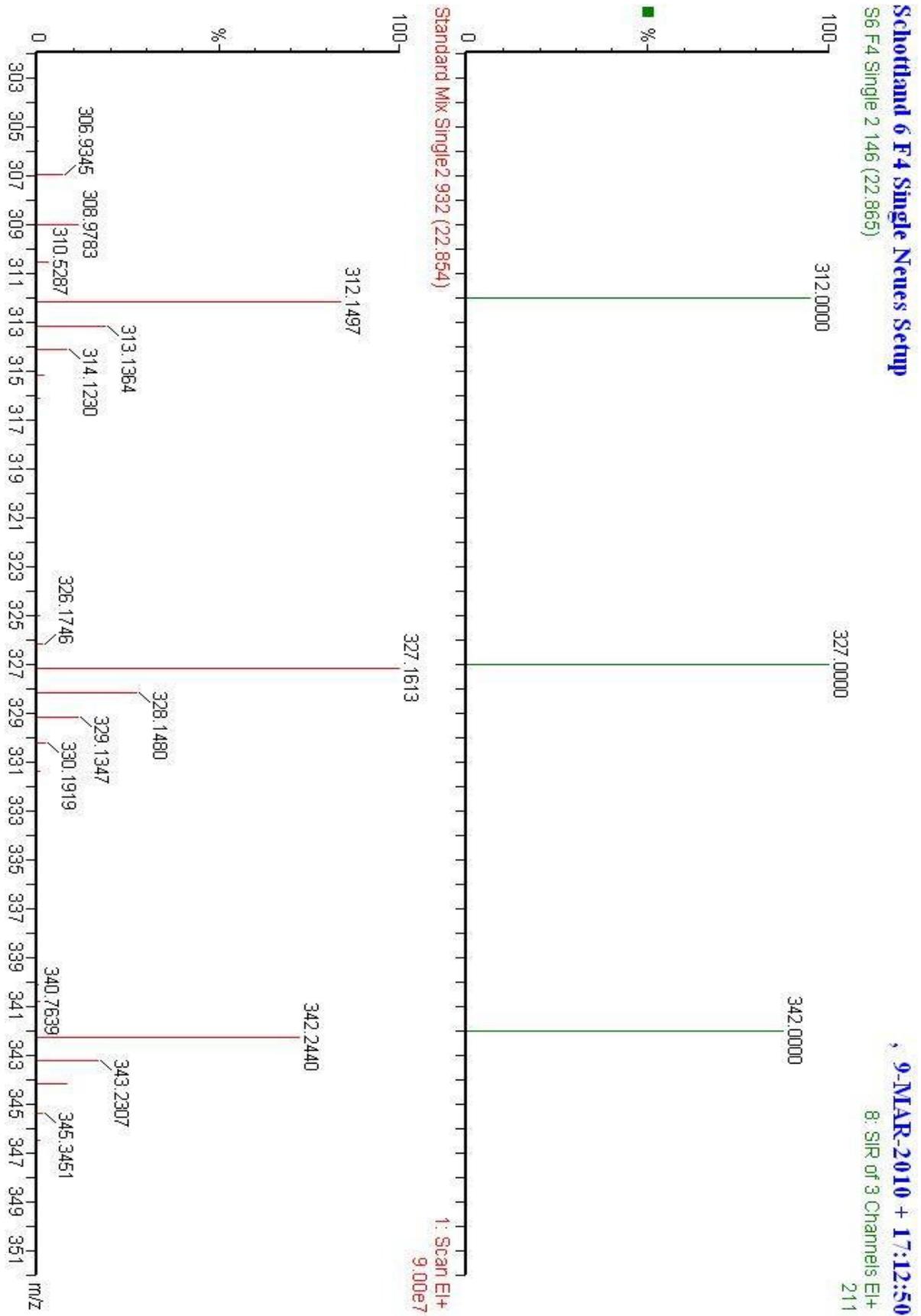


Abbildung 52 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringasäure in Fraktion 4 von Schottland I

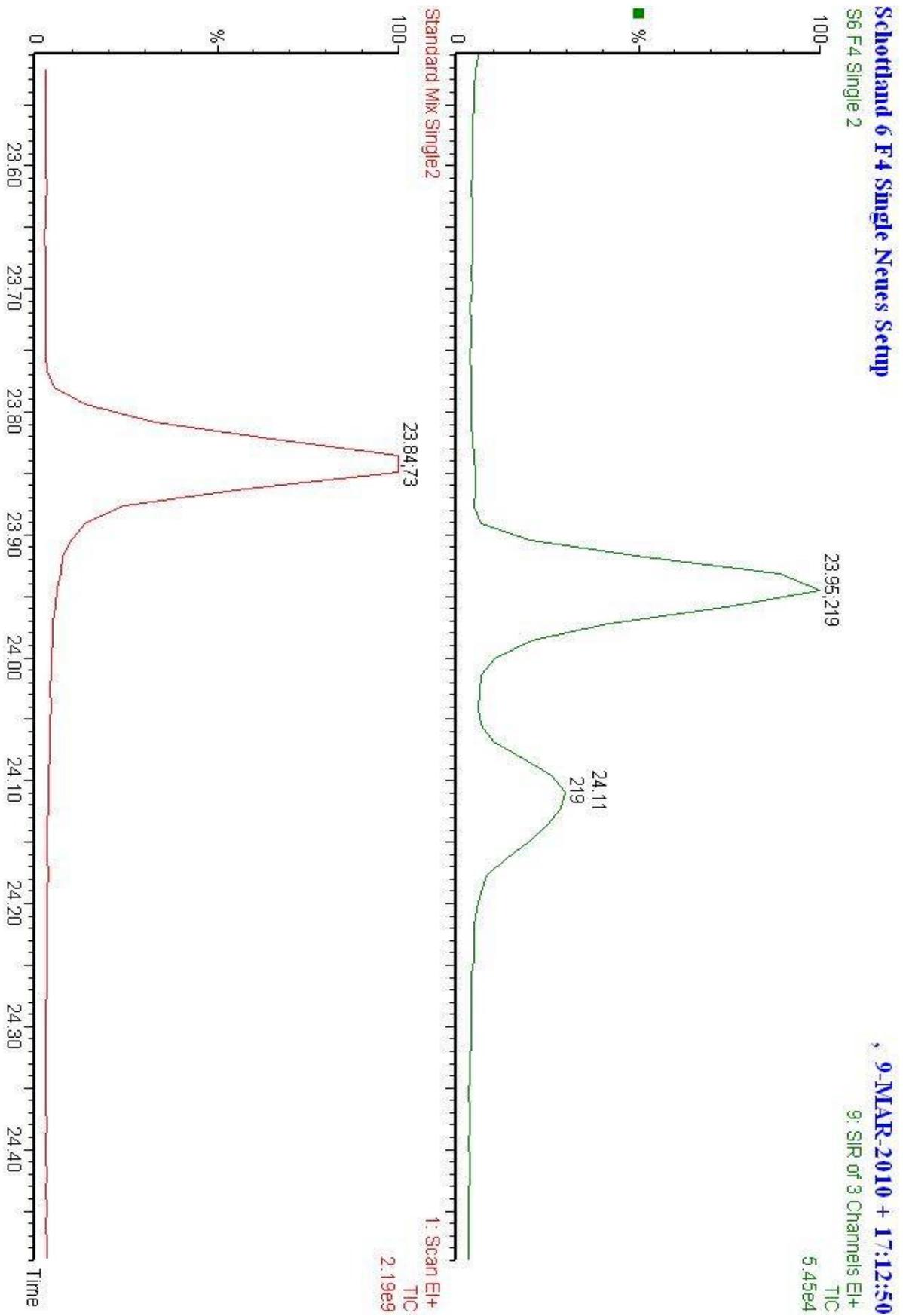


Abbildung 53 – Vergleich des MS Chromatogramms von p-Coumarinsäure in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 4 von Schottland I

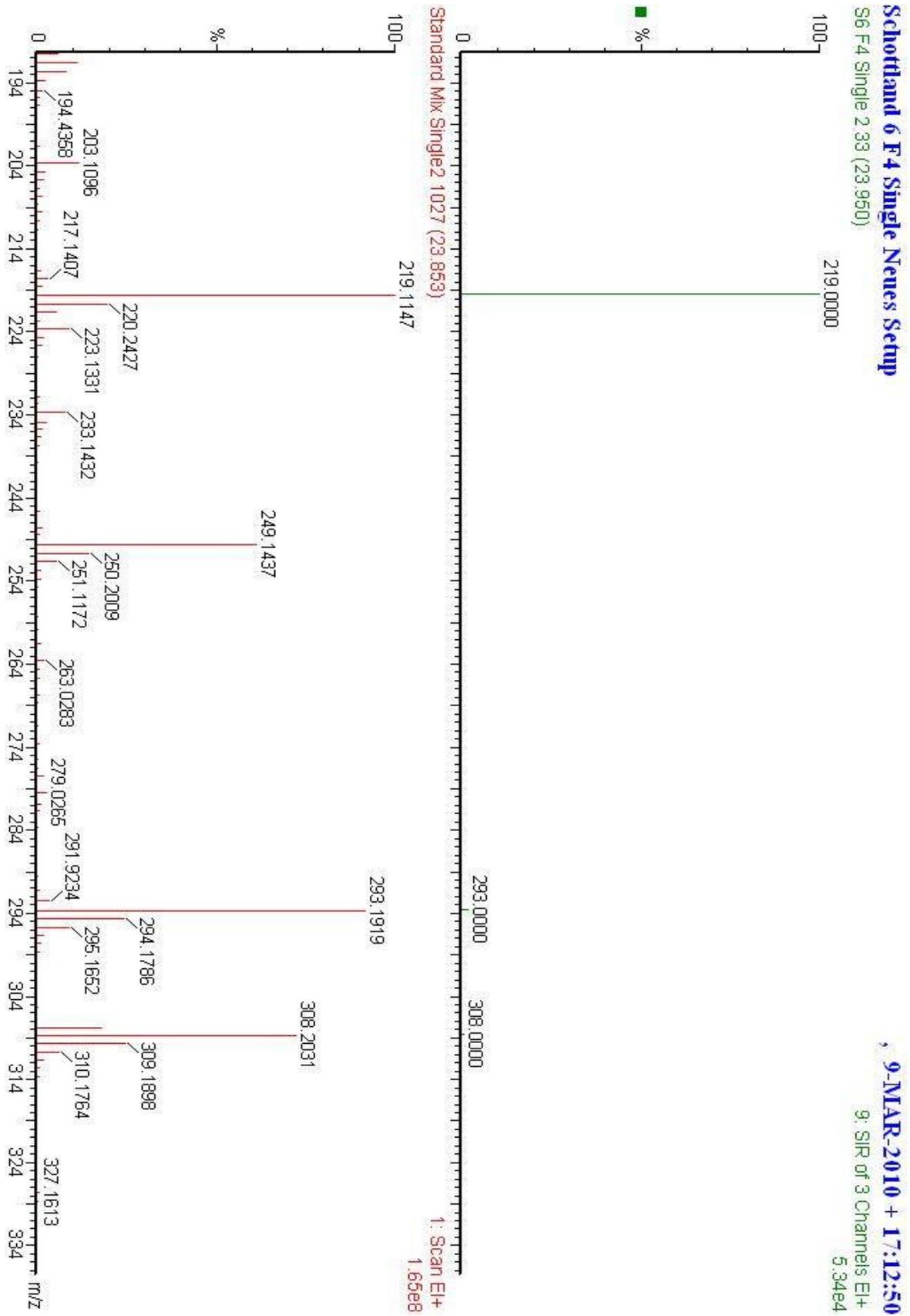


Abbildung 54 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von p-Coumarinsäure in Fraktion 4 von Schottland I

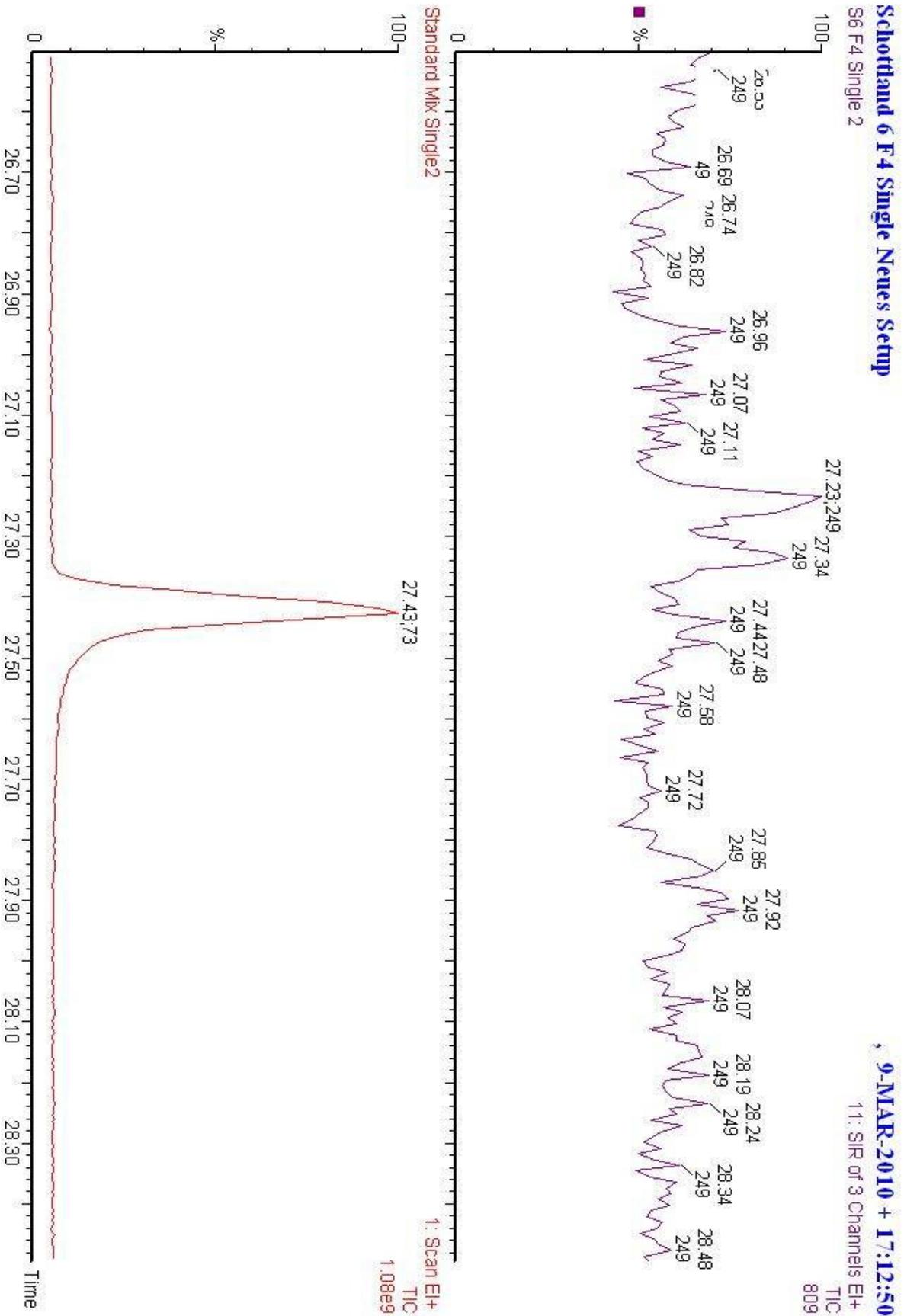


Abbildung 55 – Vergleich des MS Chromatogramms von Ferulasäure in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 4 von Schottland I

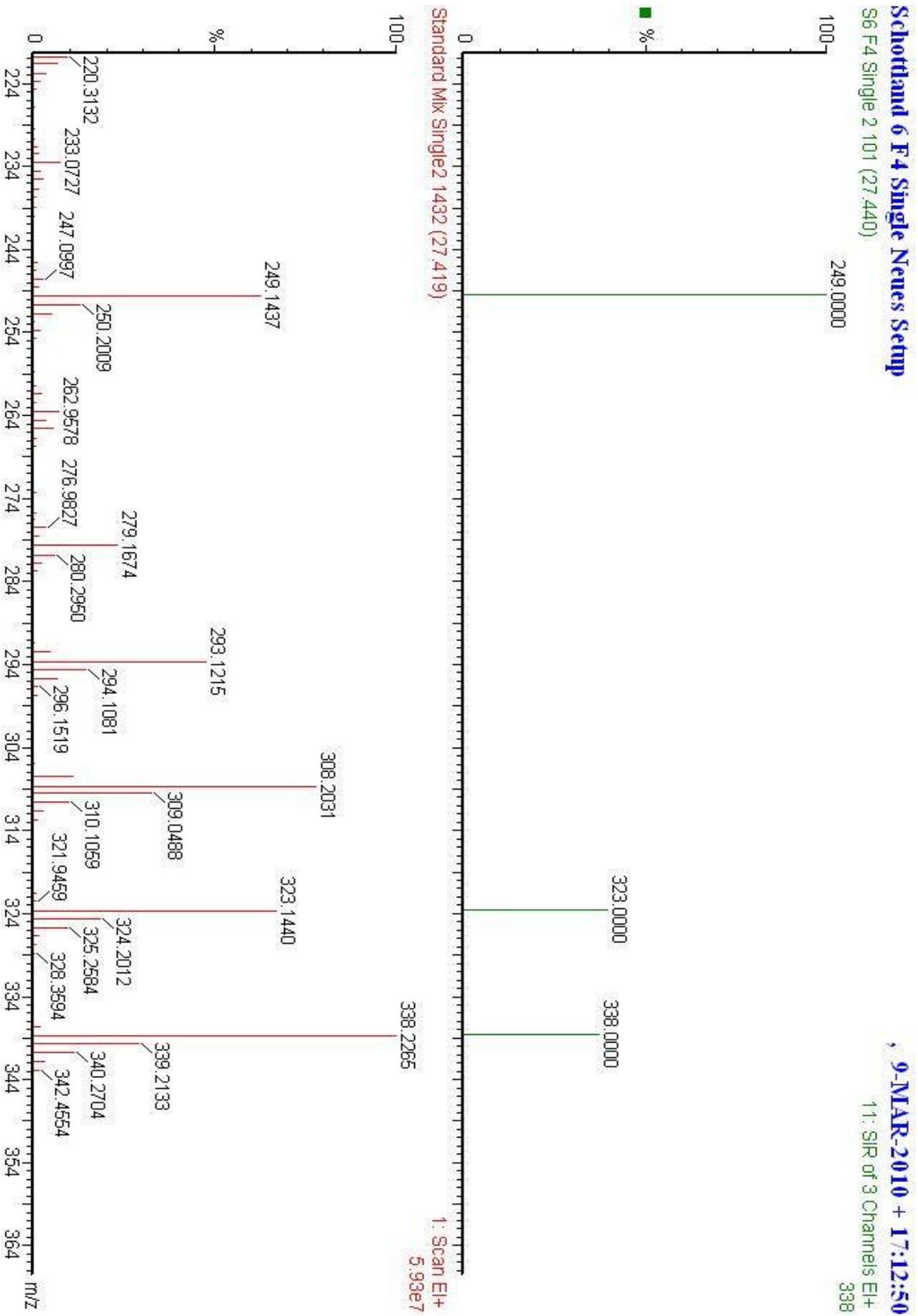


Abbildung 56 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ferulasäure in Fraktion 4 von Schottland I

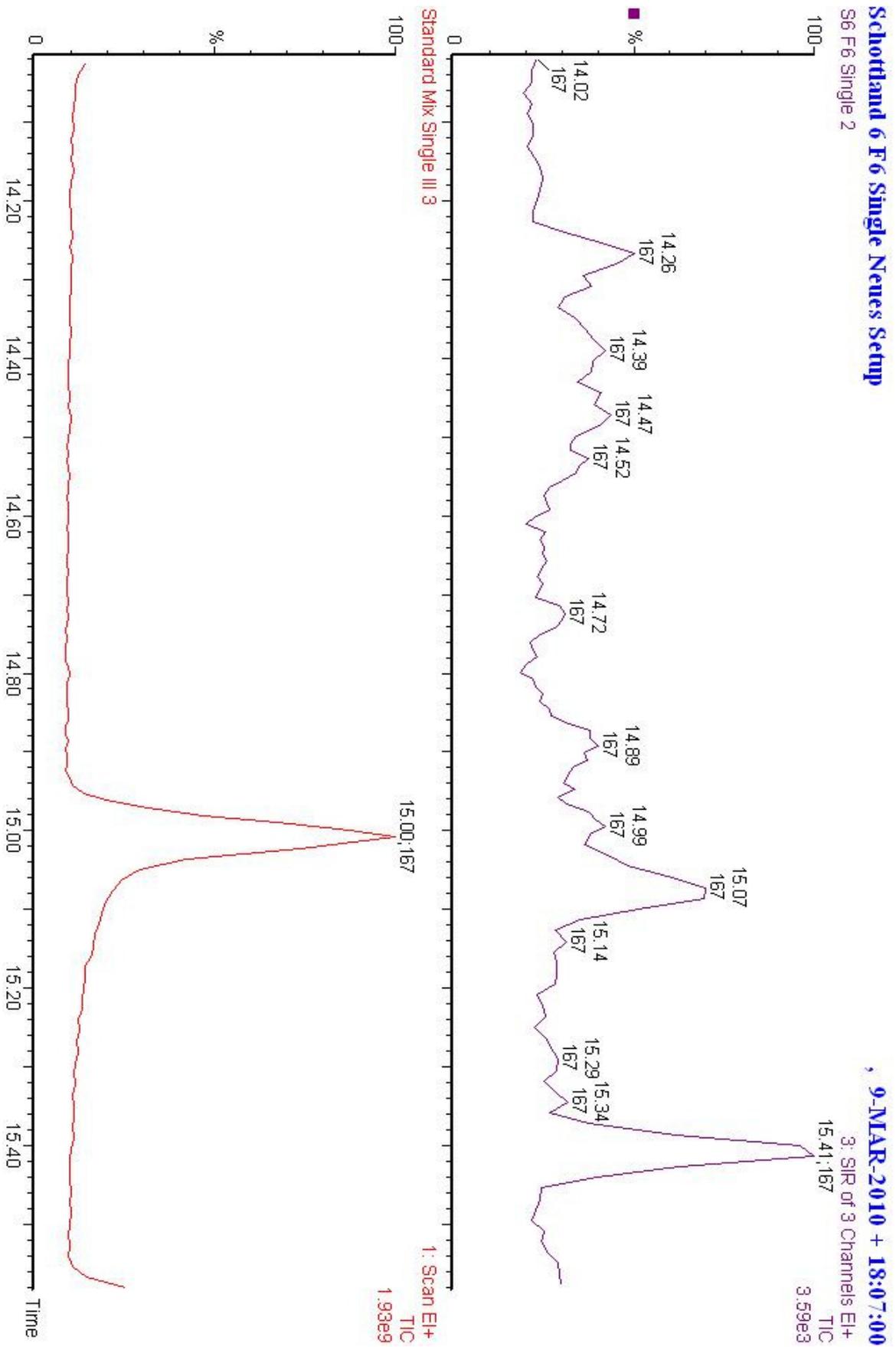


Abbildung 57 - Vergleich des MS Chromatogramms von Ethylvanillin in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 6 von Schottland I

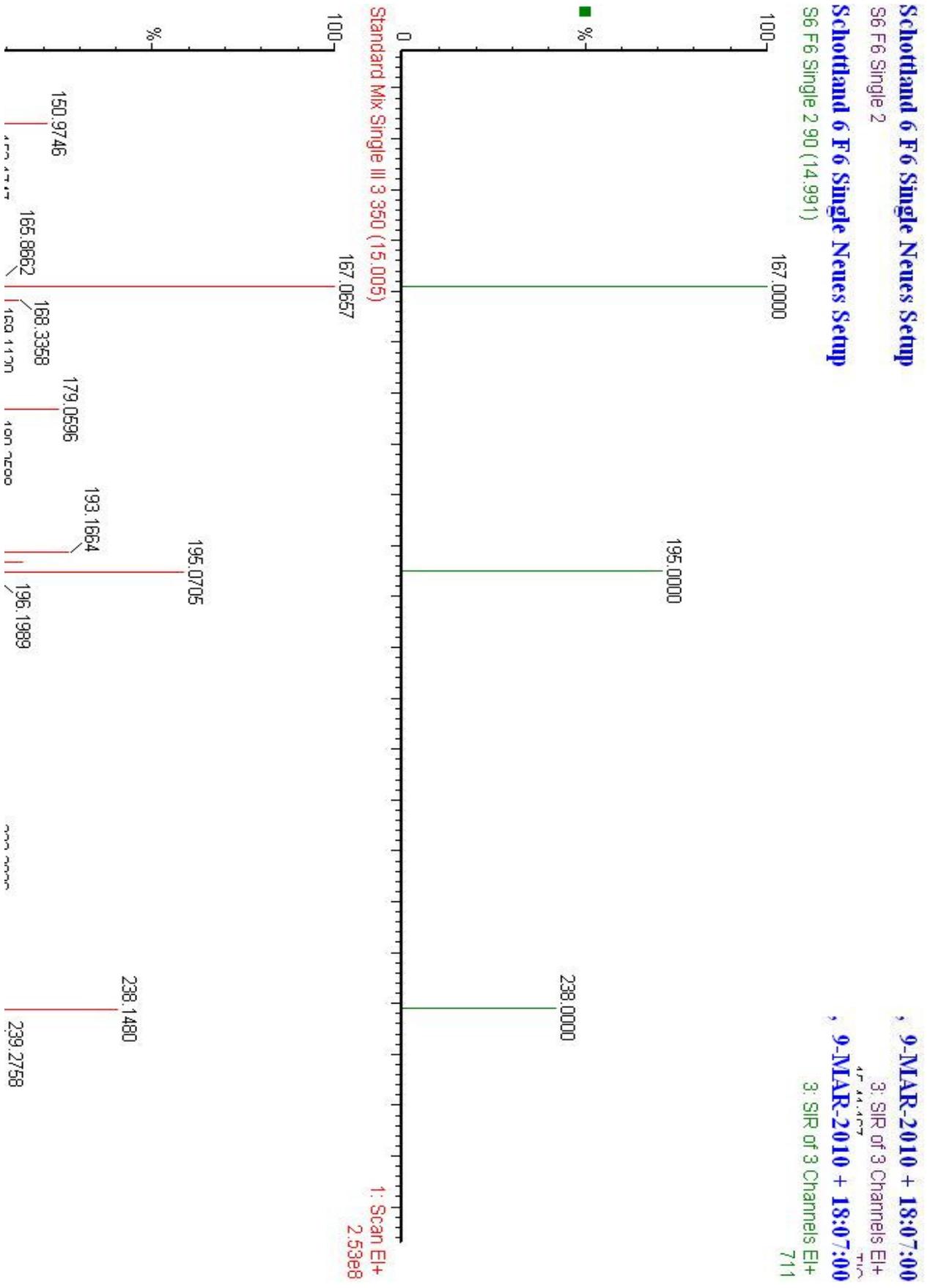


Abbildung 58 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ethylvanillin in Fraktion 6 von Schottland I

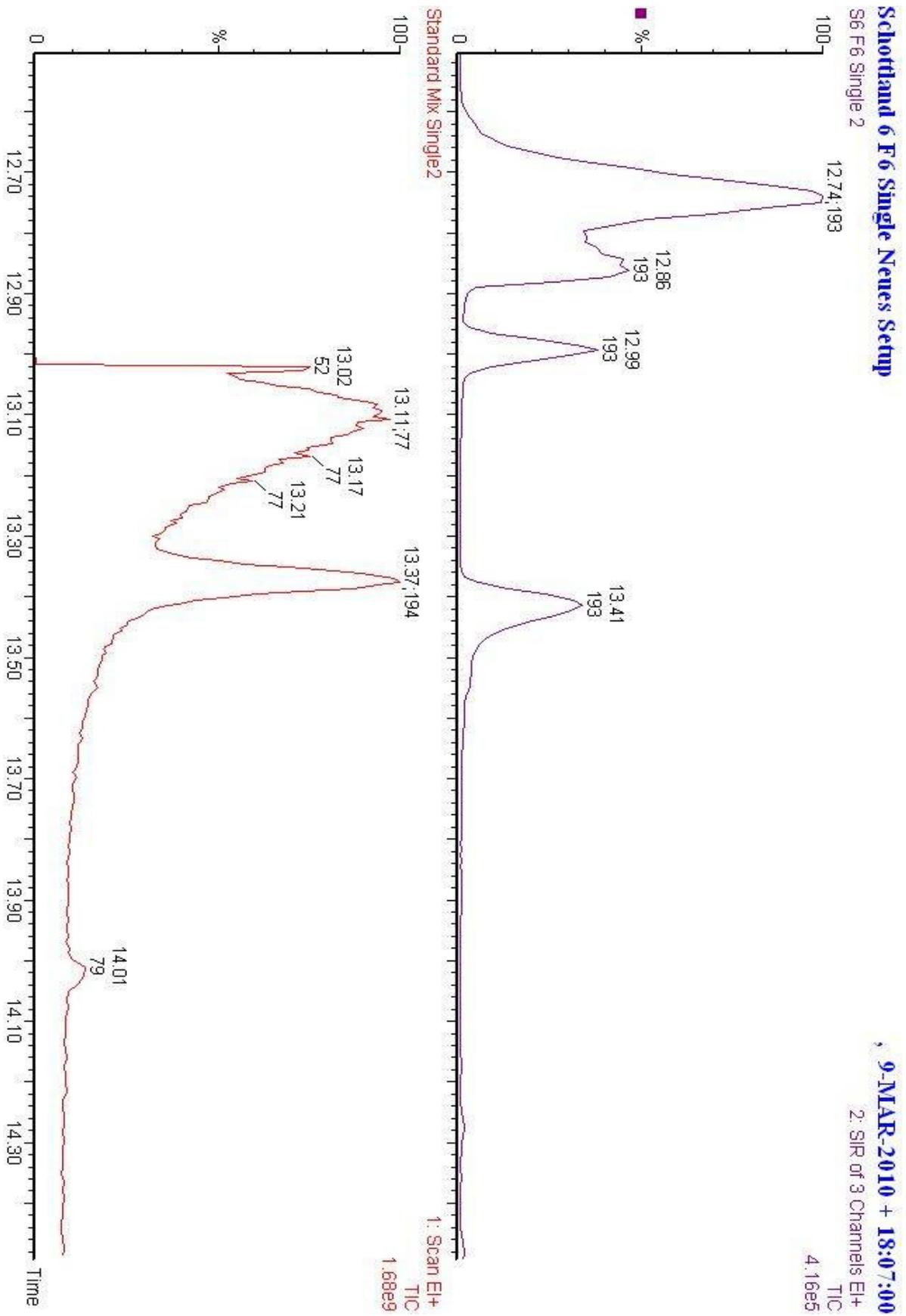


Abbildung 59 – Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillin in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 6 von Schottland I

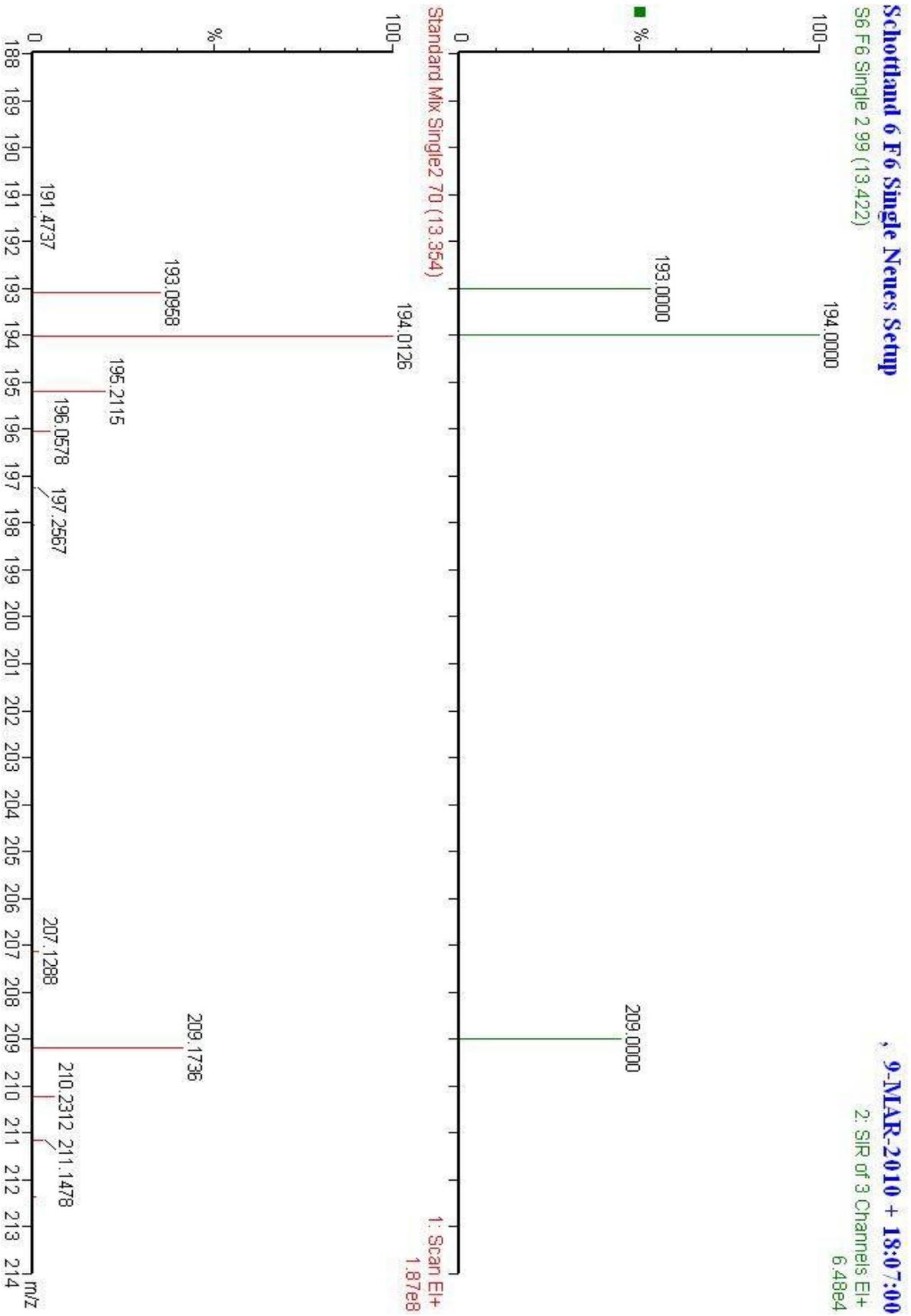


Abbildung 60 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillin in Fraktion 6 von Schottland I

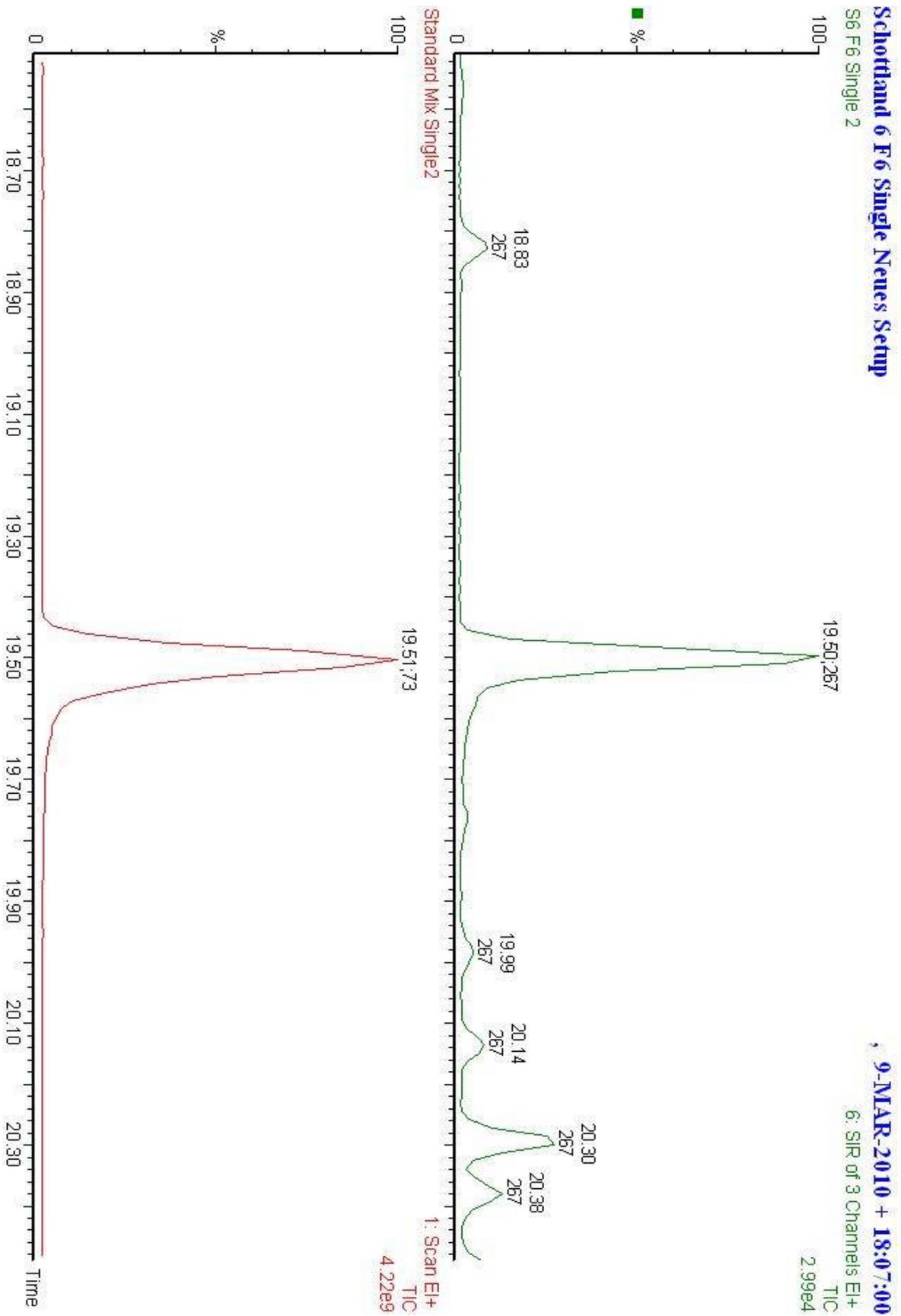


Abbildung 61 – Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillinsäure in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 6 von Schottland I

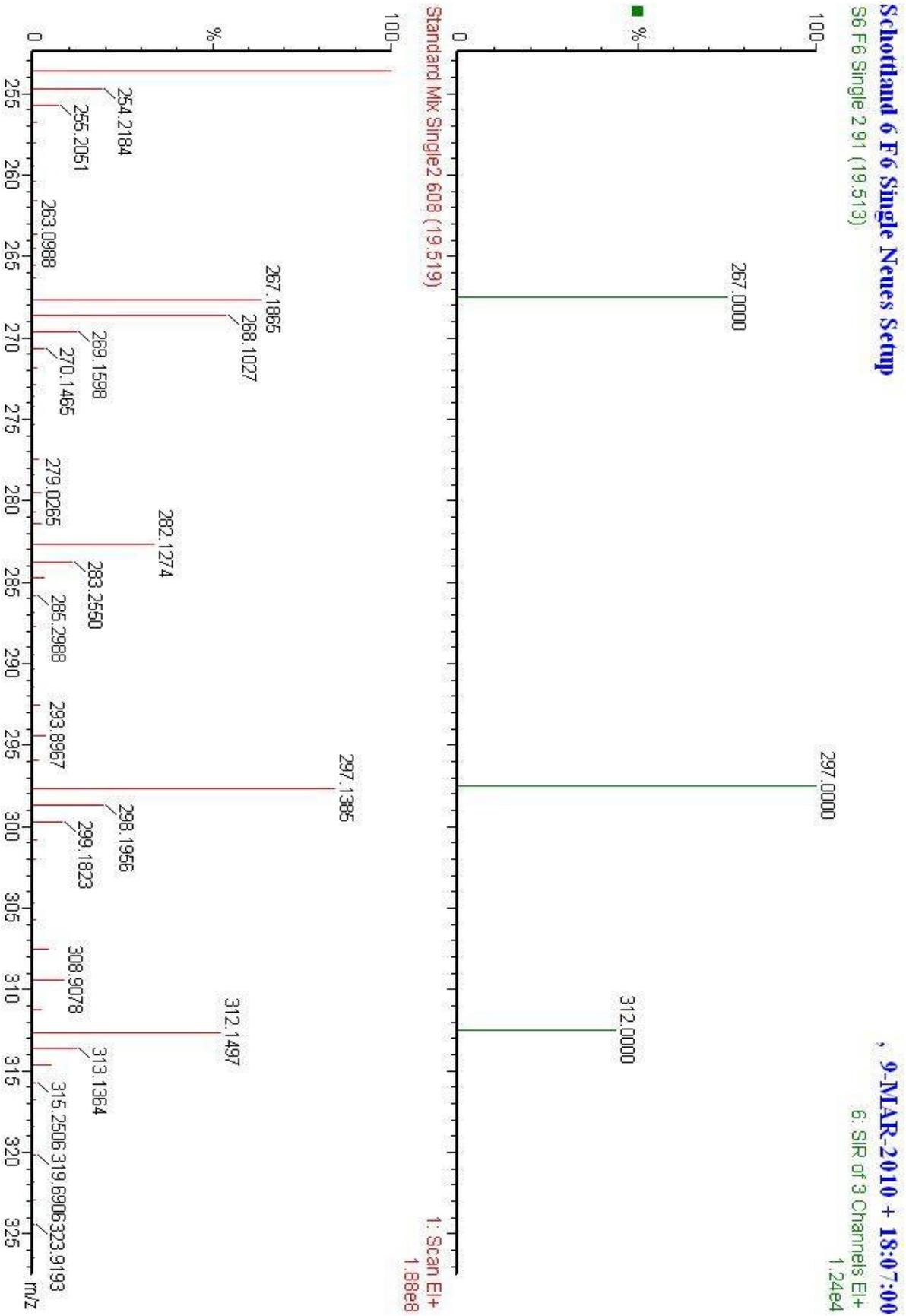


Abbildung 62 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillicsäure in Fraktion 6 von Schottland I

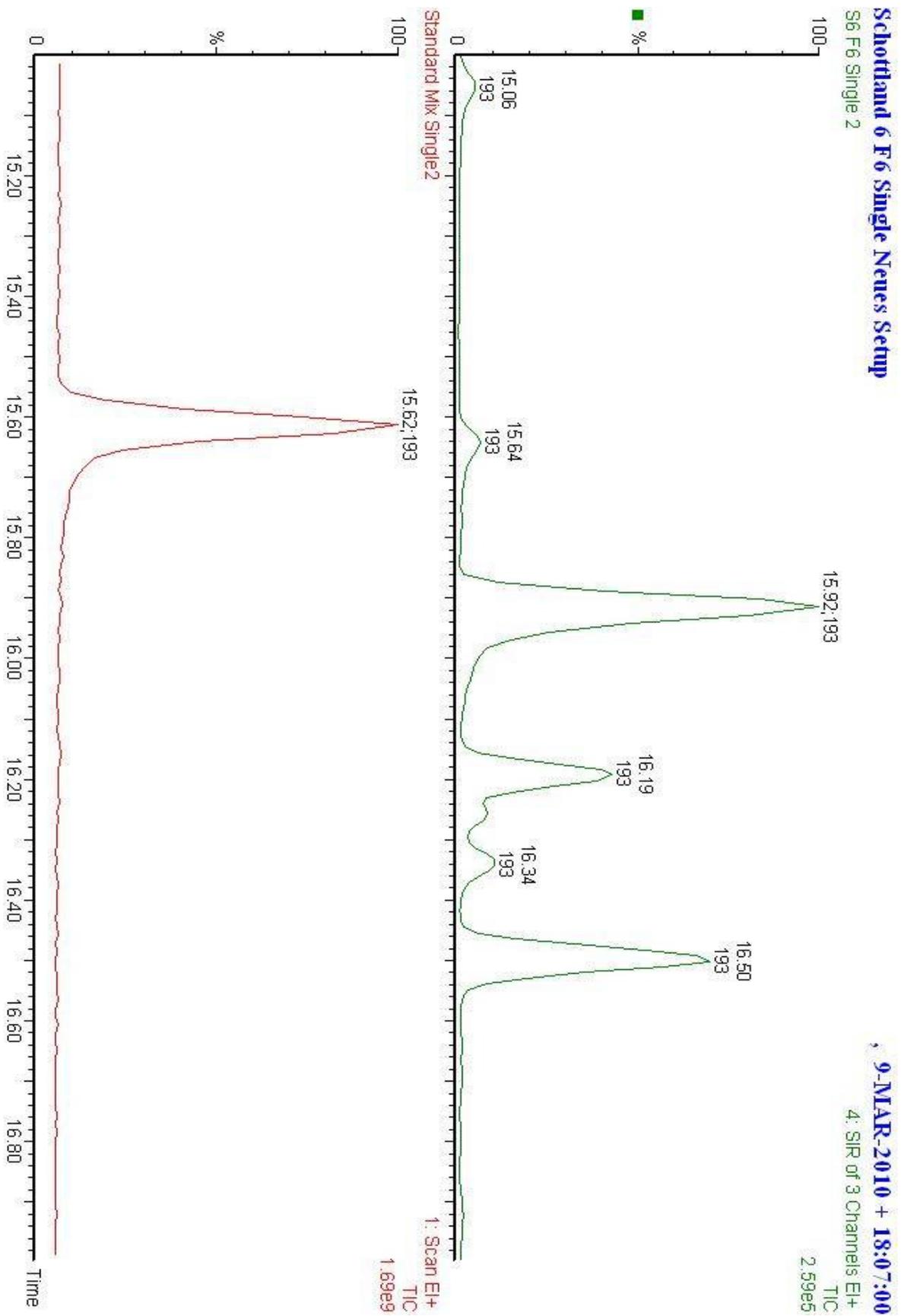


Abbildung 63 – Vergleich des MS Chromatogramms von Acetovanillon in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 6 von Schottland I

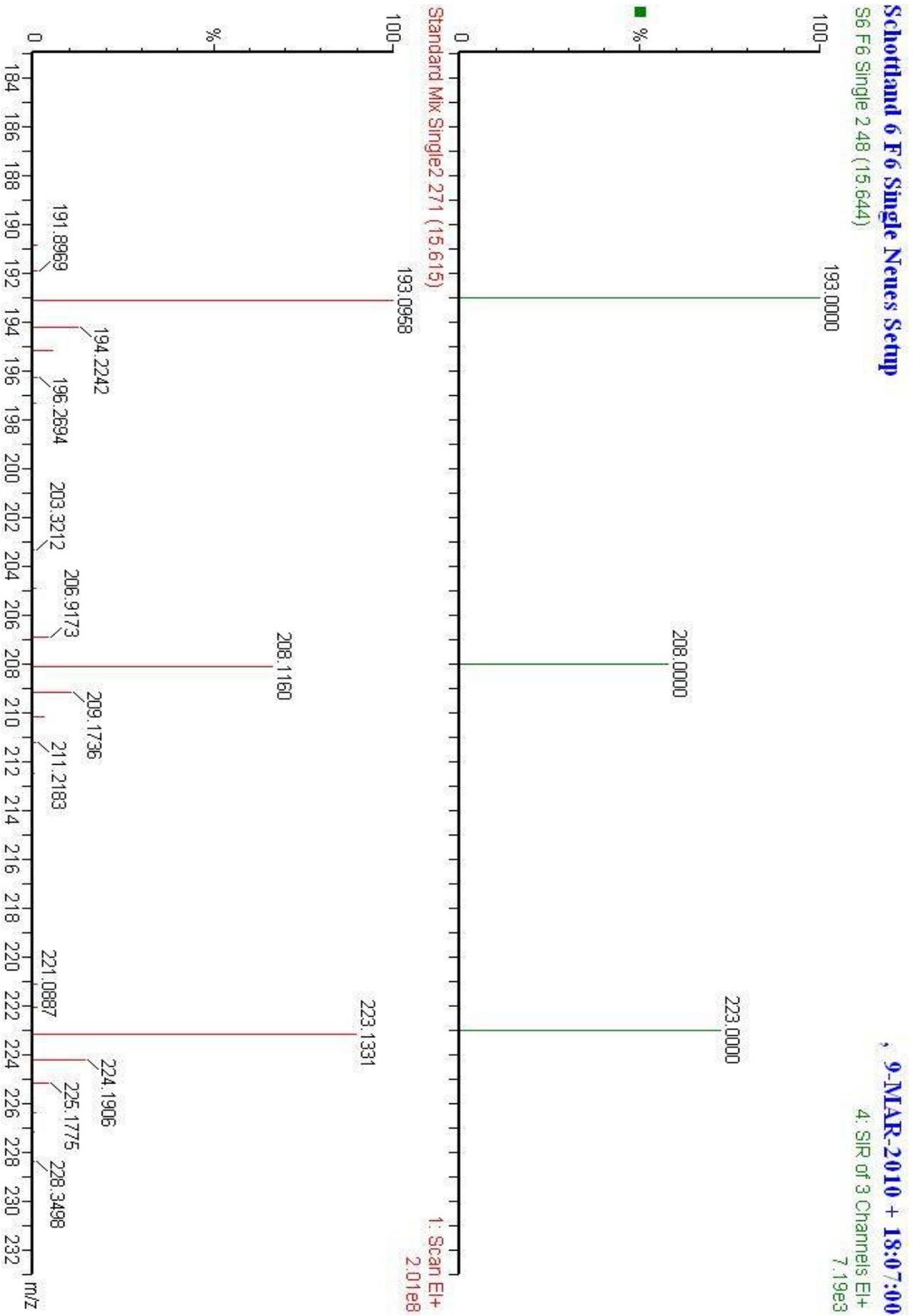


Abbildung 64 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetovanillon in Fraktion 6 von Schottland I

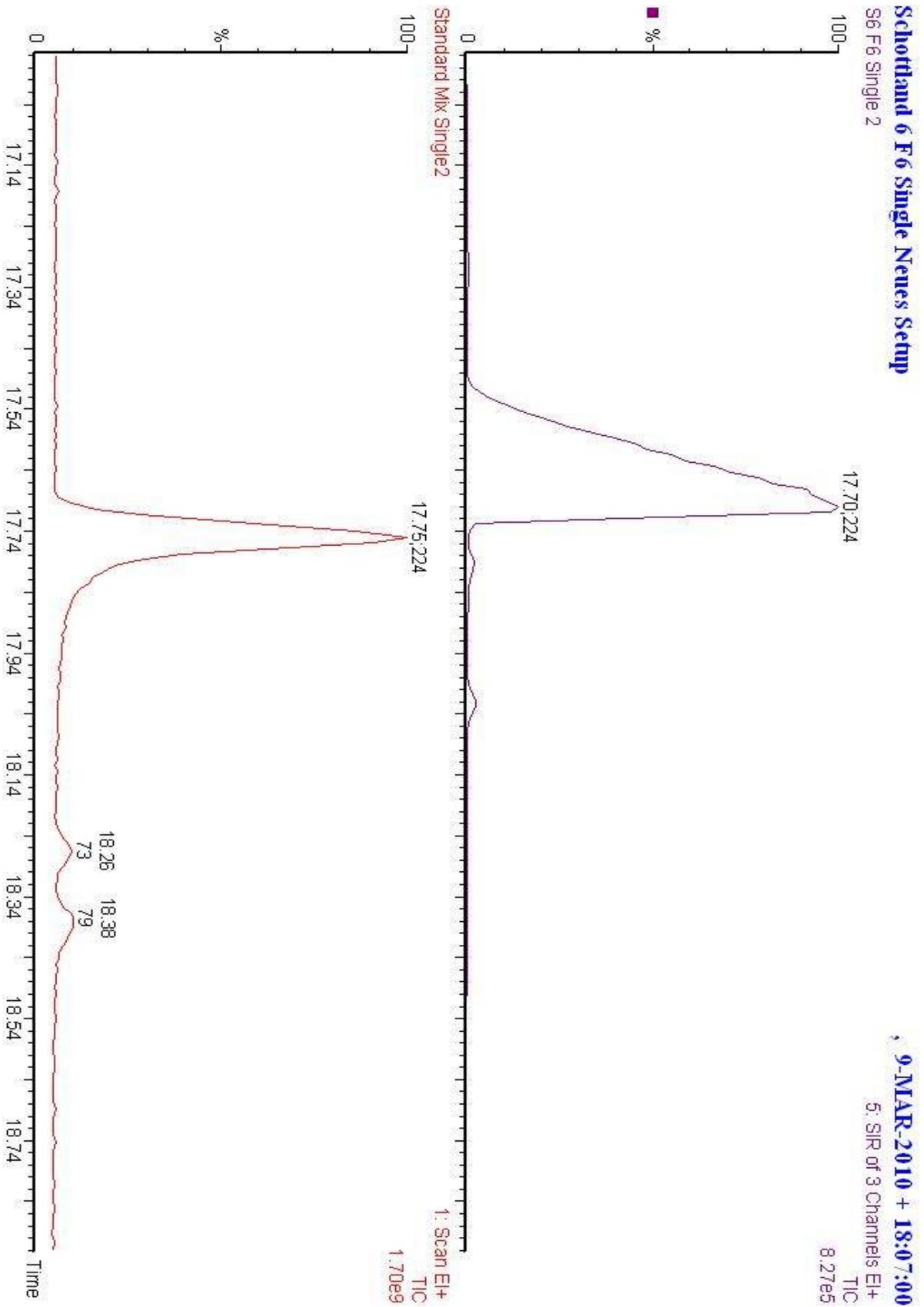


Abbildung 65 – Vergleich des MS Chromatogramms von Syringaldehyd in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 6 von Schottland I

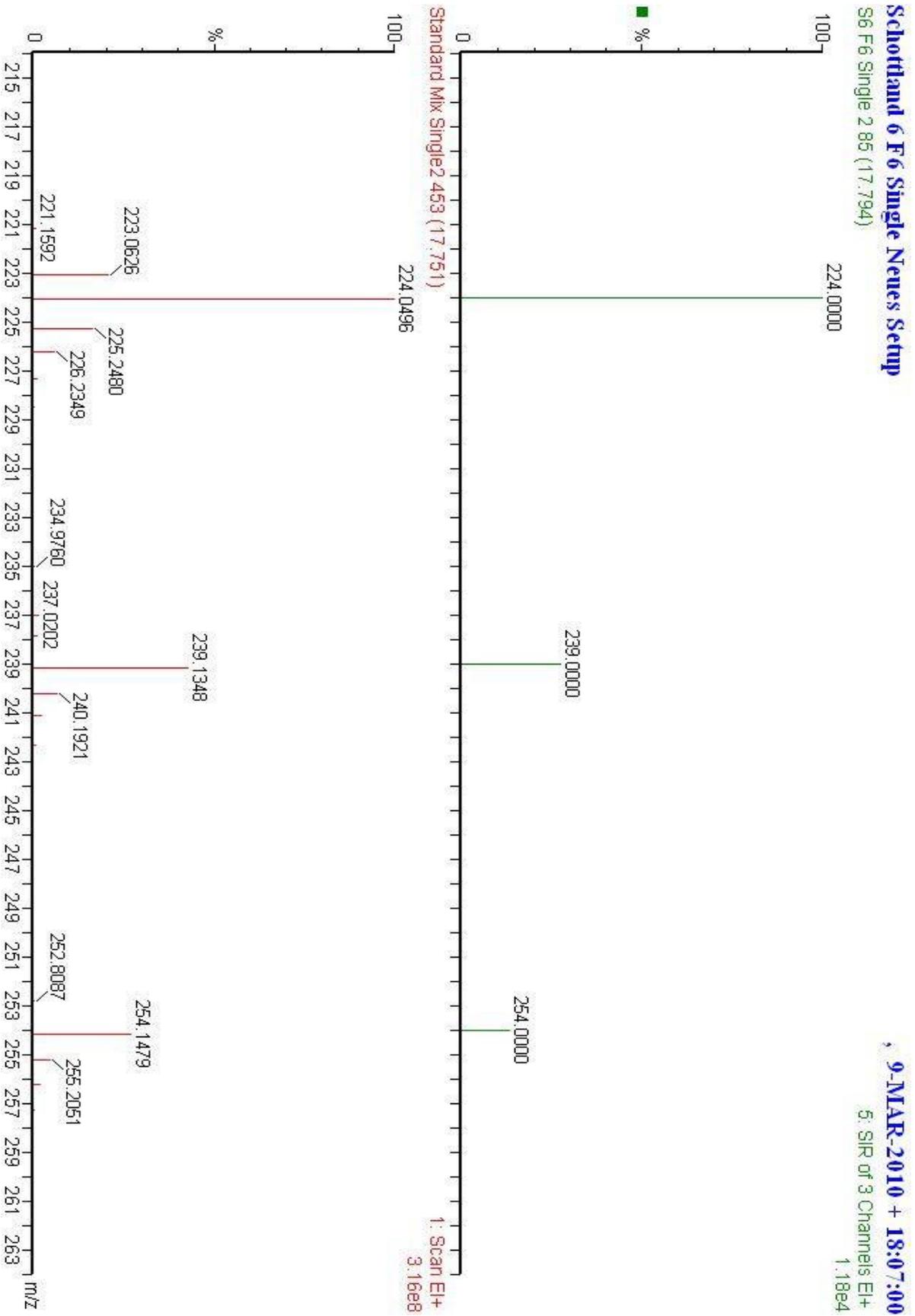


Abbildung 66 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringaaldehyd in Fraktion 6 von Schottland I

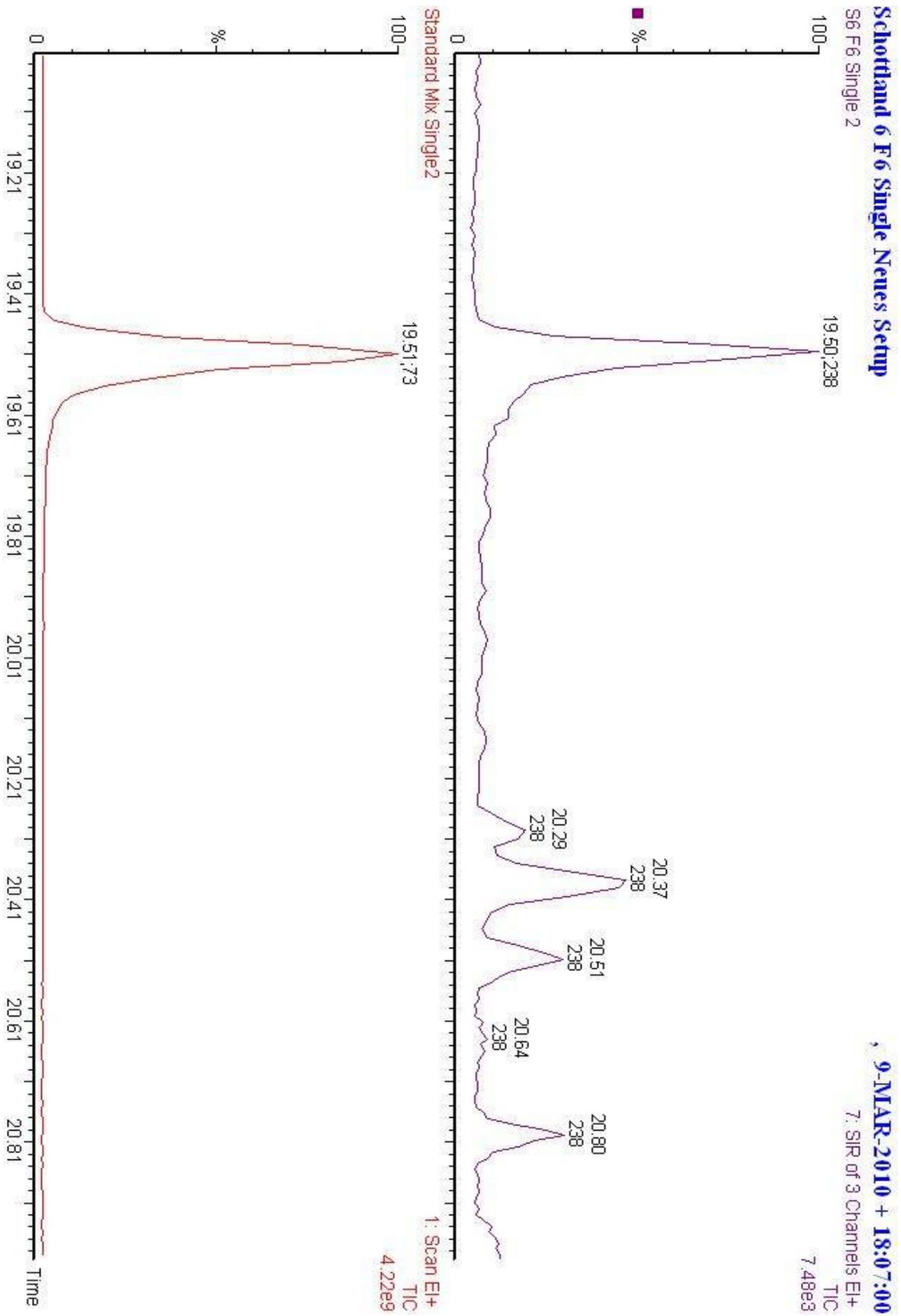


Abbildung 67 – Vergleich des MS Chromatogramms von Acetosyringon in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 6 von Schottland I

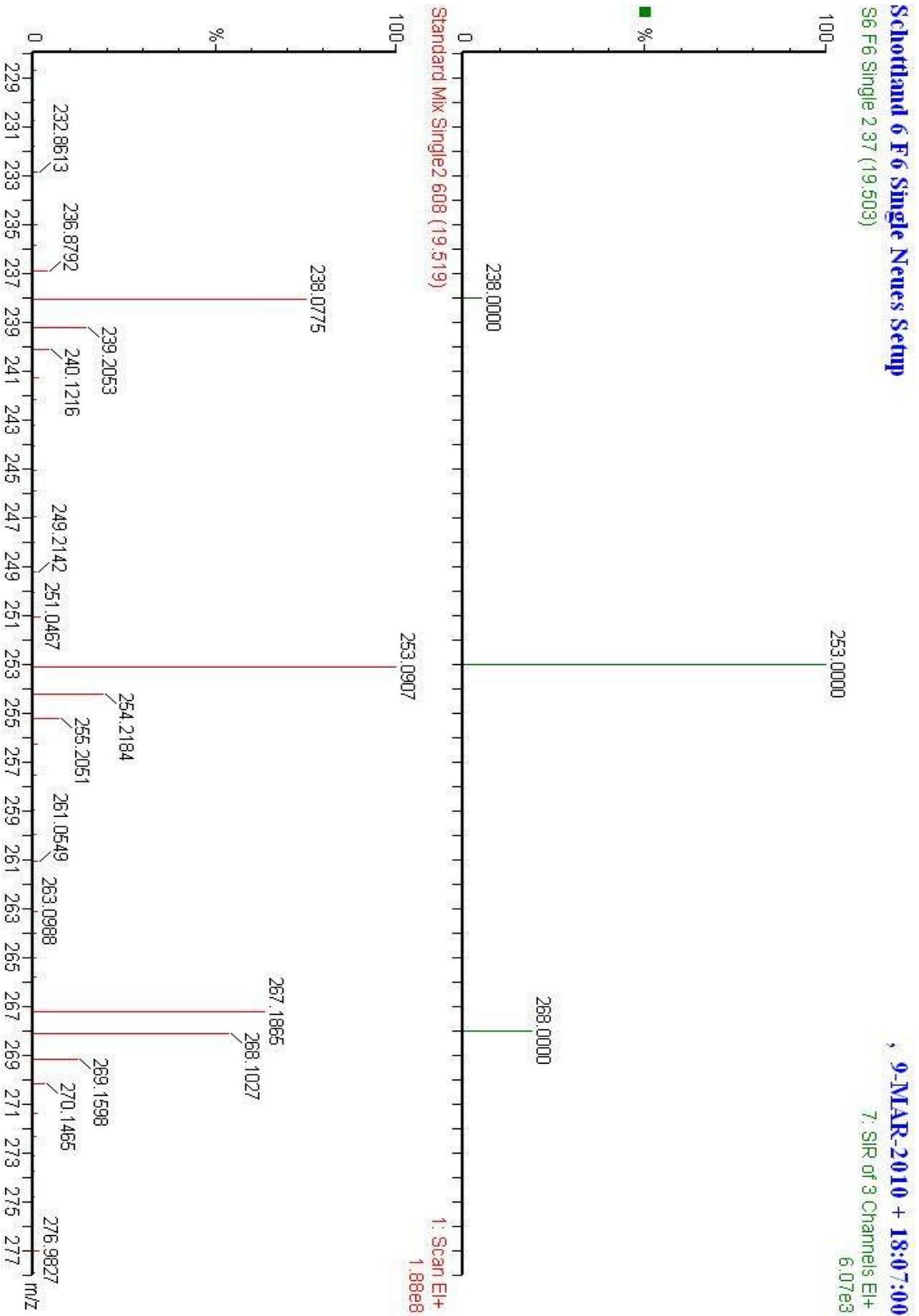


Abbildung 68 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetosyringine in Fraktion 6 von Schottland I

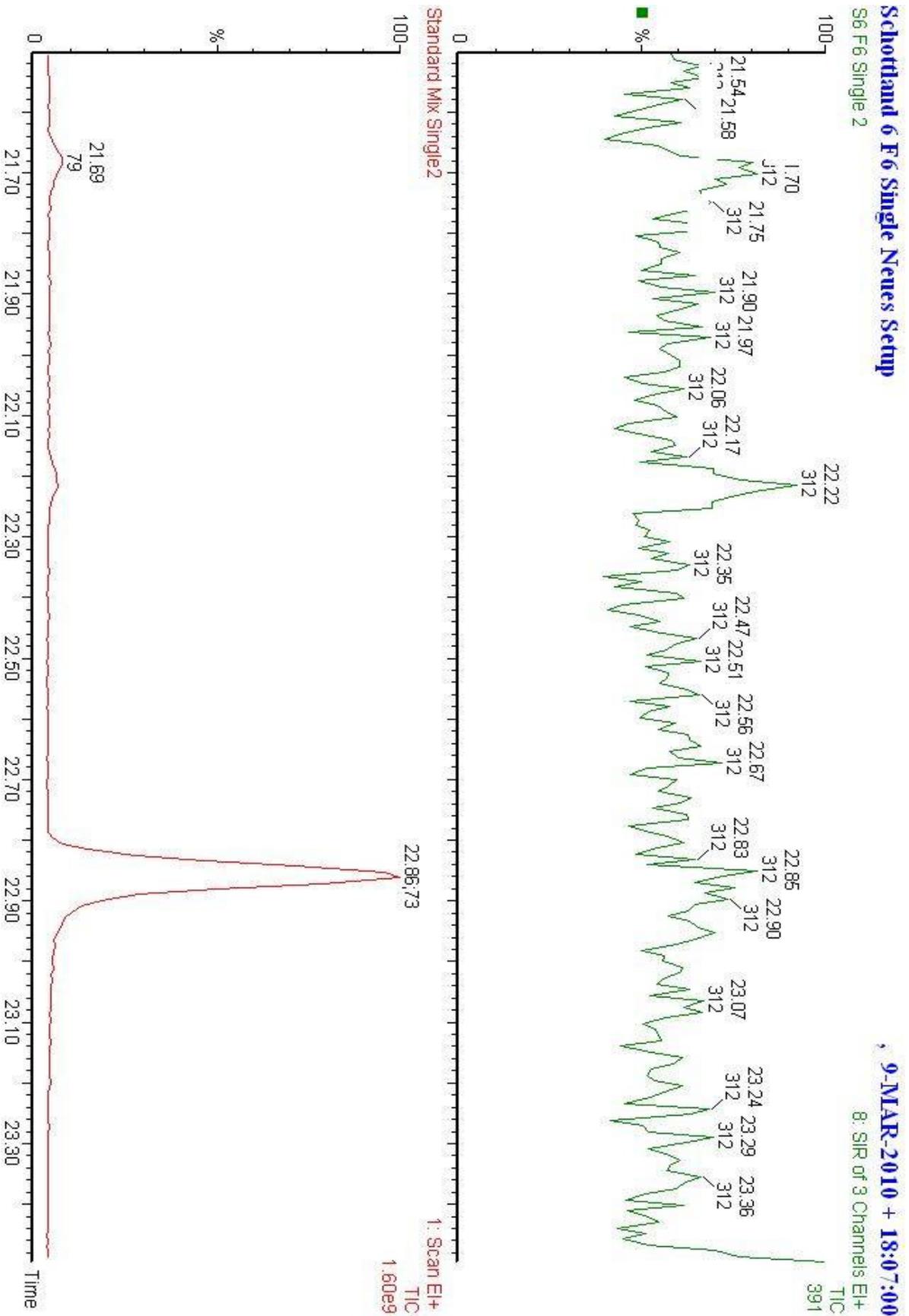


Abbildung 69 – Vergleich des MS Chromatogramms von Syringasäure in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 6 von Schottland I

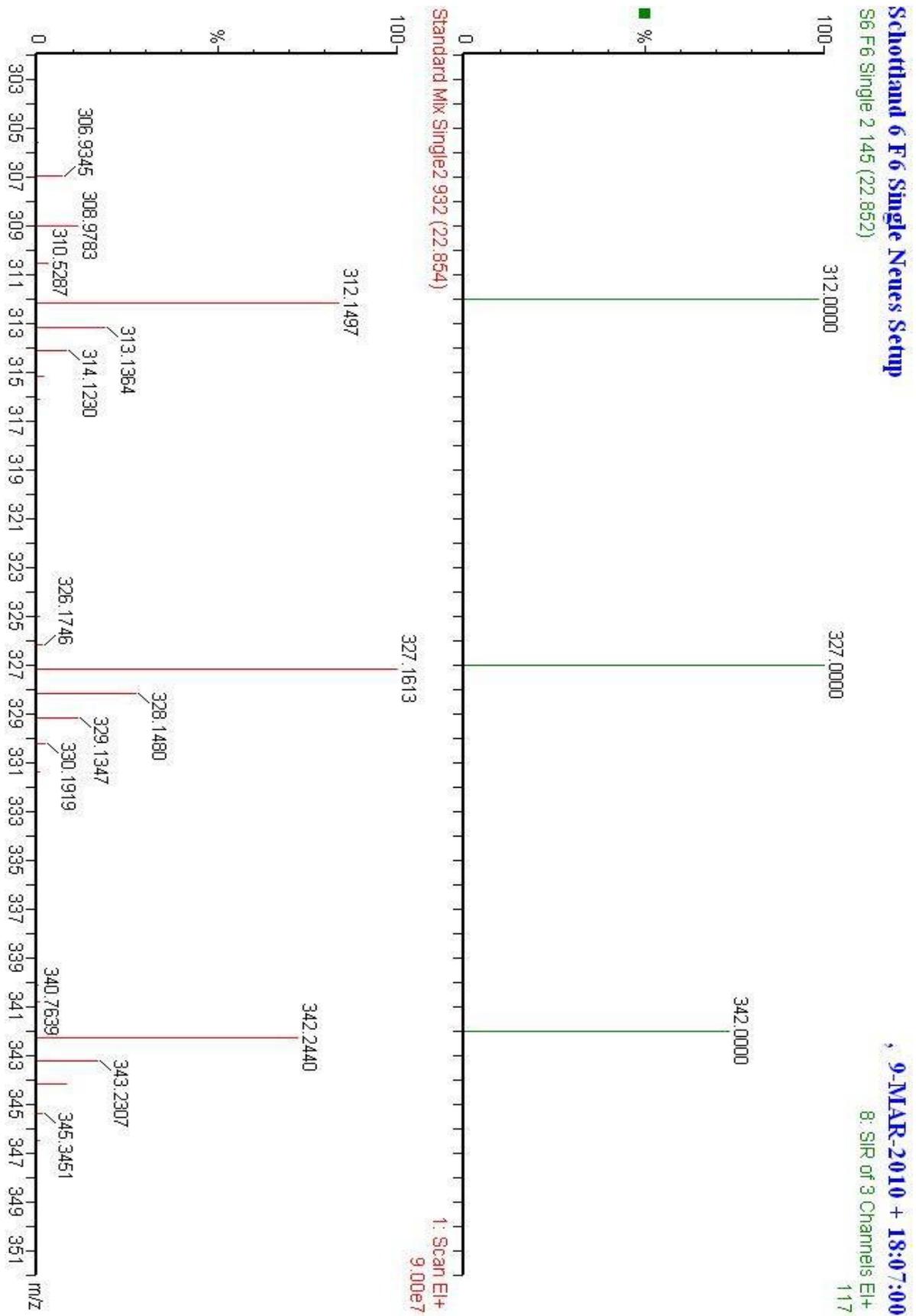


Abbildung 70 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringasäure in Fraktion 6 von Schottland I

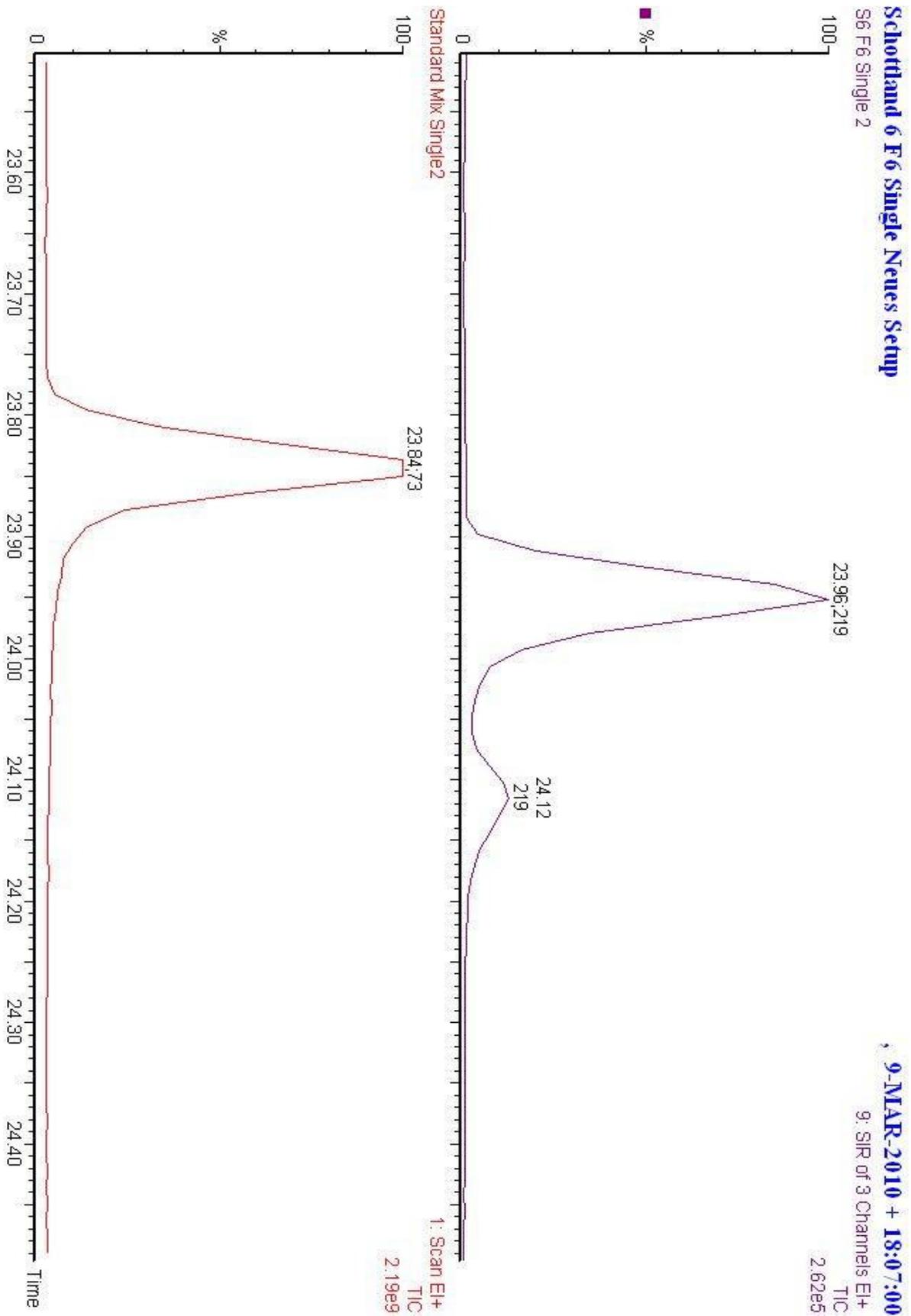


Abbildung 71 – Vergleich des MS Chromatogramms von p-Coumarinsäure in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 6 von Schottland I

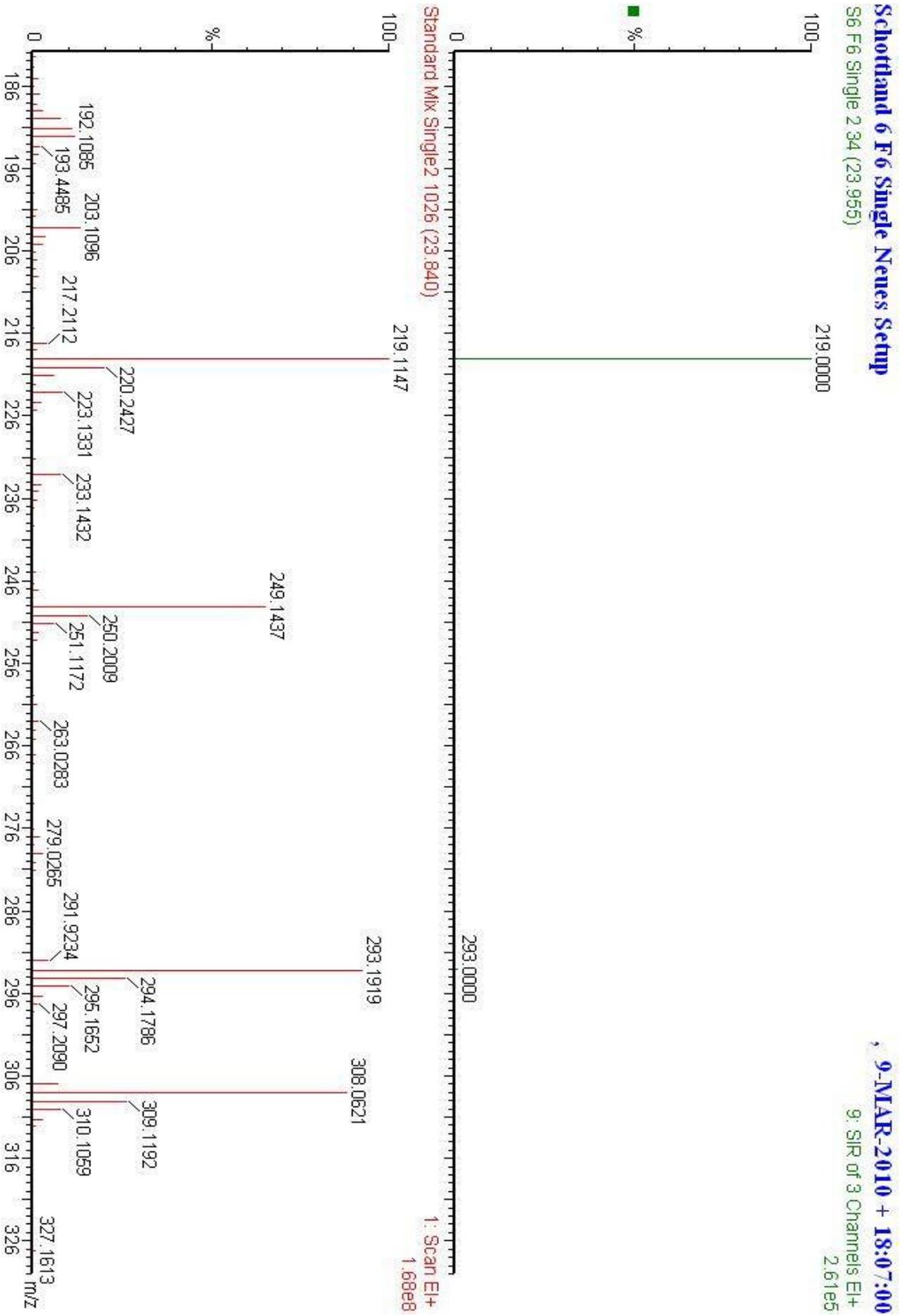


Abbildung 72 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von p-Coumarinsäure in Fraktion 6 von Schottland I

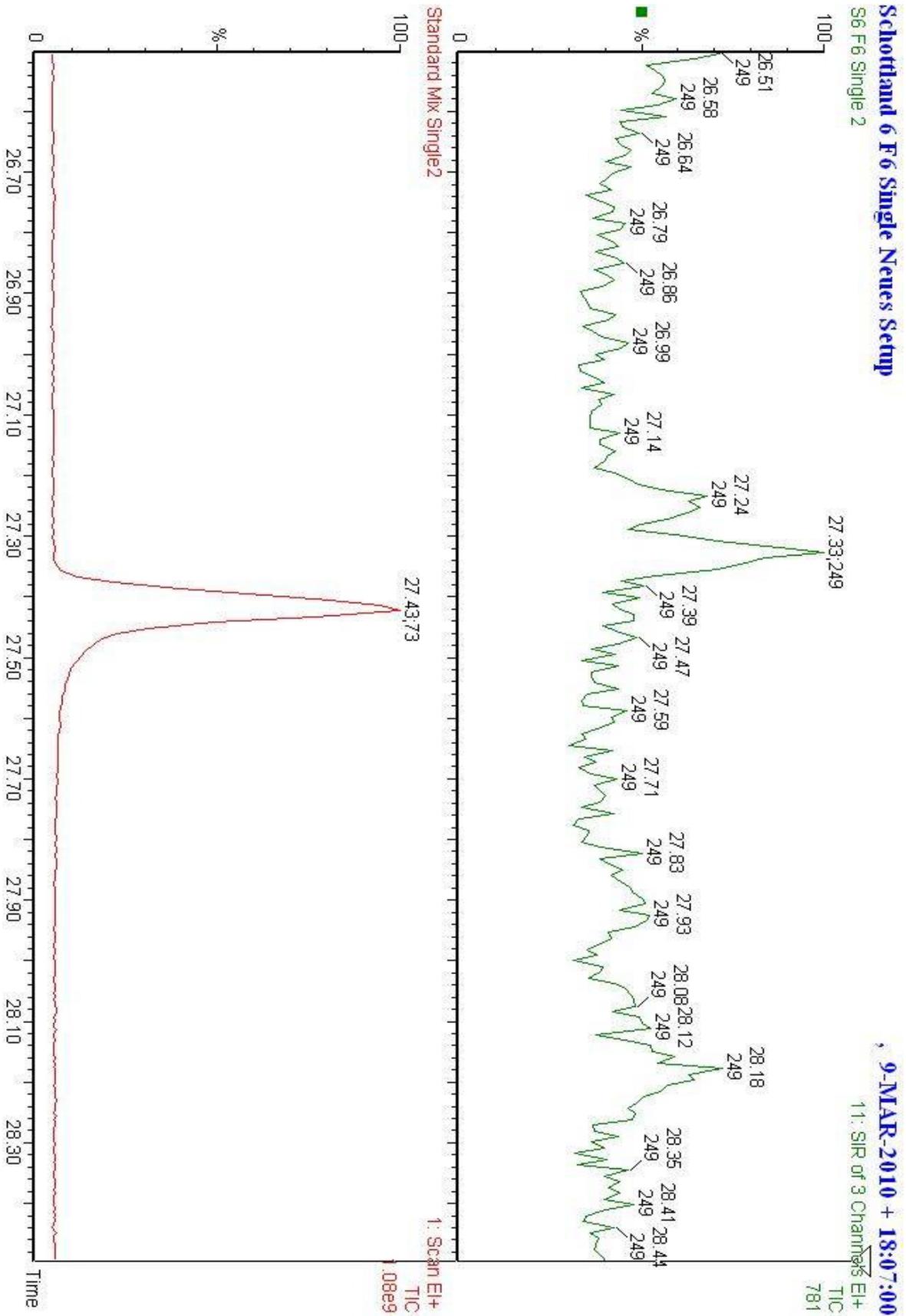


Abbildung 73 – Vergleich des MS Chromatogramms von Ferulasäure in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 6 von Schottland I

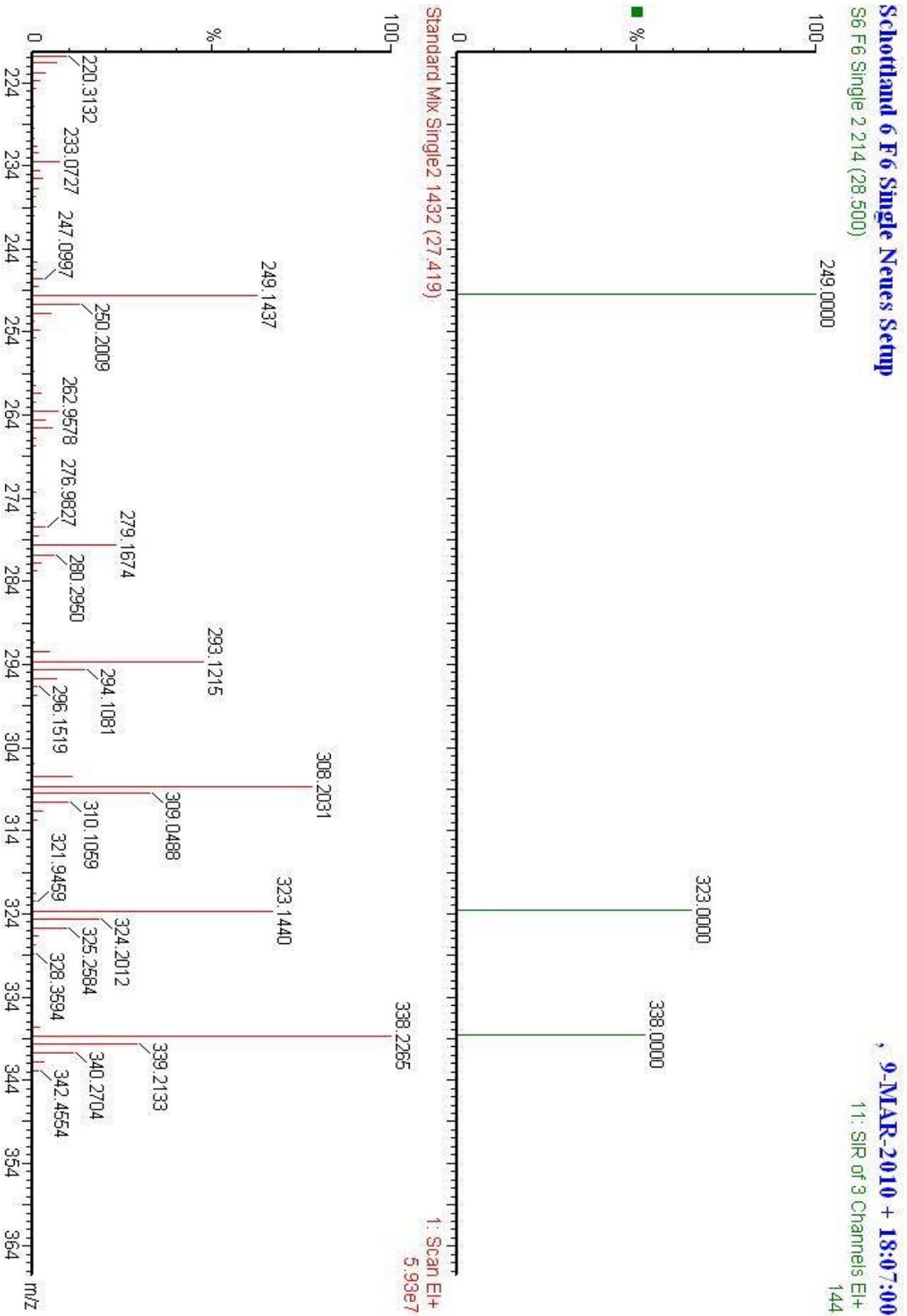


Abbildung 74 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ferlulasäure in Fraktion 6 von Schottland I

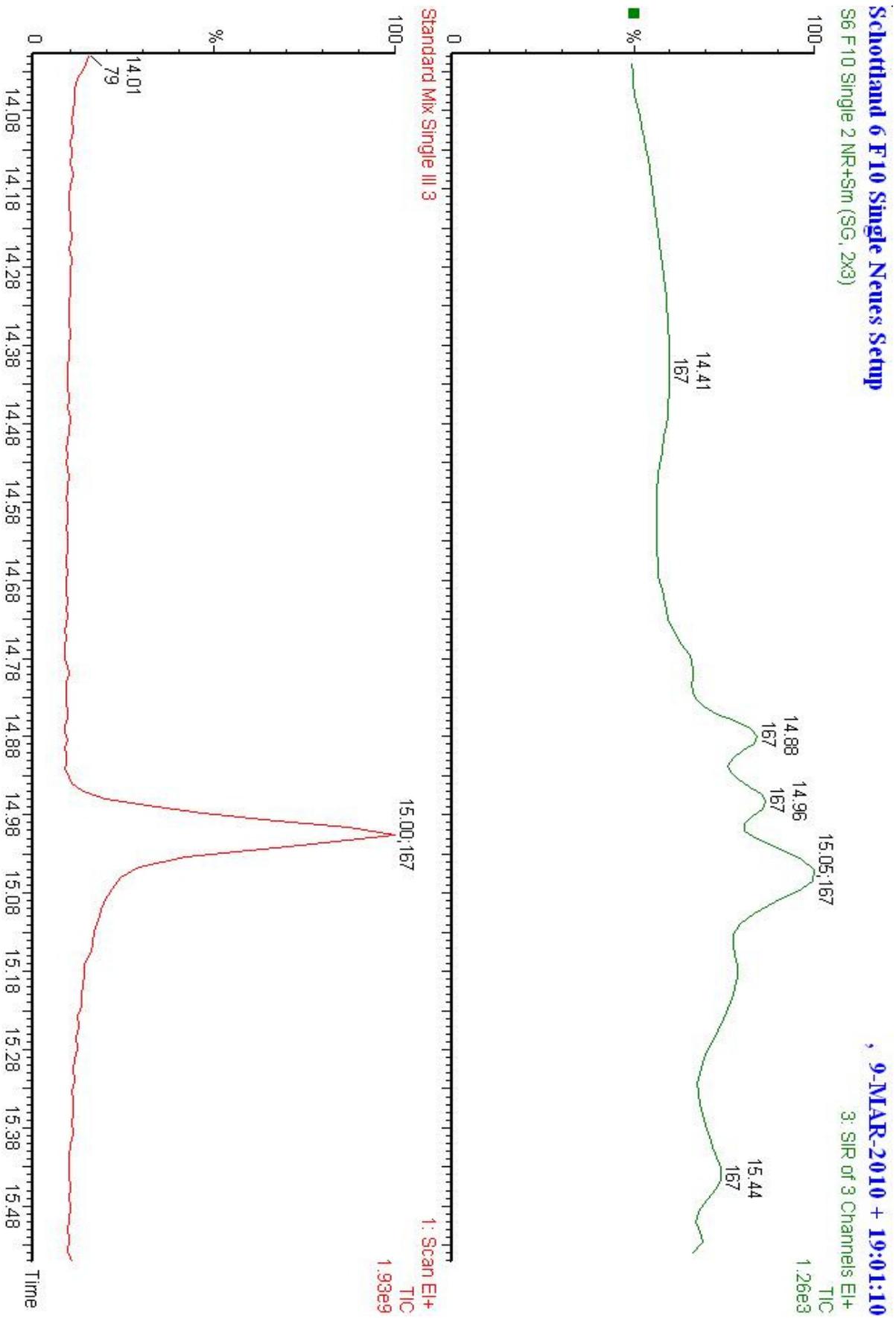


Abbildung 75 - Vergleich des MS Chromatogramms von Ethylvanillin in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 10 von Schottland I

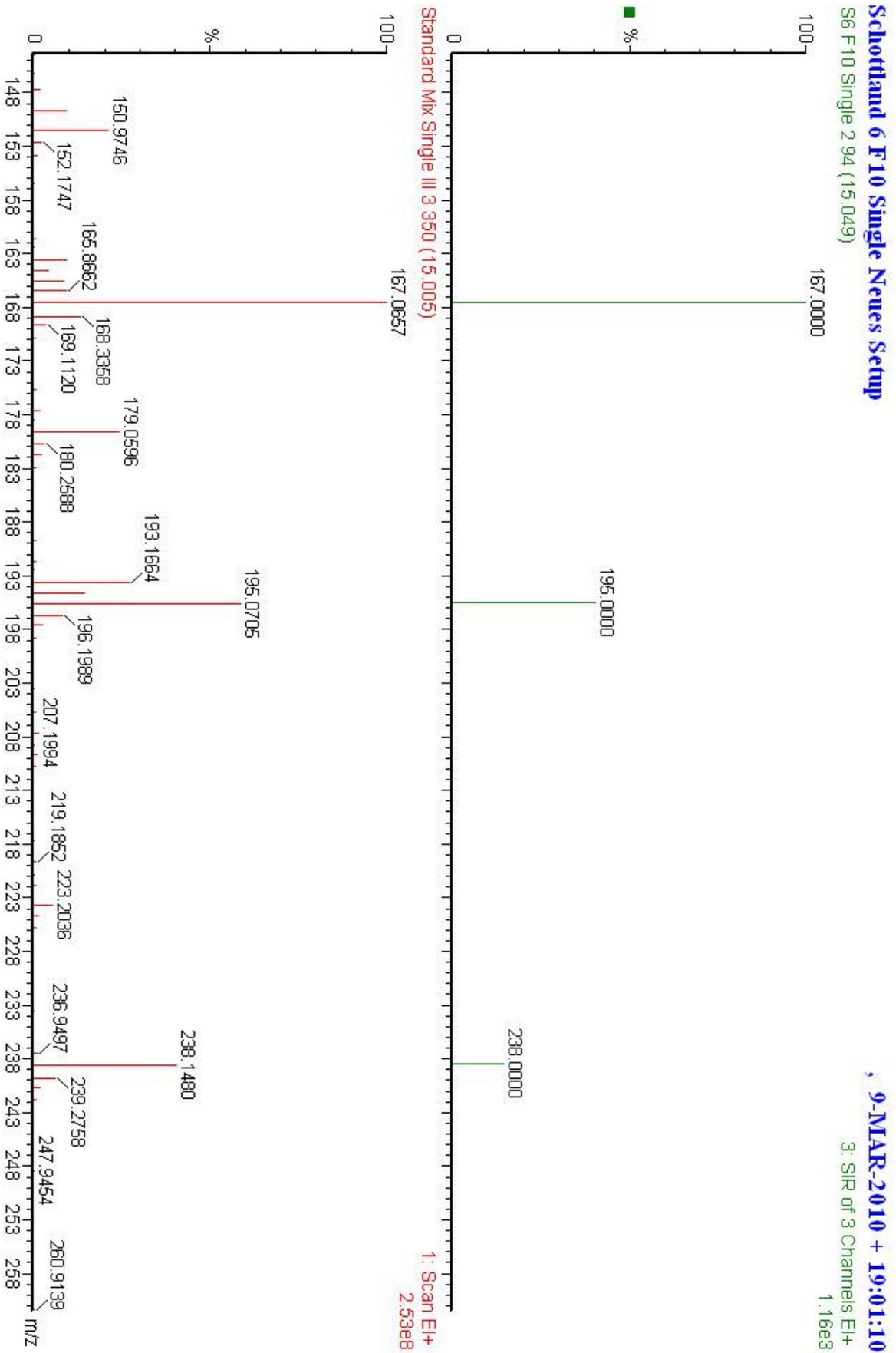


Abbildung 76 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ethylvanillin in Fraktion 10 von Schottland I

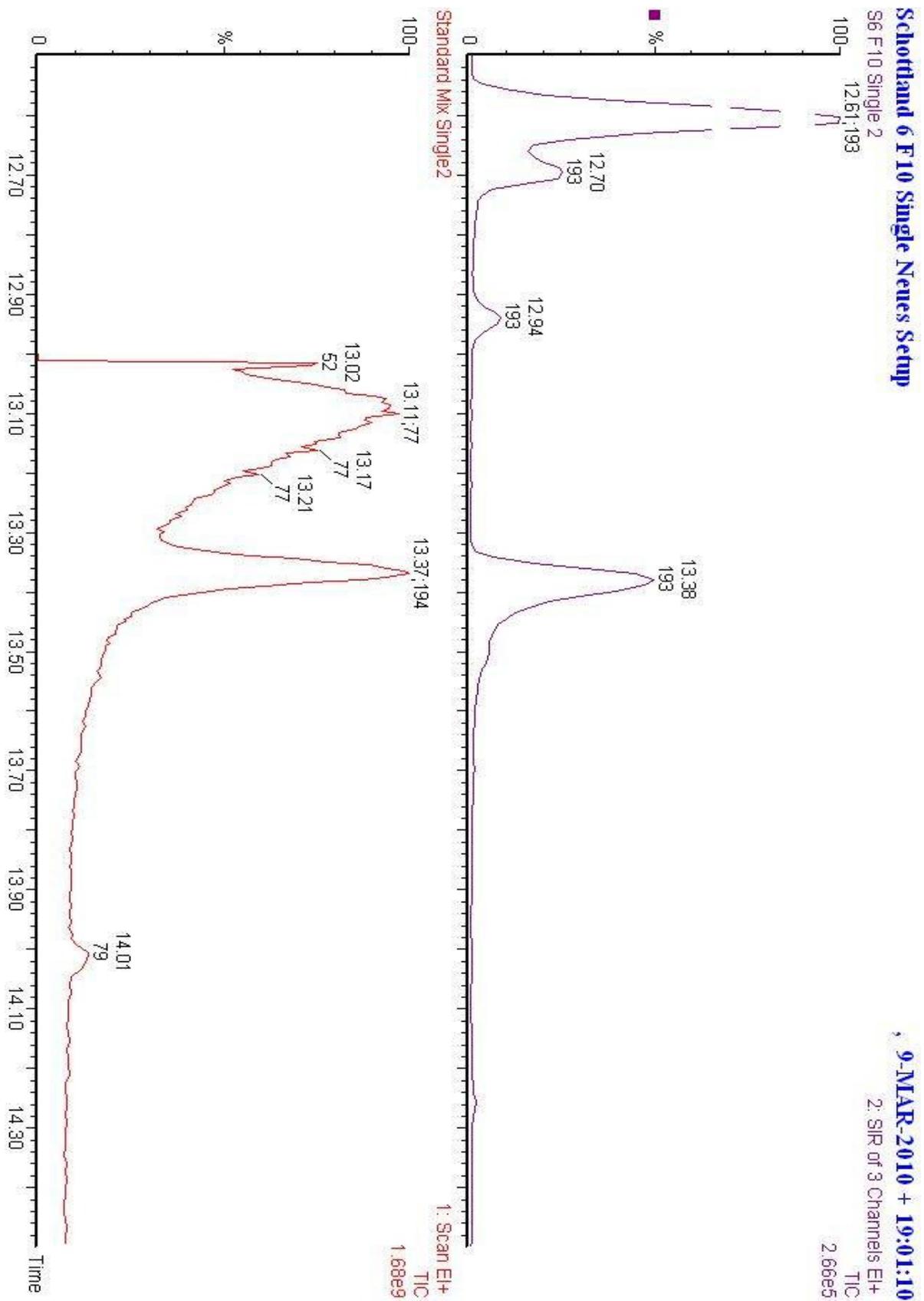


Abbildung 77 – Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillin in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 10 von Schottland I

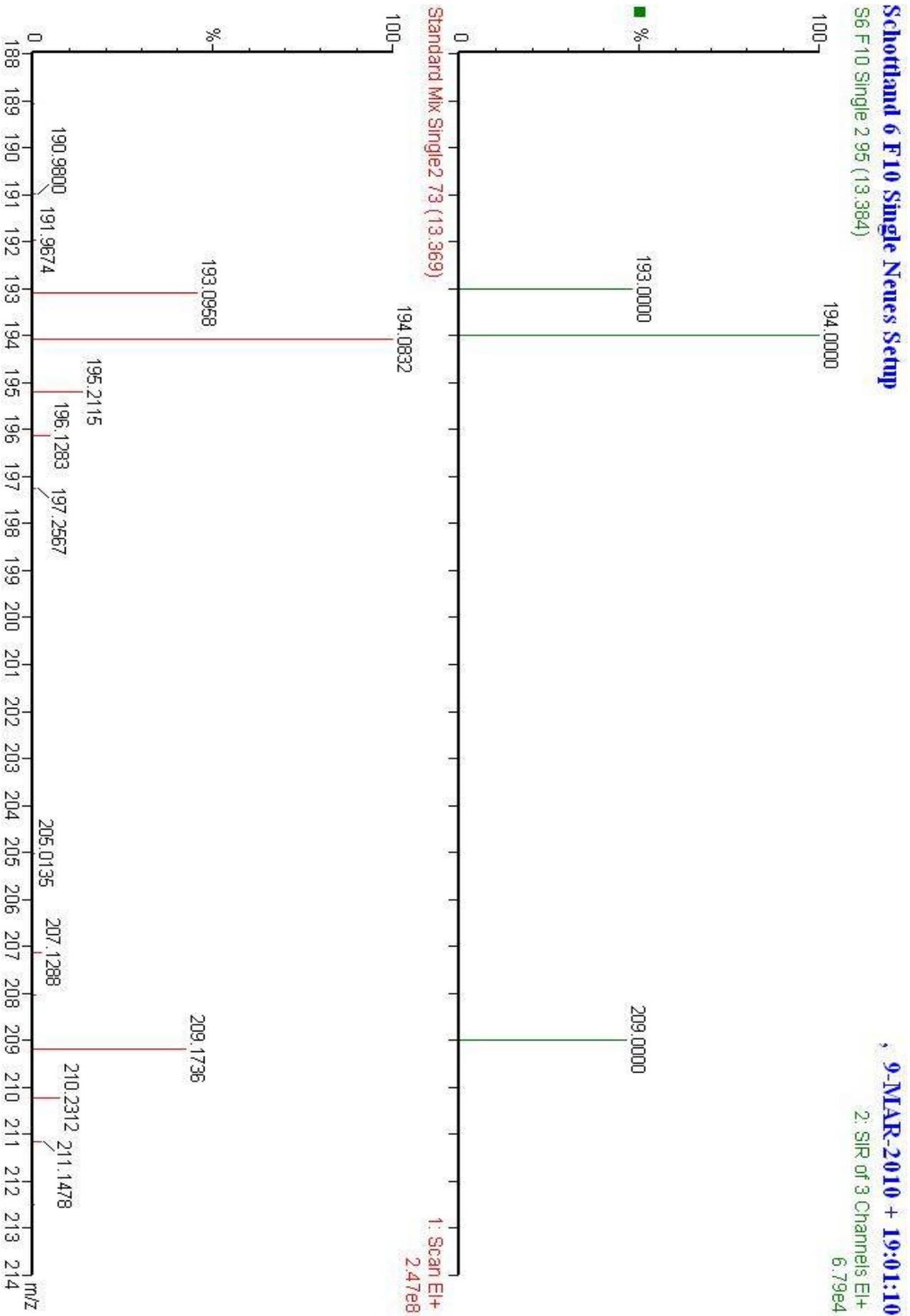


Abbildung 78 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillin in Fraktion 10 von Schottland I

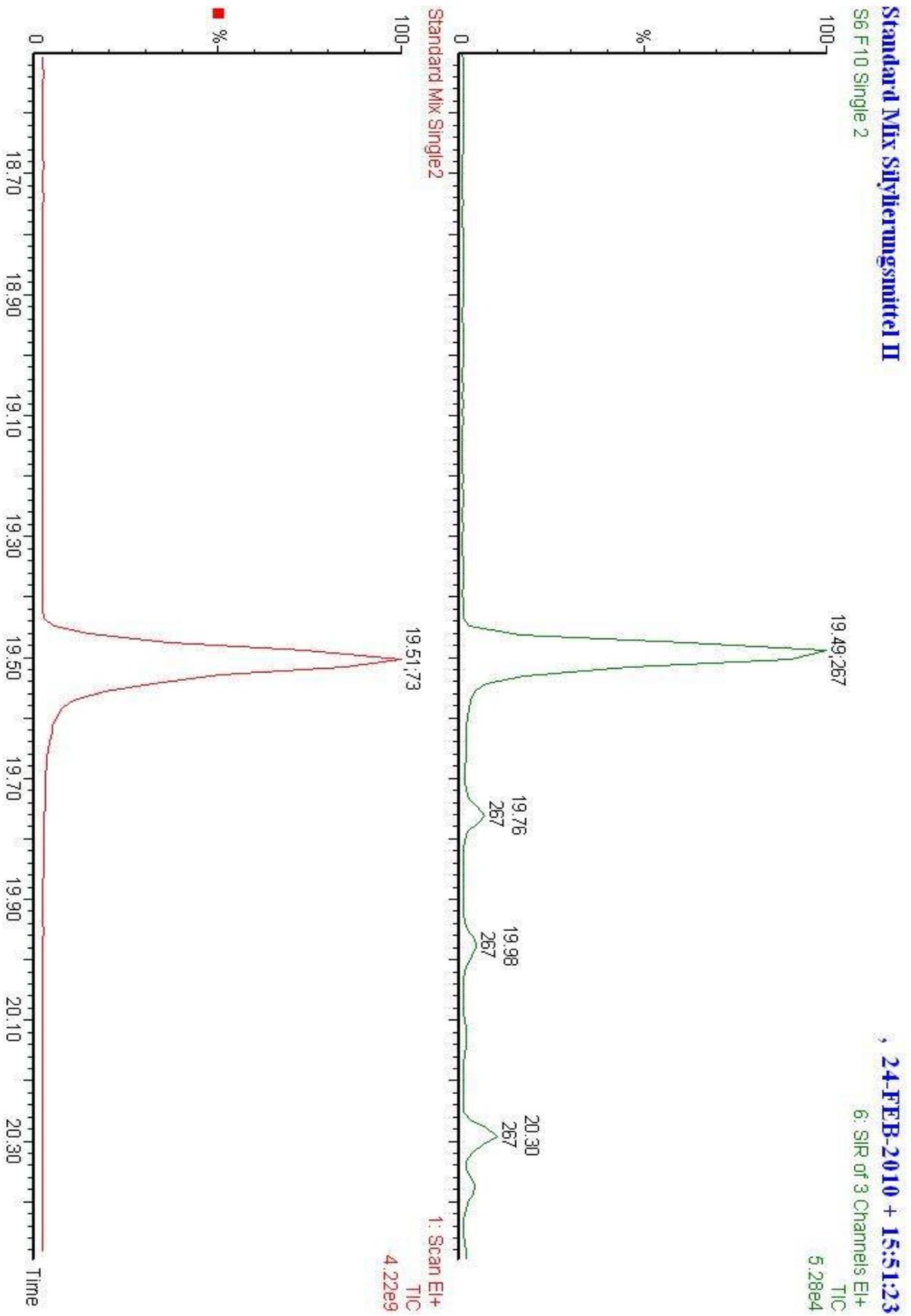


Abbildung 79 – Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillinsäure in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 10 von Schottland I

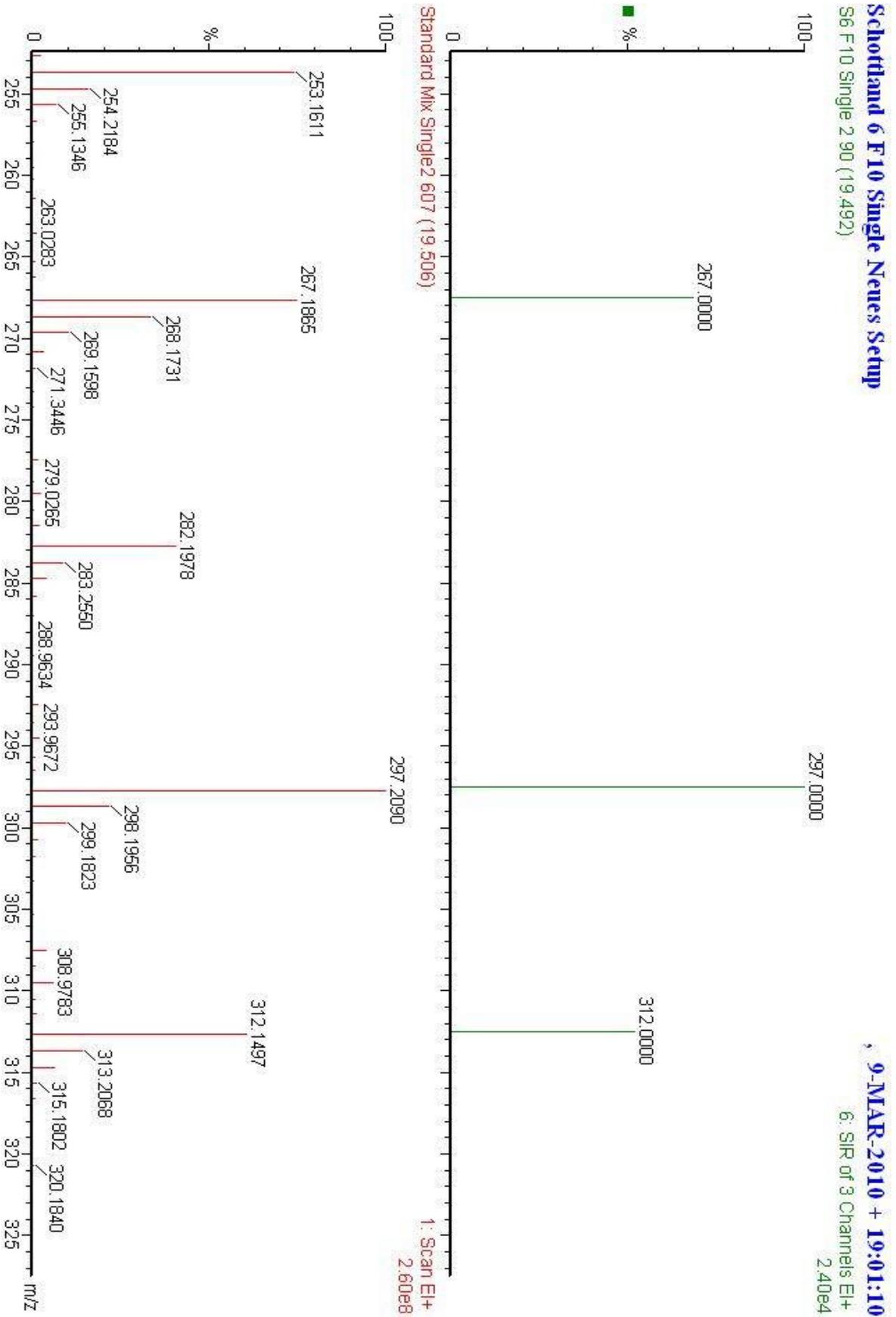


Abbildung 80 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillinsäure in Fraktion 10 von Schottland I

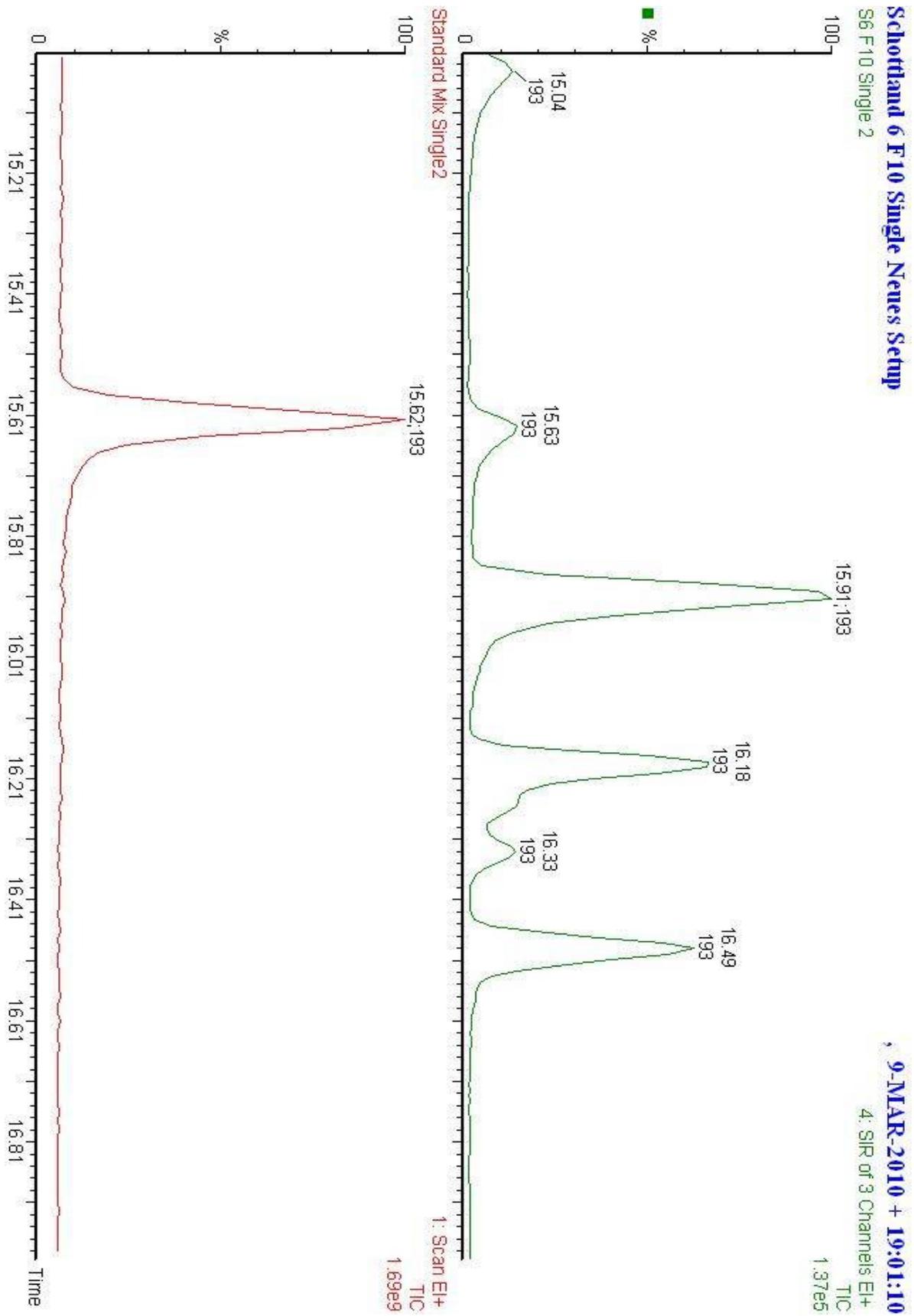


Abbildung 81 – Vergleich des MS Chromatogramms von Acetovanillon in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 10 von Schottland I

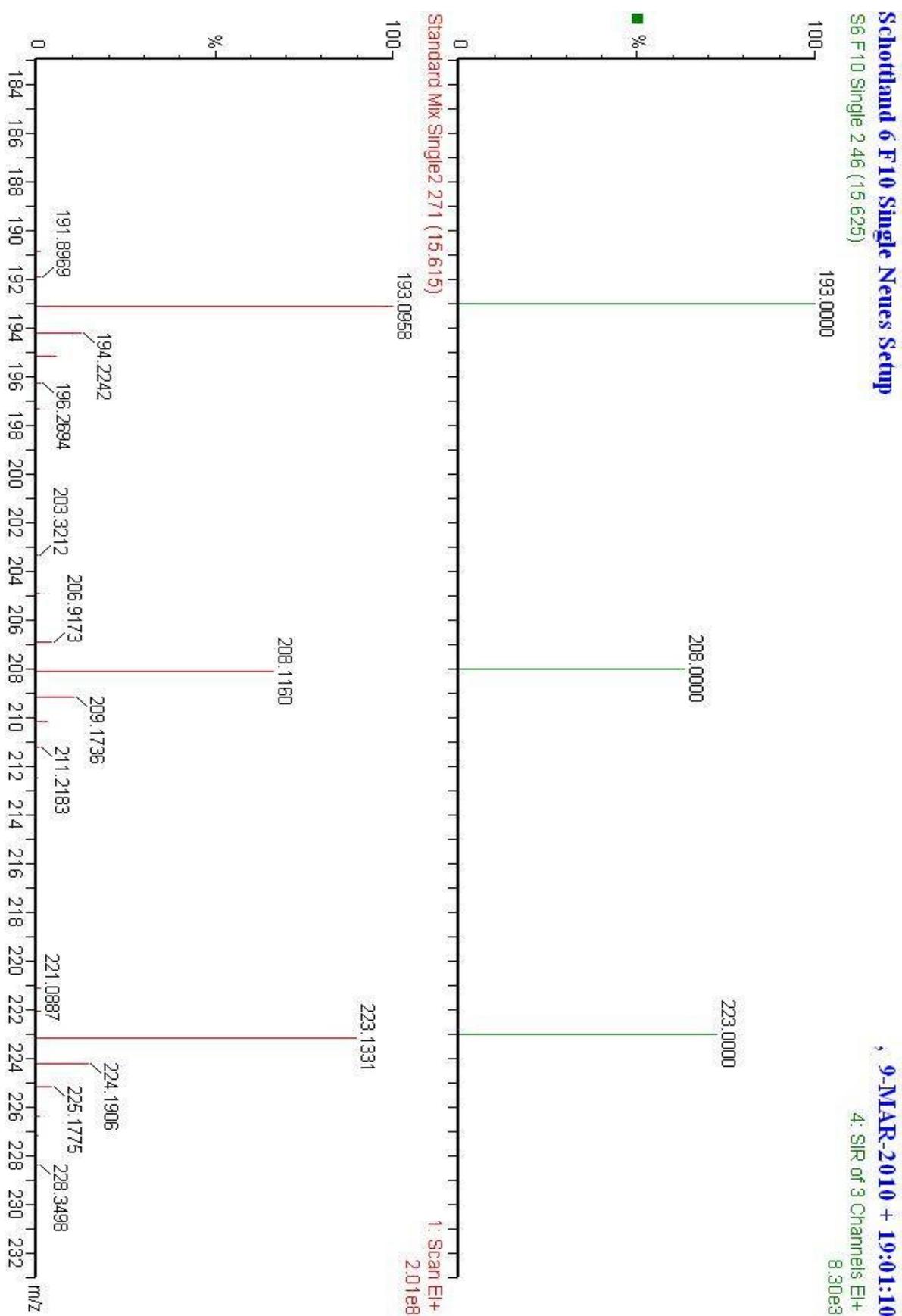


Abbildung 82 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetovanillon in Fraktion 10 von Schottland I

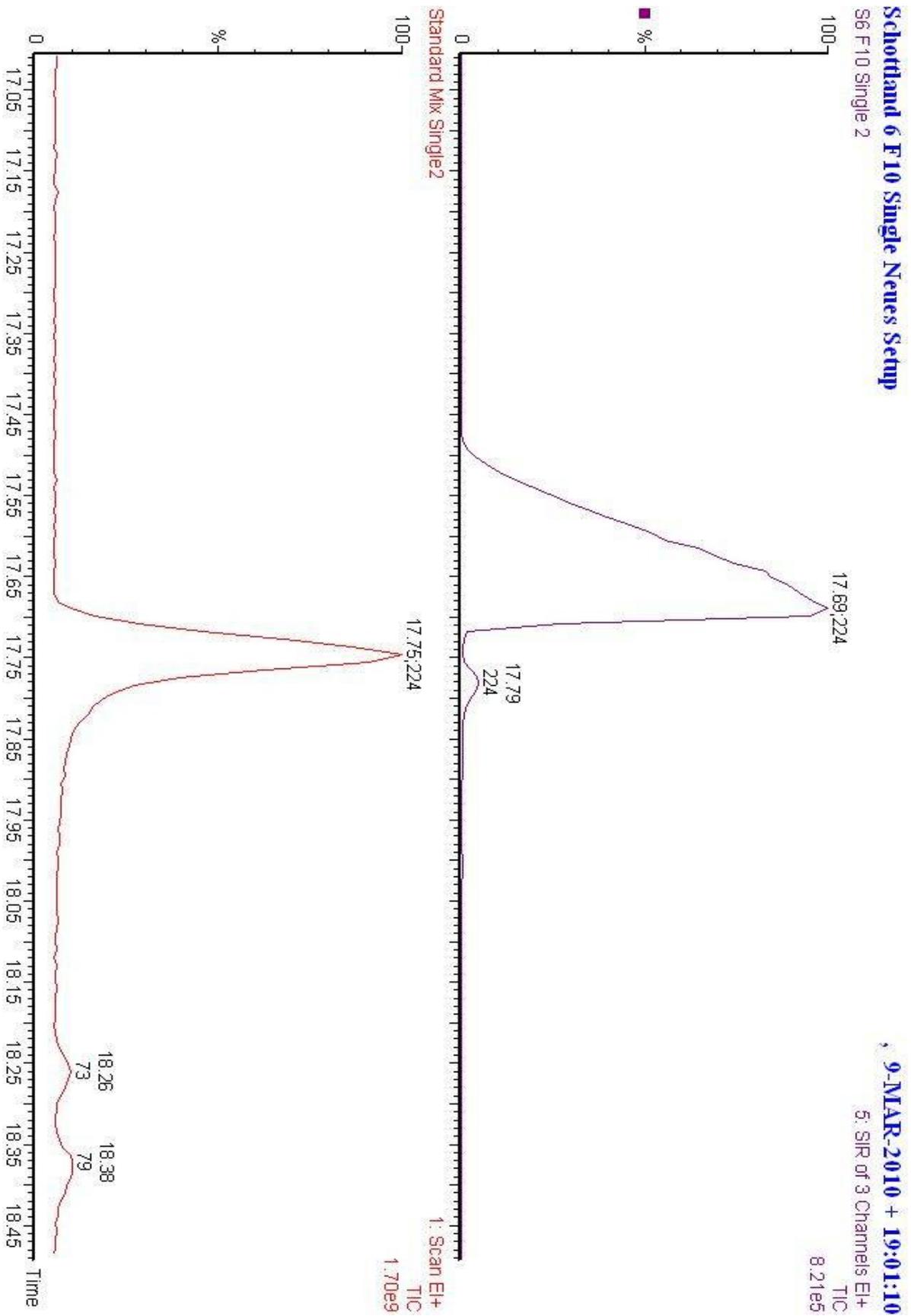


Abbildung 83 – Vergleich des MS Chromatogramms von Syringaldehyd in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 10 von Schottland I

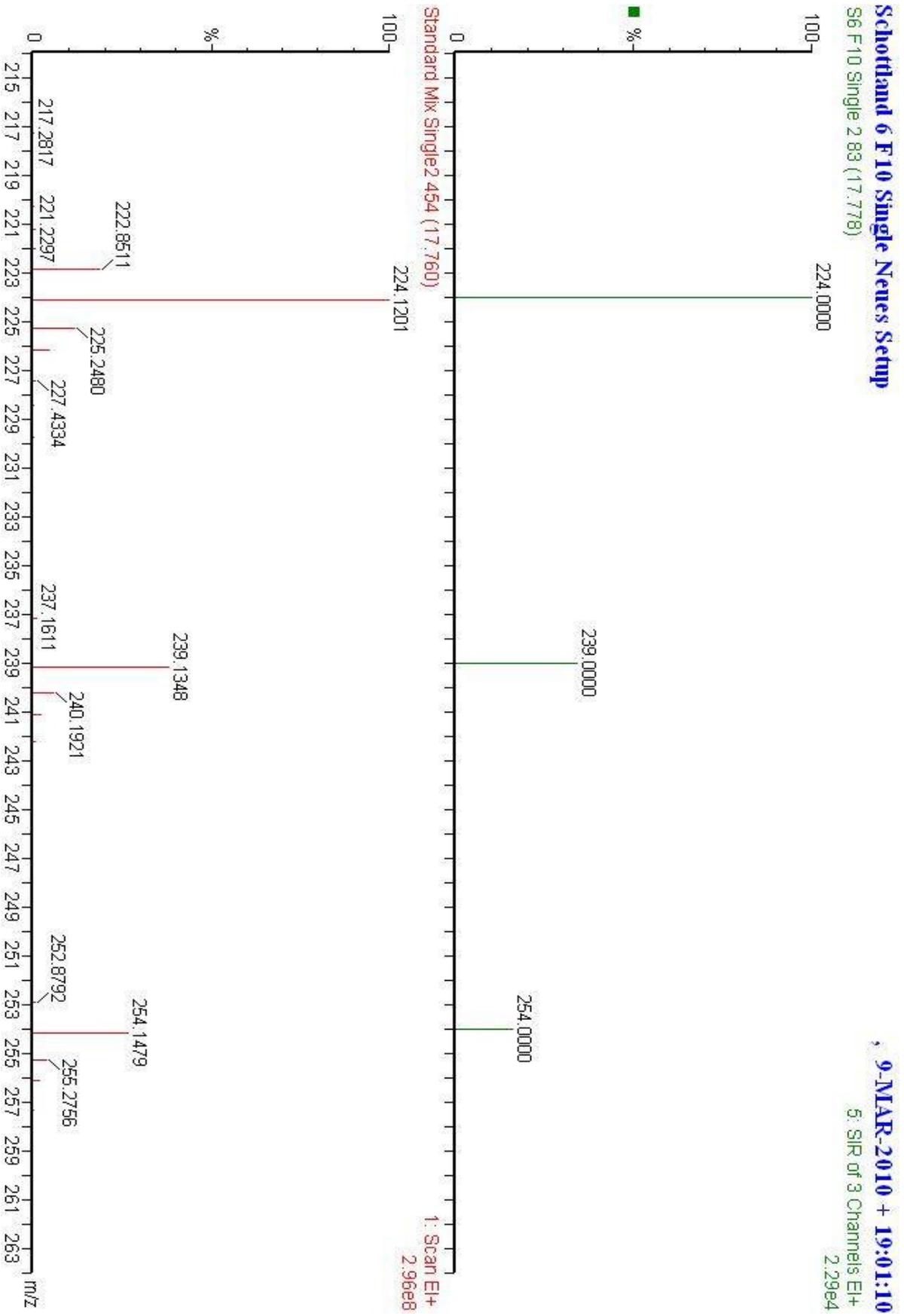


Abbildung 84 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringaldehyd in Fraktion 10 von Schottland I

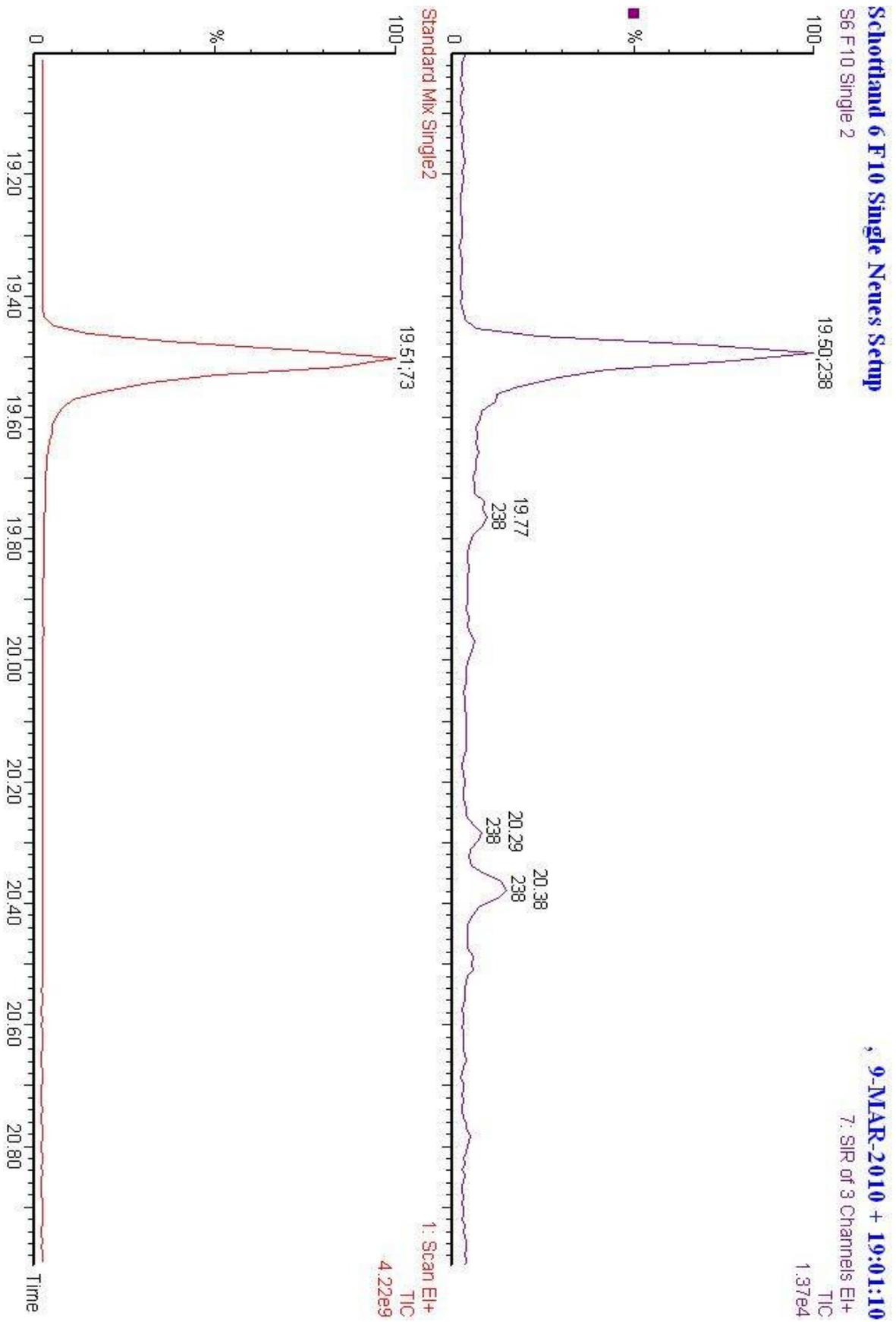


Abbildung 85 – Vergleich des MS Chromatogramms von Acetosyringon in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 10 von Schottland I

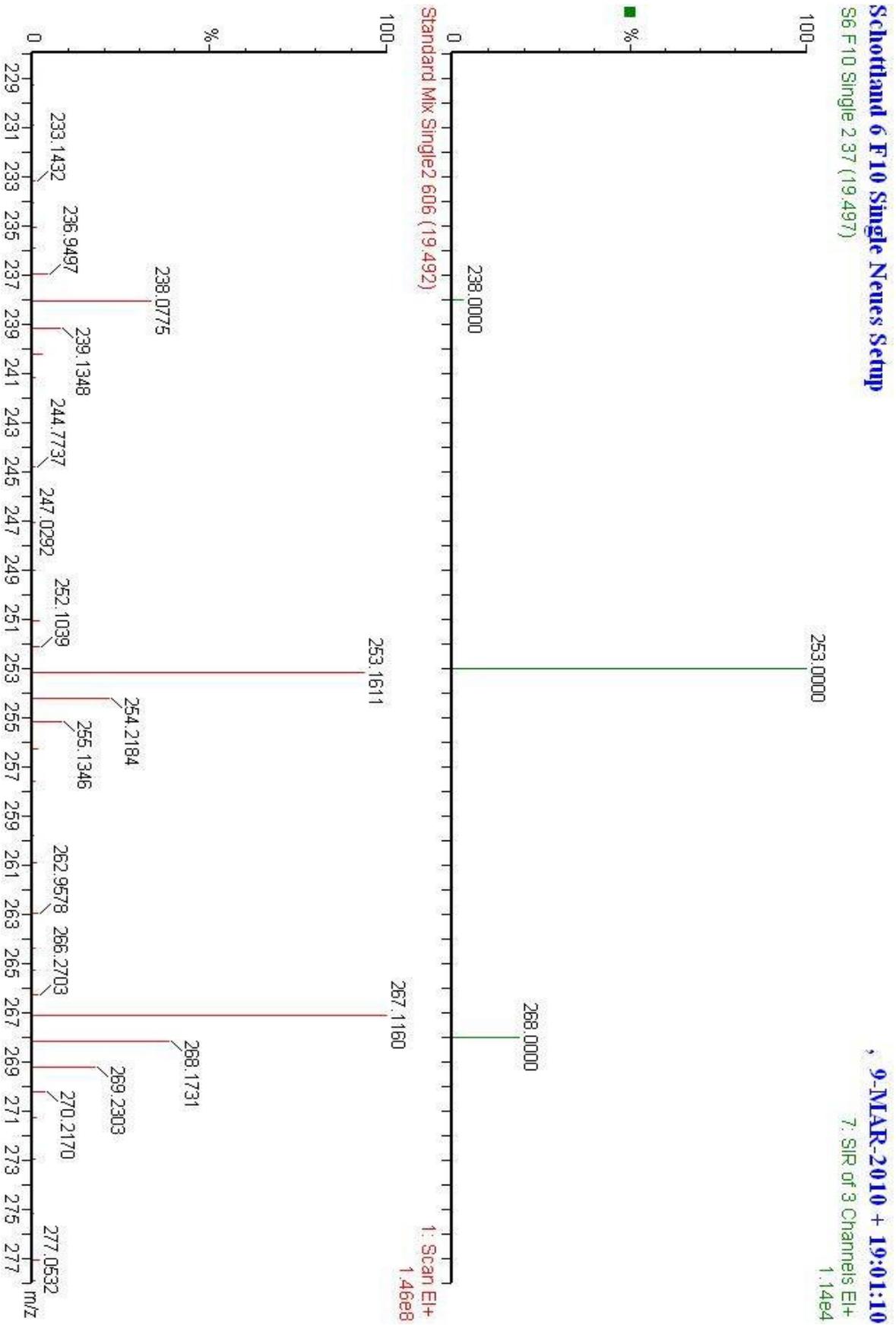
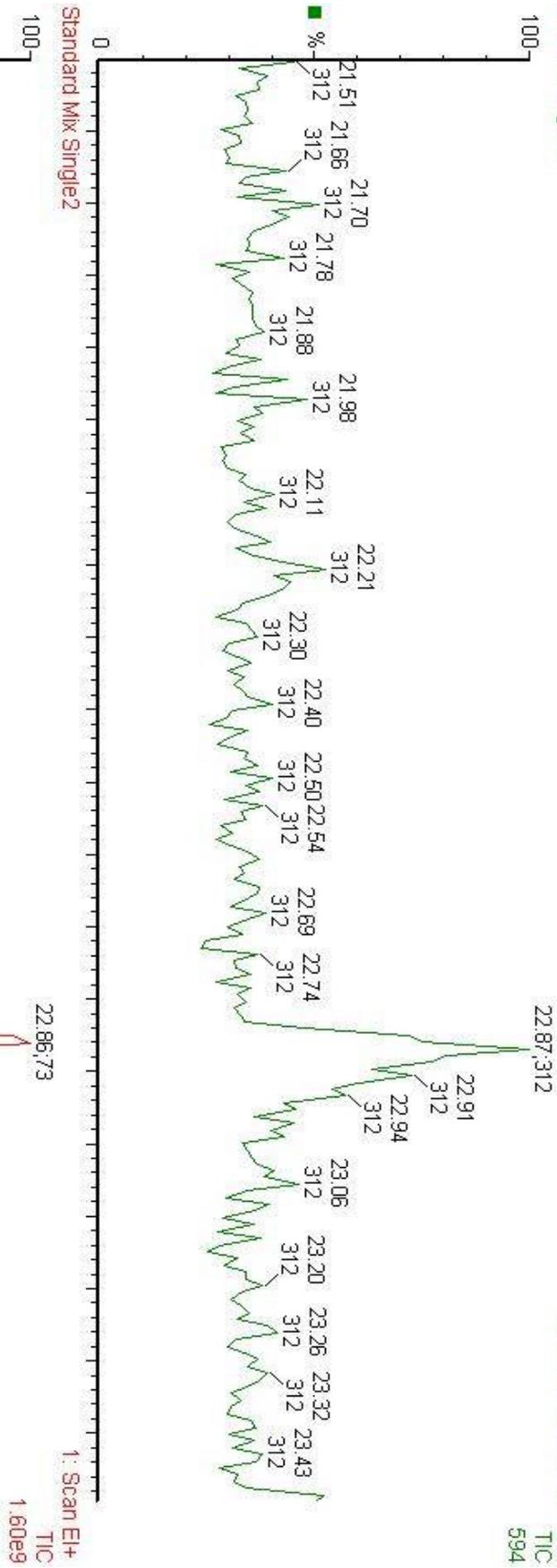


Abbildung 86 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetosyringine in Fraktion 10 von Schottland I

Schottland 6 F10 Single Neues Setup

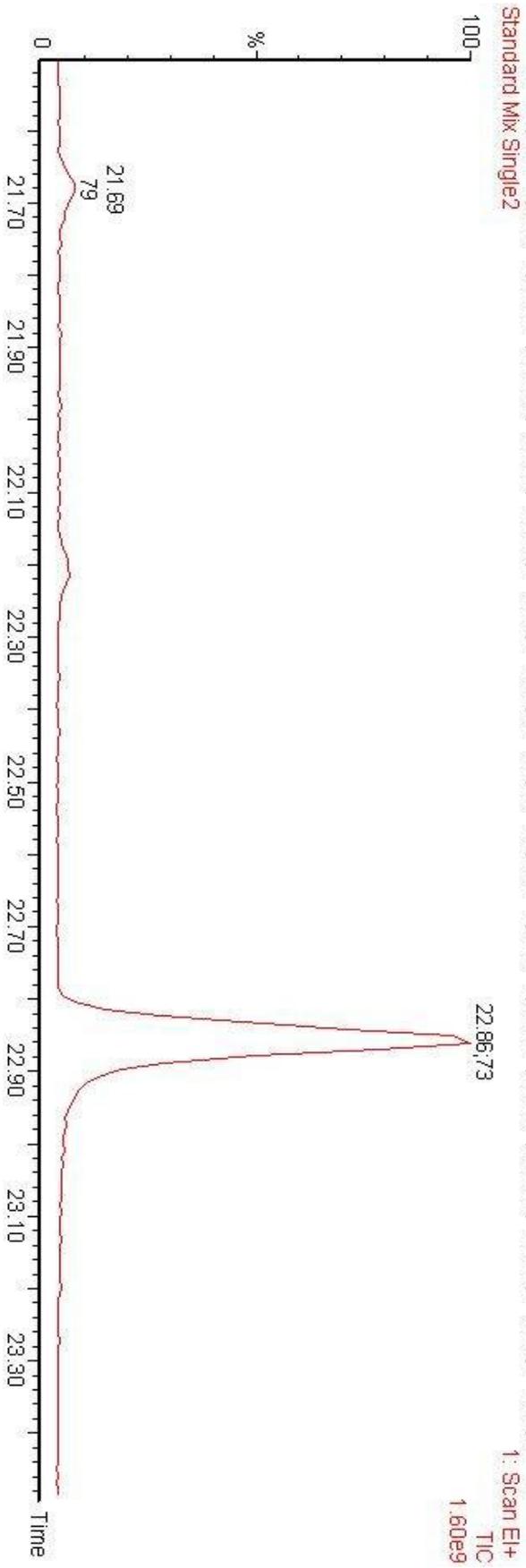
S6 F10 Single 2



9-MAR-2010 + 19:01:10

8: SIR of 3 Channels EI+

TIC
594



Standard Mix Single2

1: Scan EI+
TIC
1.60e9

Abbildung 87 – Vergleich des MS Chromatogramms von Syringasäure in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 10 von Schottland I

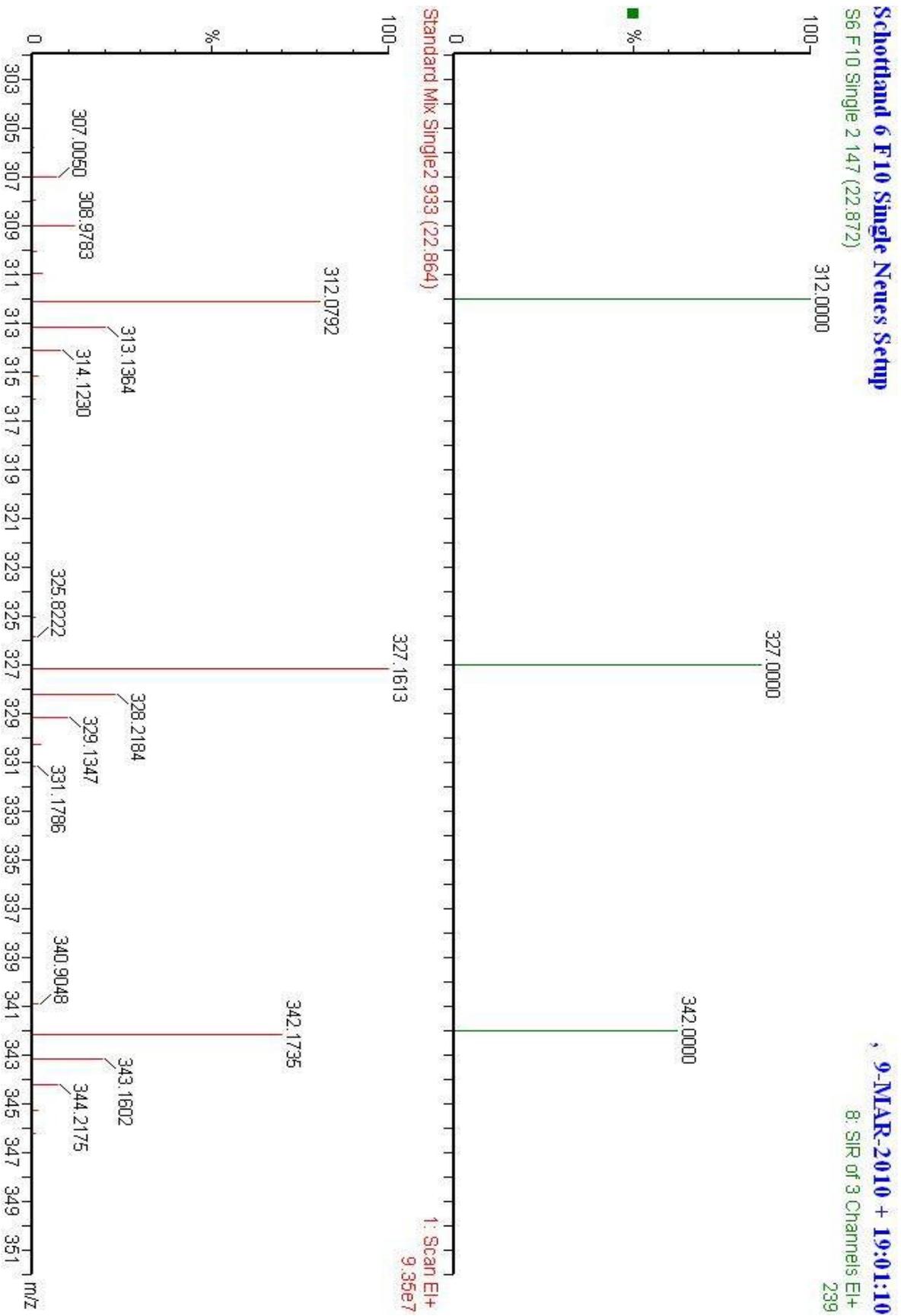


Abbildung 88 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringasäure in Fraktion 10 von Schottland I

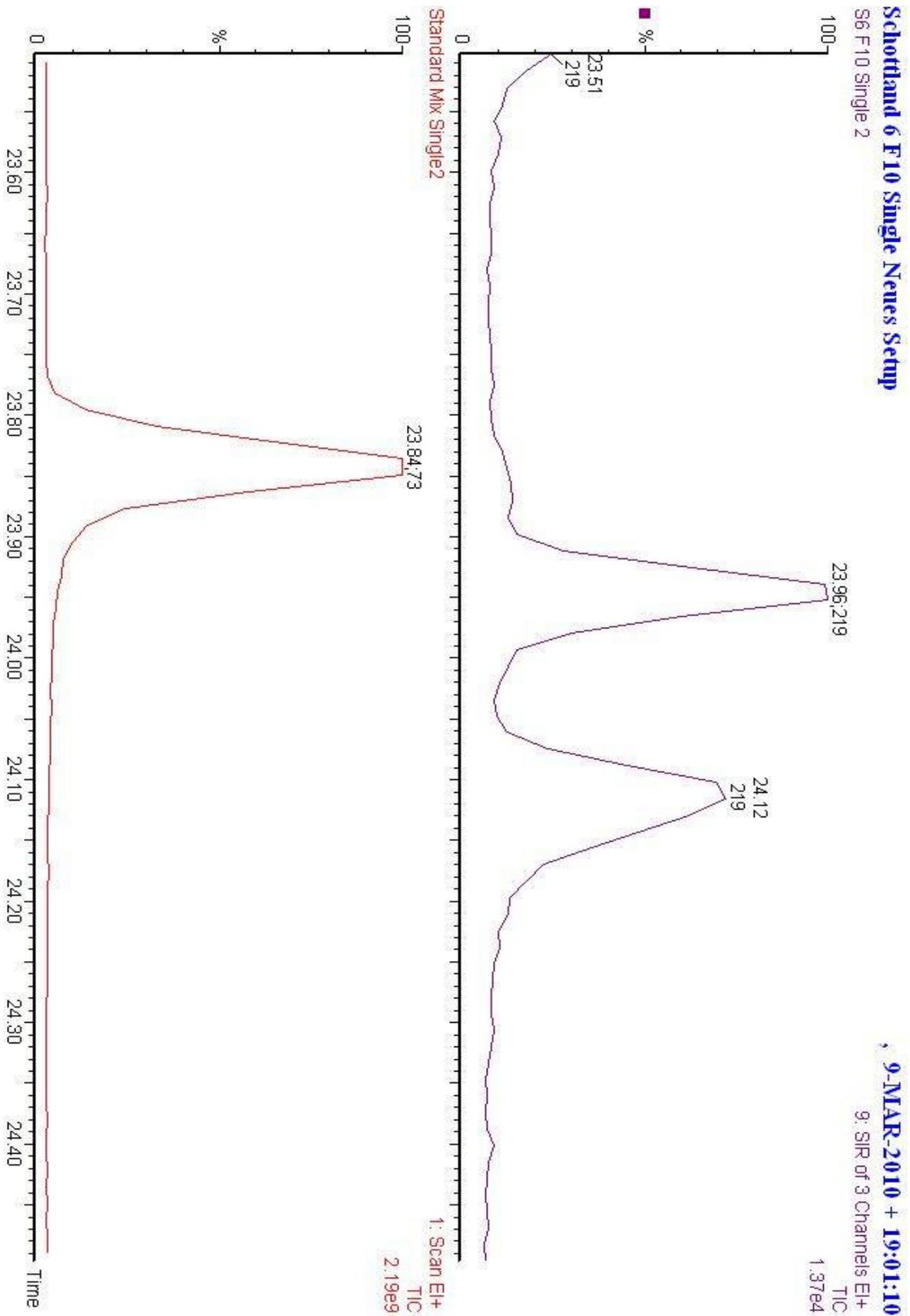


Abbildung 89 – Vergleich des MS Chromatogramms von p-Coumarinsäure in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 10 von Schottland I

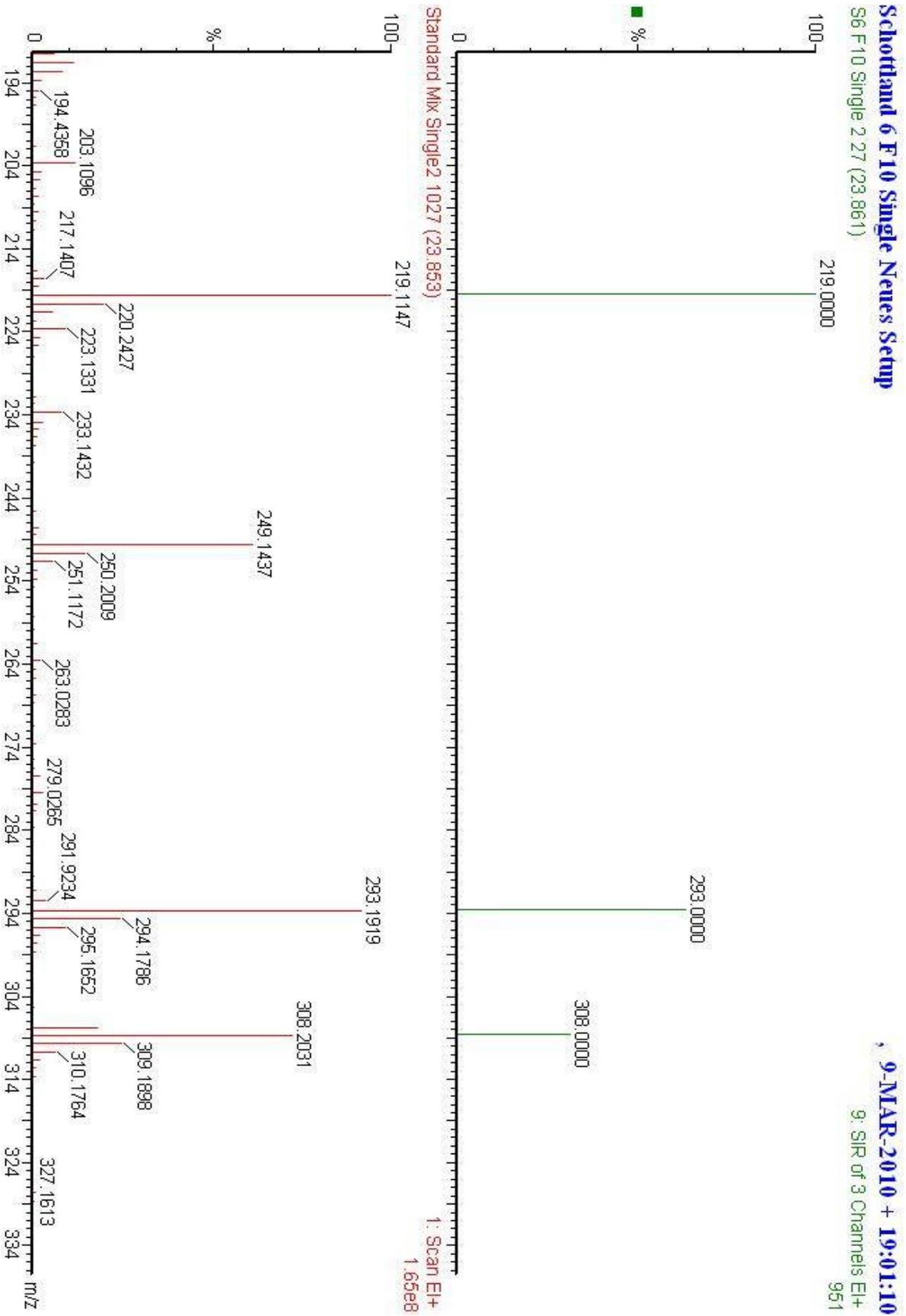


Abbildung 90 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von p-Coumarinsäure in Fraktion 10 von Schottland I

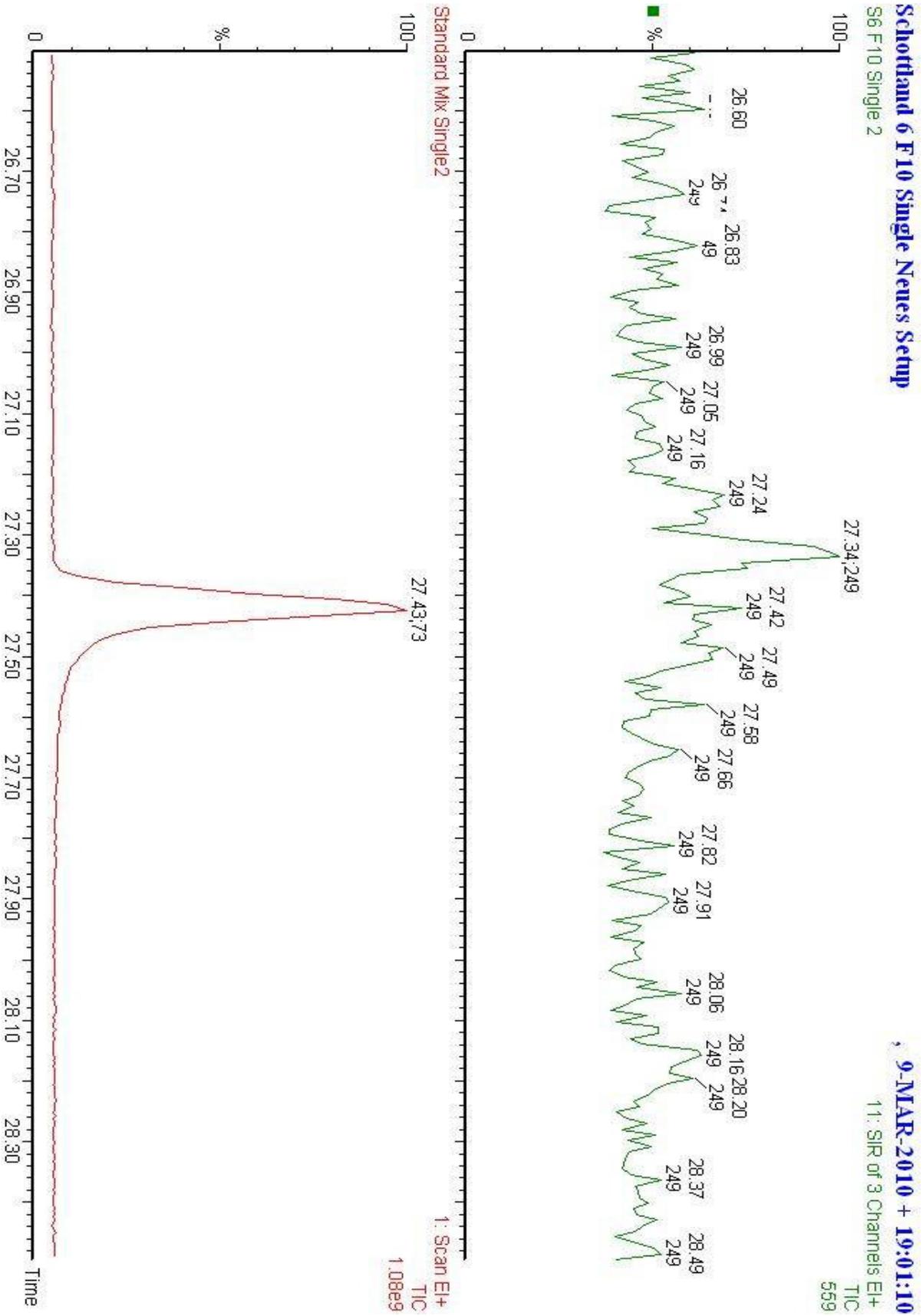


Abbildung 91 – Vergleich des MS Chromatogramms von Ferulasäure in der Probe und im Standardgemisch in Fraktion 10 von Schottland I

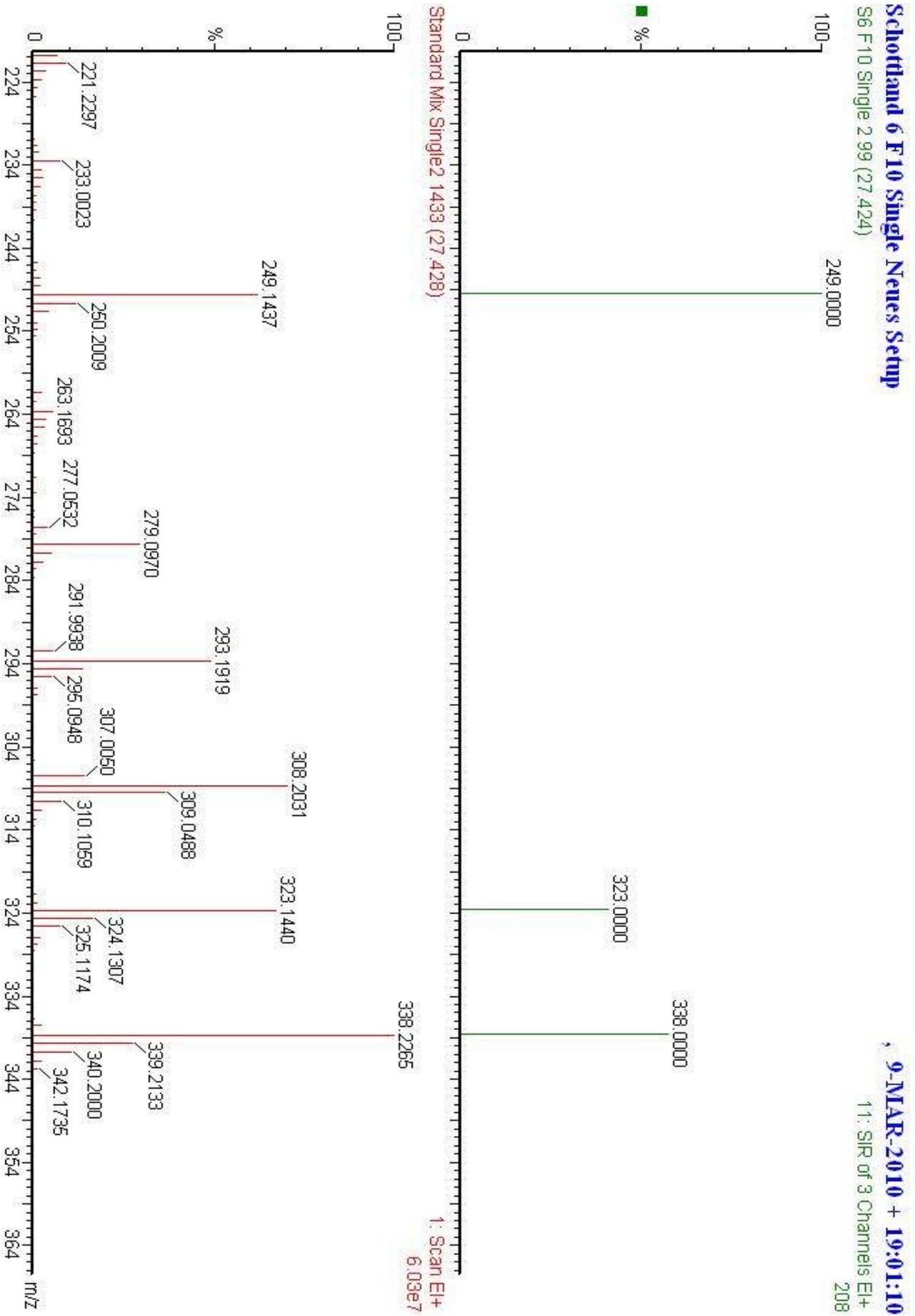


Abbildung 92 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ferulinsäure in Fraktion 10 von Schottland I

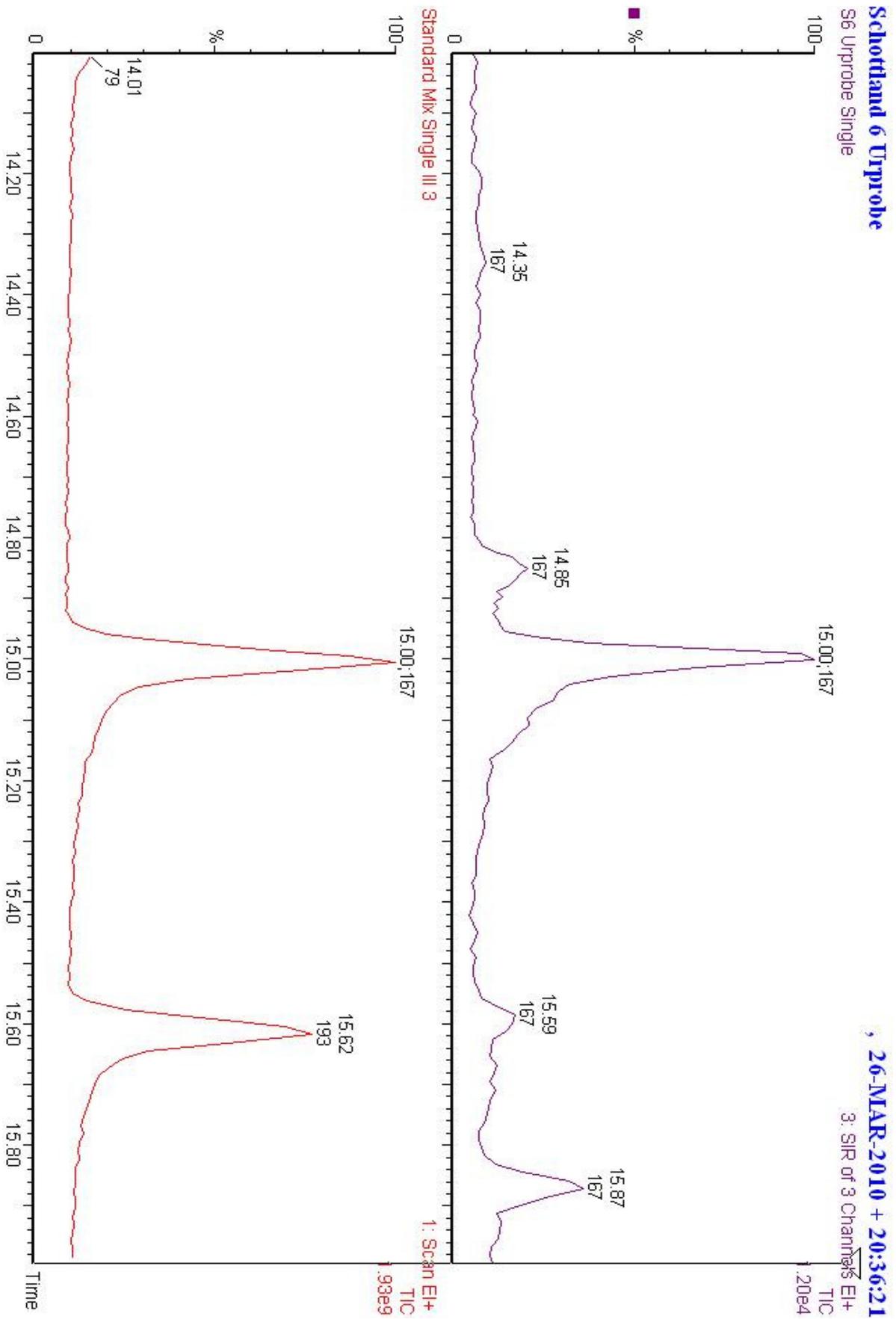


Abbildung 93 - Vergleich des MS Chromatogramms von Ethylvanillin in der Probe und im Standardgemisch in der Urprobe von Schottland I

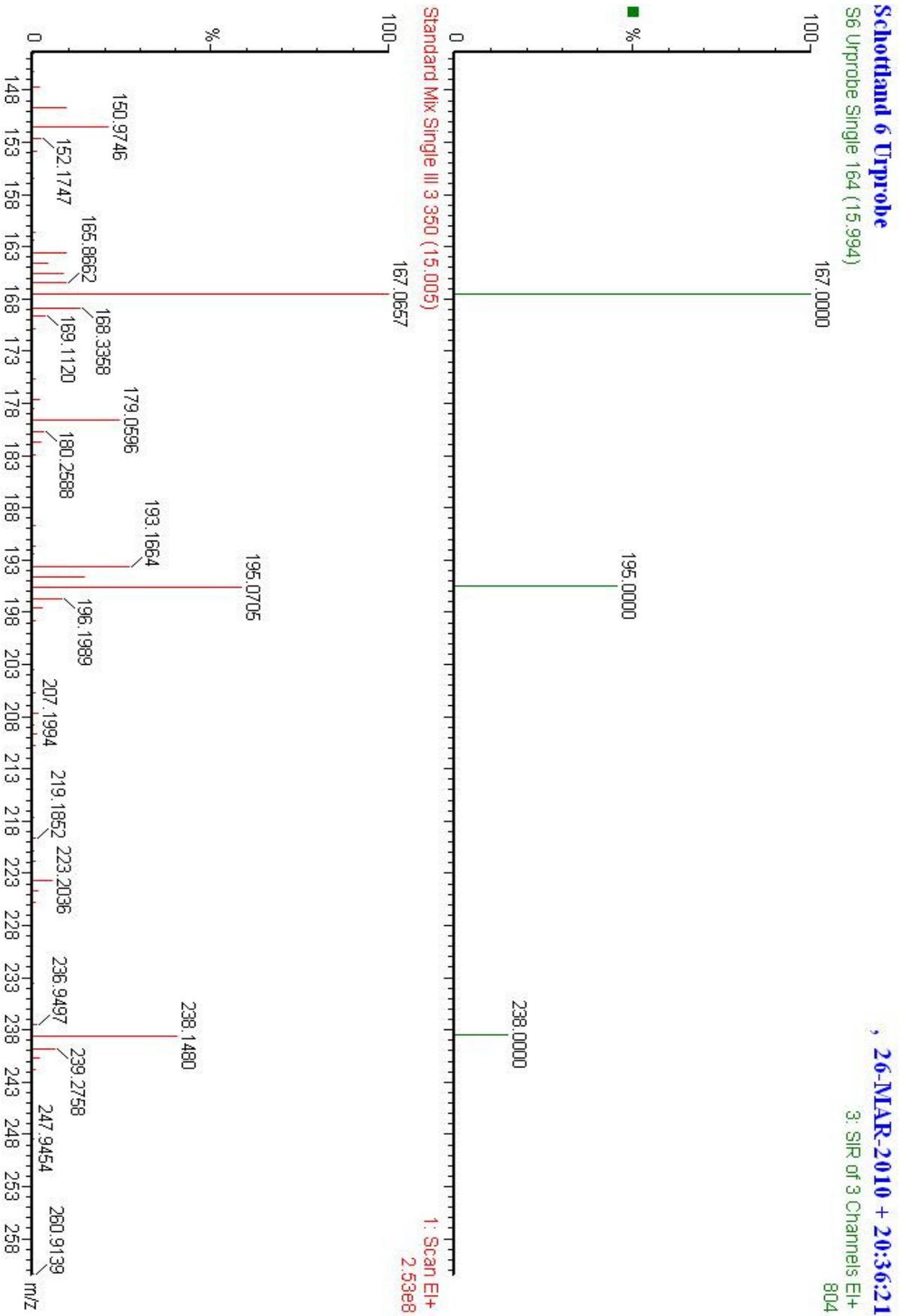


Abbildung 94 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ethylvanillin in der Urprobe von Schottland I

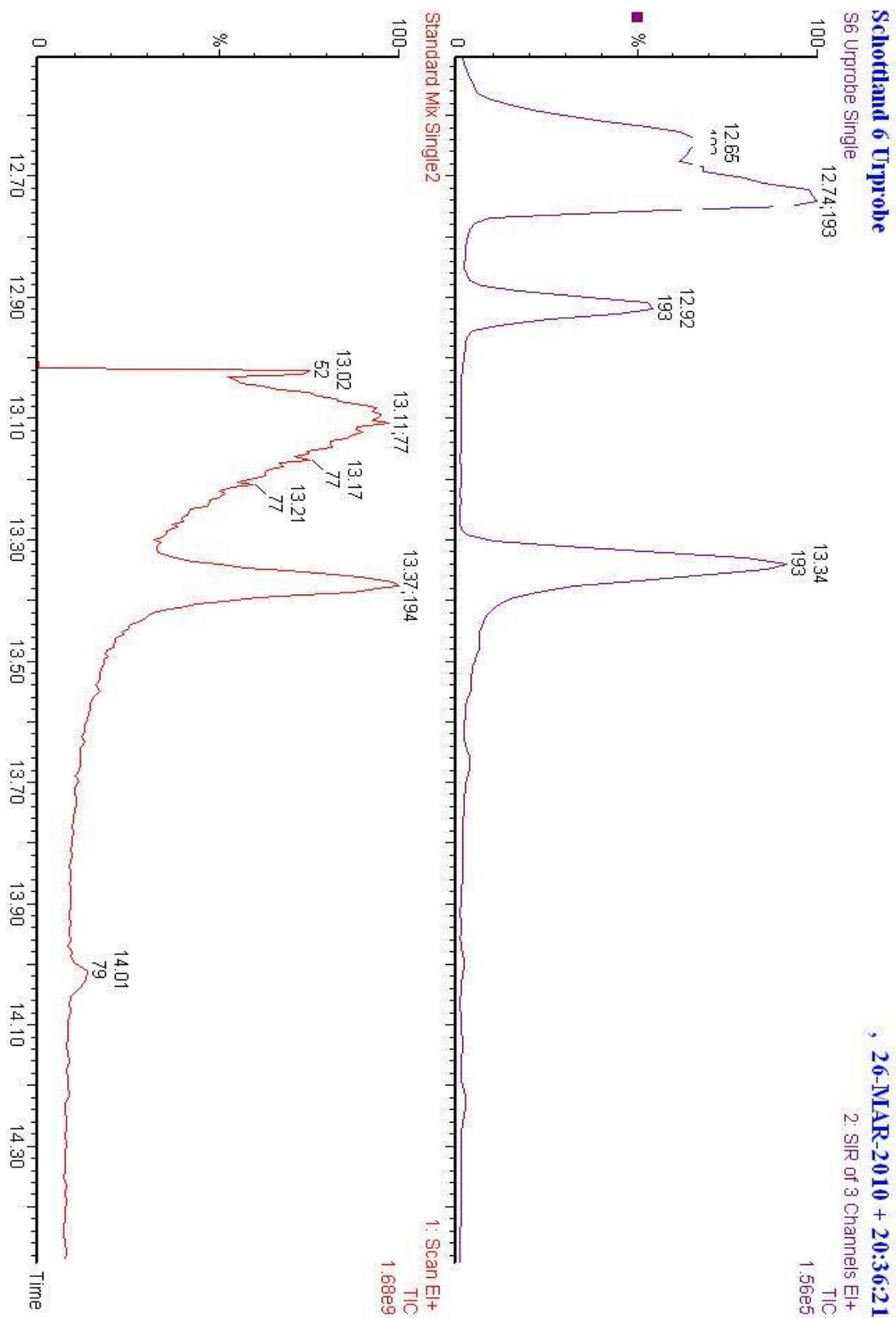


Abbildung 95 – Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillin in der Probe und im Standardgemisch in der Urprobe von Schottland I

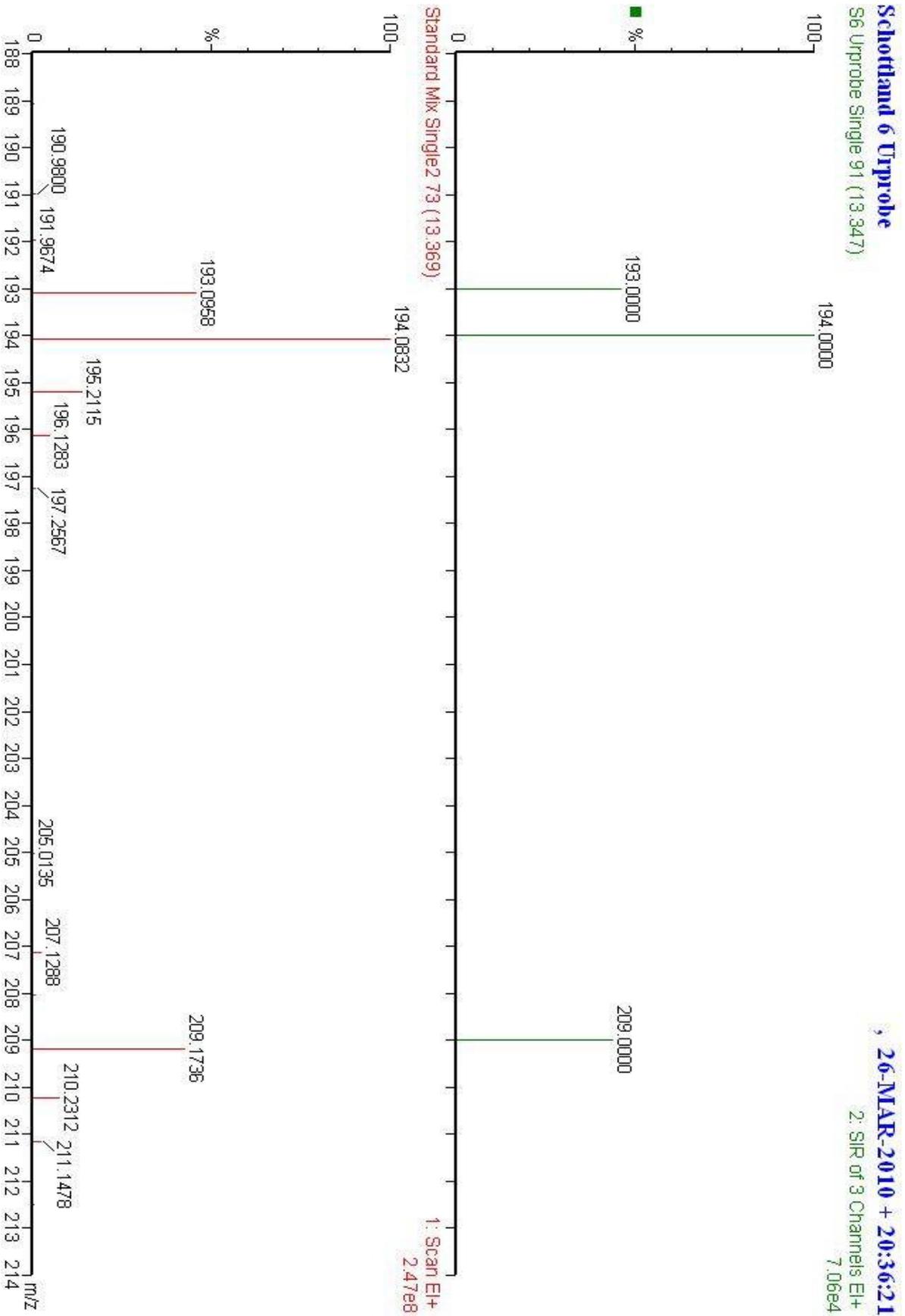


Abbildung 96 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillin in der Urprobe von Schottland I

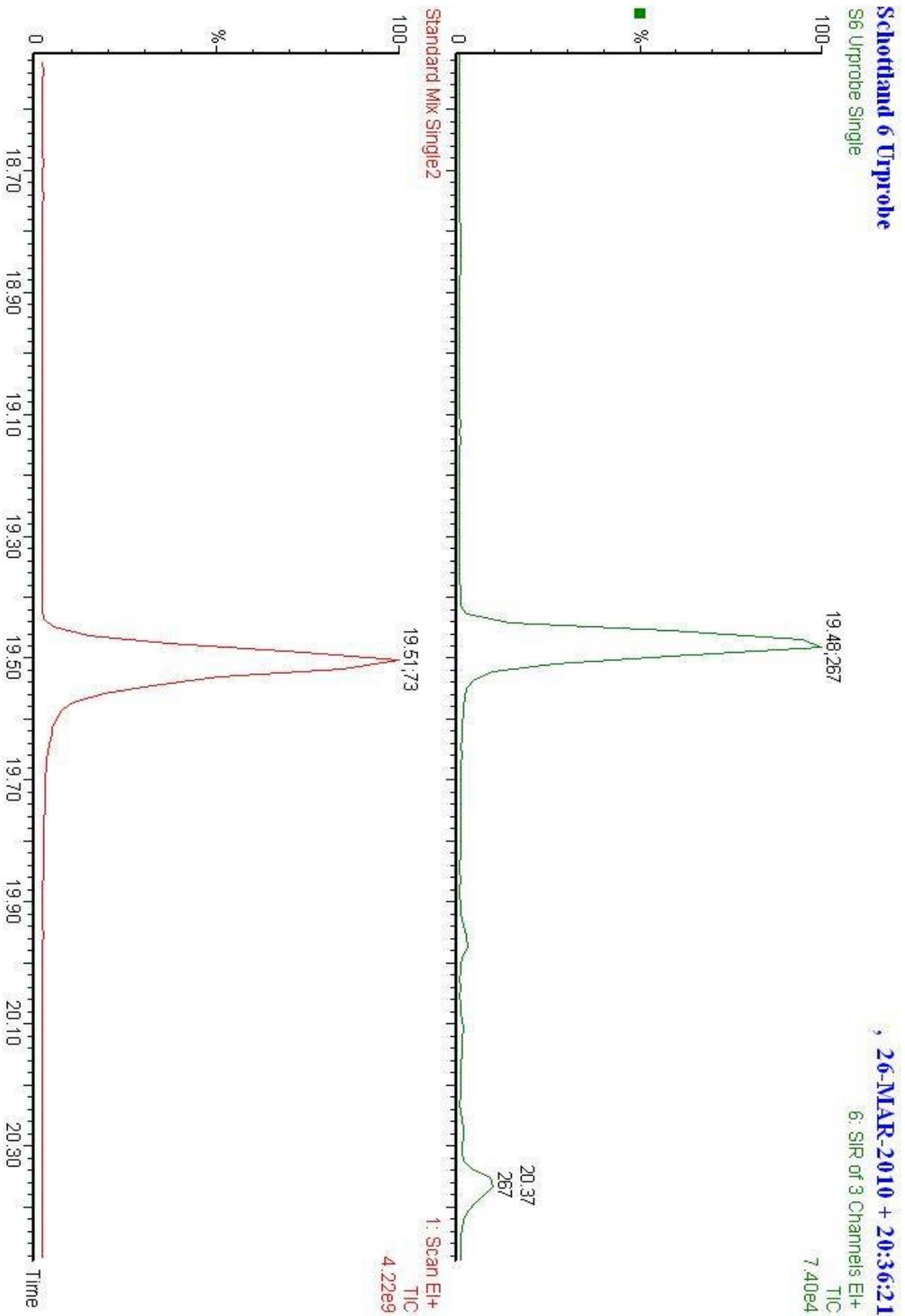


Abbildung 97 – Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillinsäure in der Probe und im Standardgemisch in der Urprobe von Schottland I

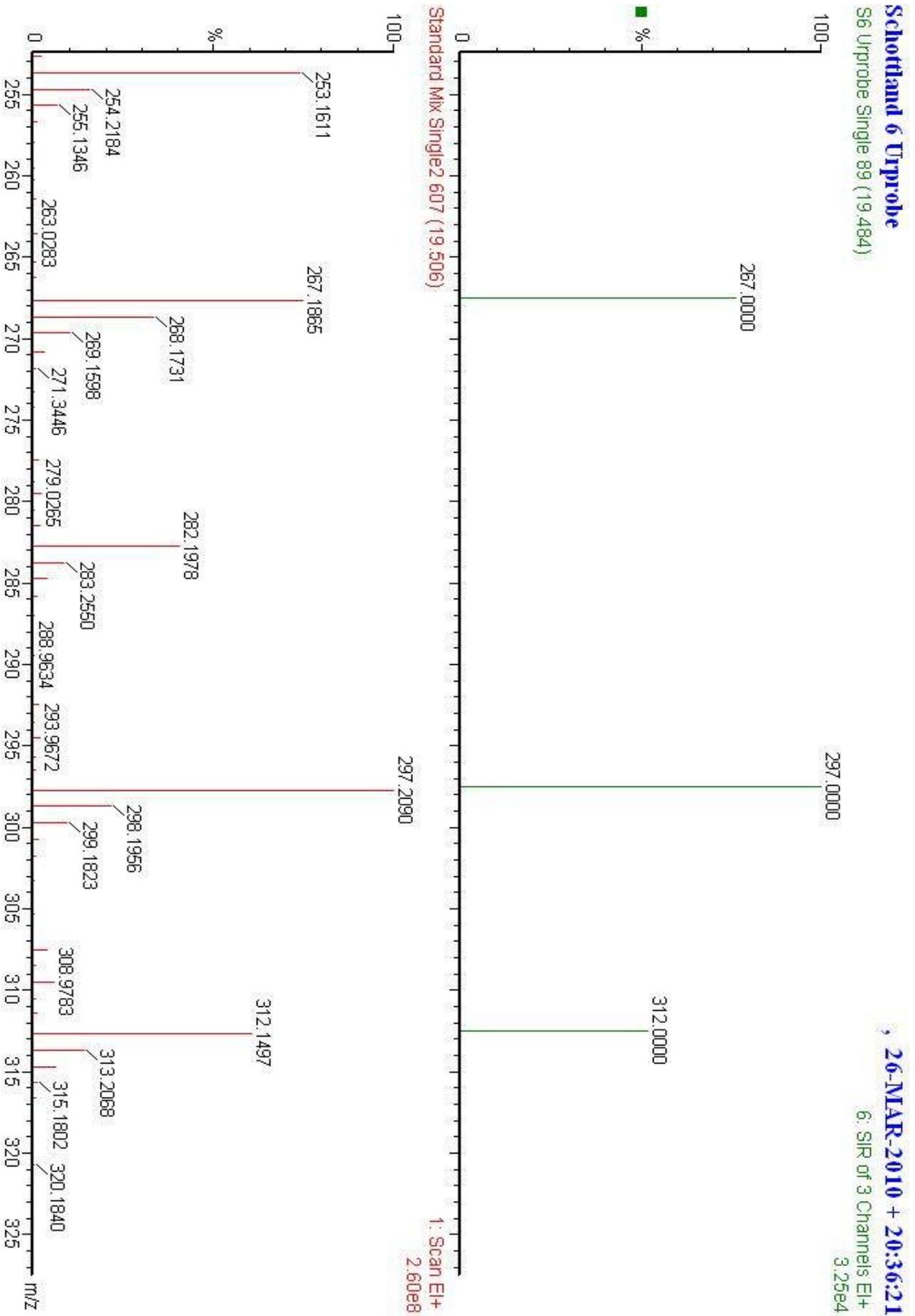


Abbildung 98 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillinsäure in der Urprobe von Schottland I

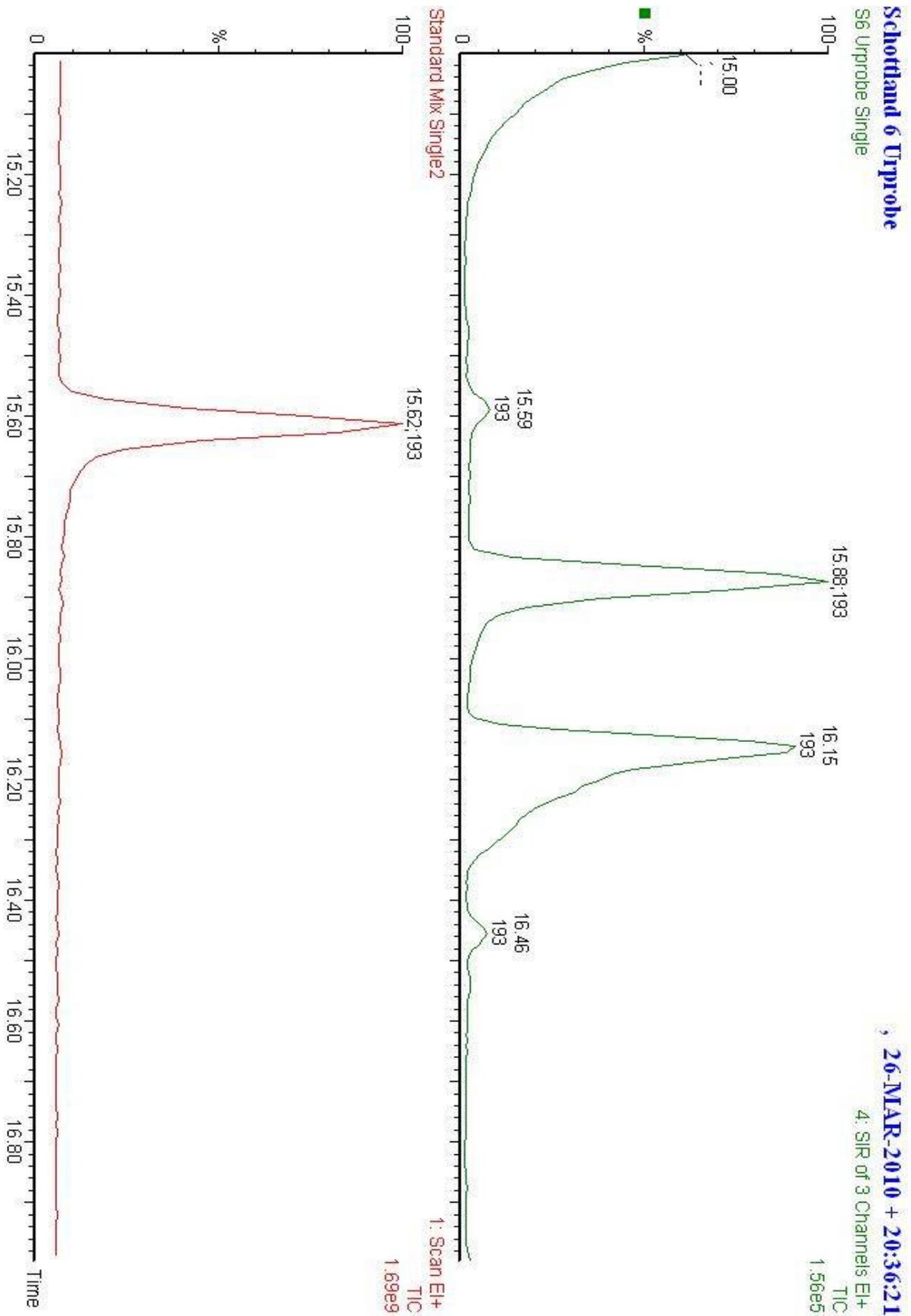


Abbildung 99 – Vergleich des MS Chromatogramms von Acetovanillon in der Probe und im Standardgemisch in der Urprobe von Schottland I

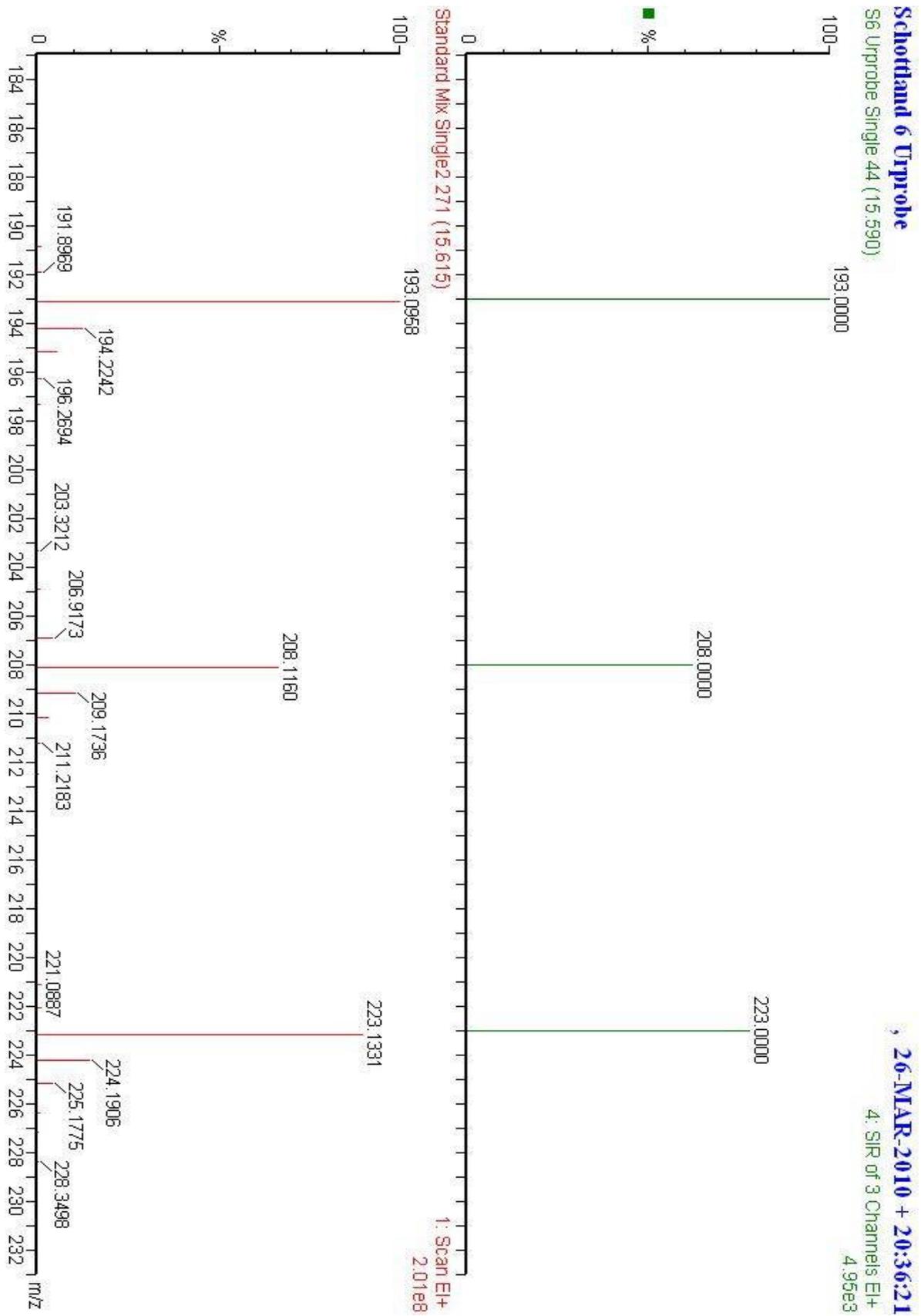


Abbildung 100 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetovanillon in der Urprobe von Schottland I

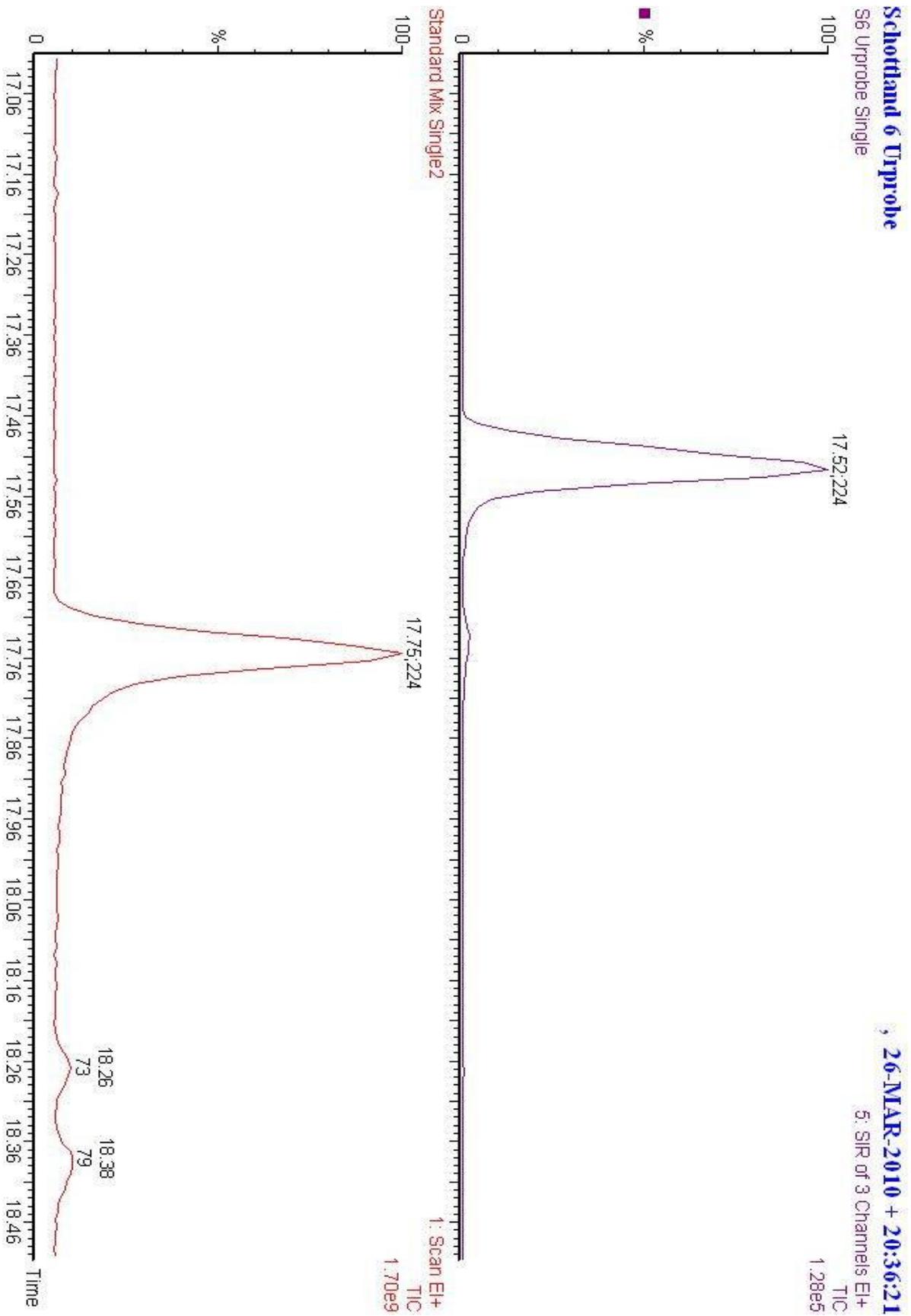


Abbildung 101 – Vergleich des MS Chromatogramms von Syringaldehyd in der Probe und im Standardgemisch in der Urprobe von Schottland I

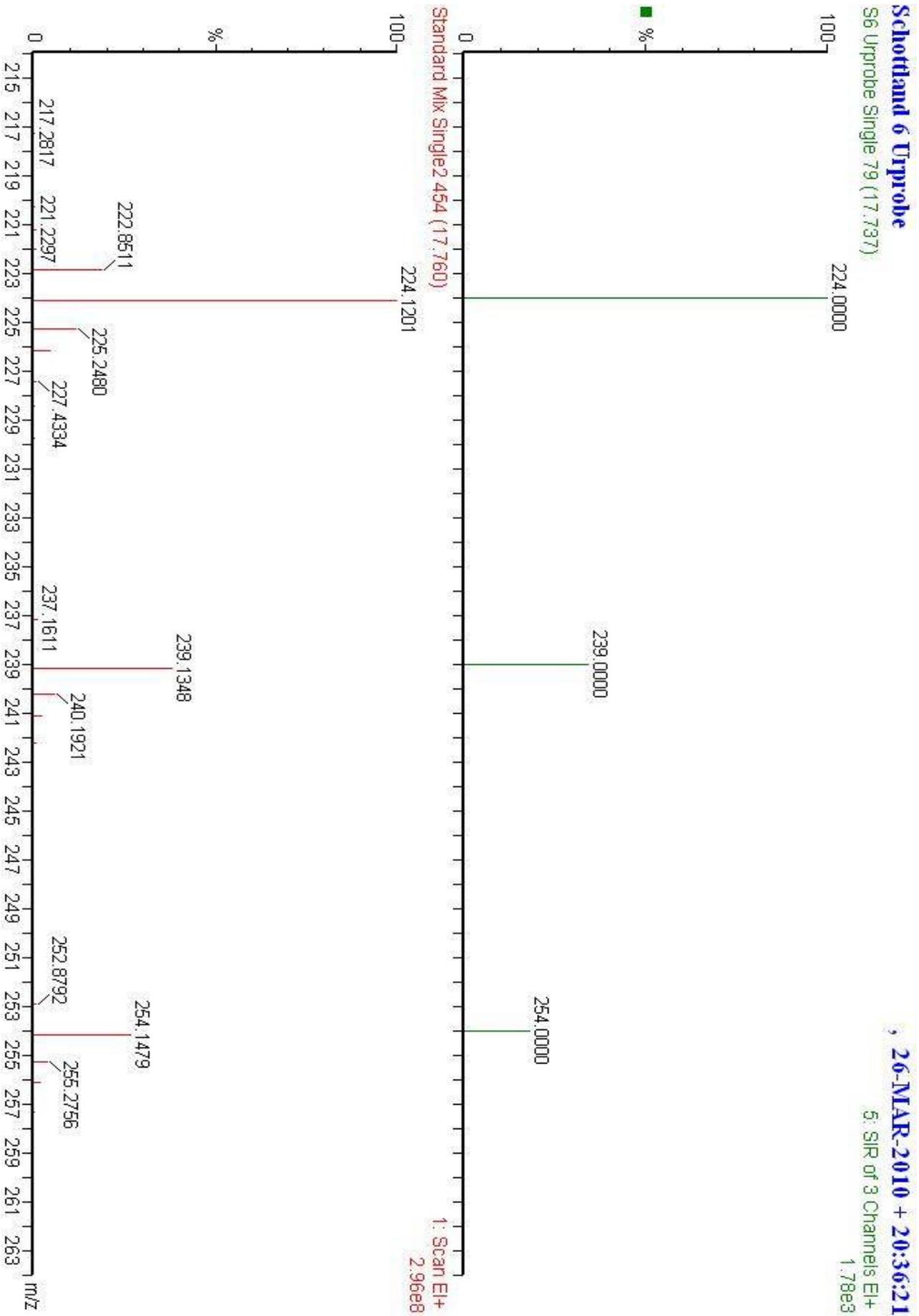


Abbildung 102 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringaldehyd in der Urprobe von Schottland I

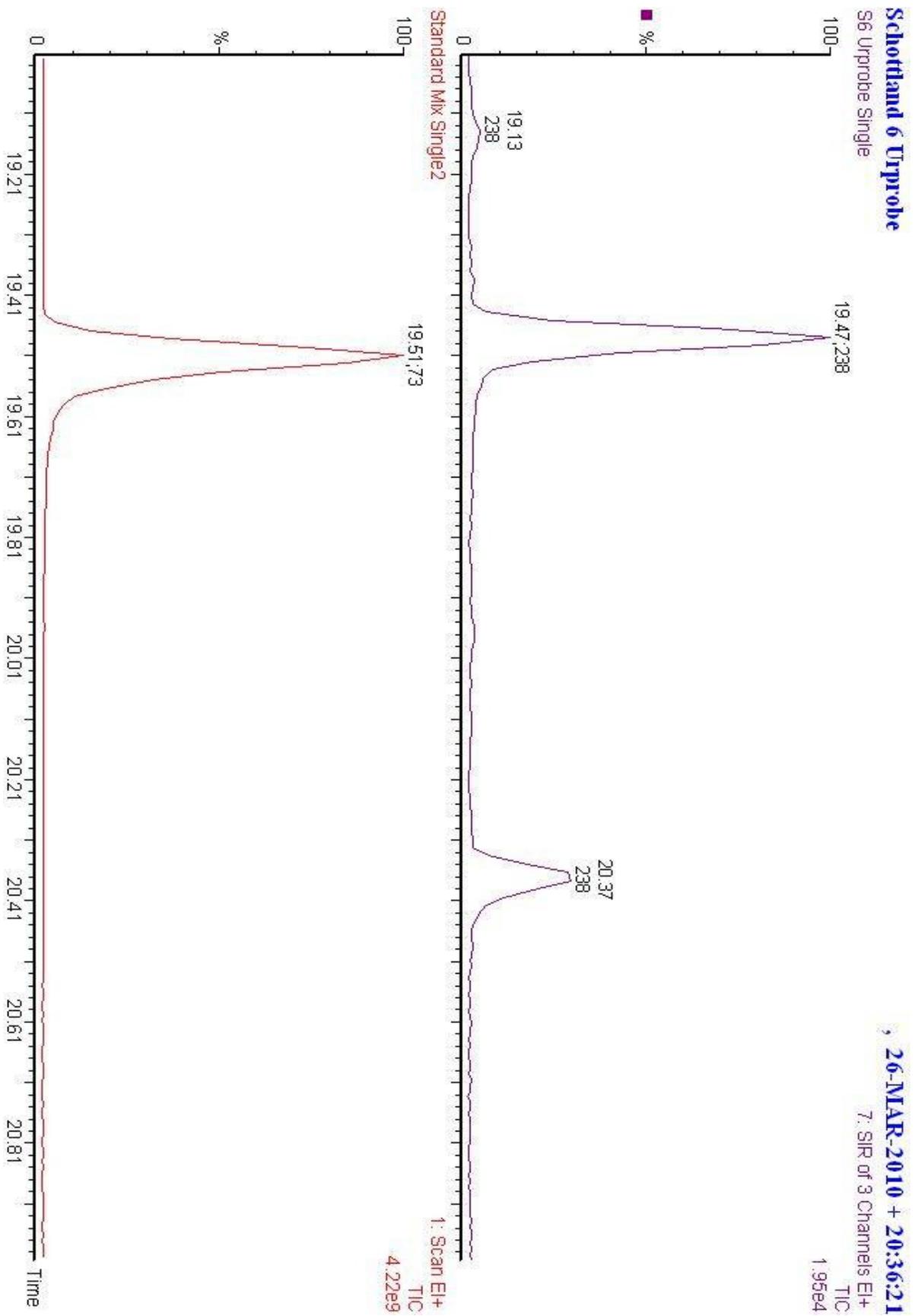


Abbildung 103 – Vergleich des MS Chromatogramms von Acetosyringon in der Probe und im Standardgemisch in der Urprobe von Schottland I

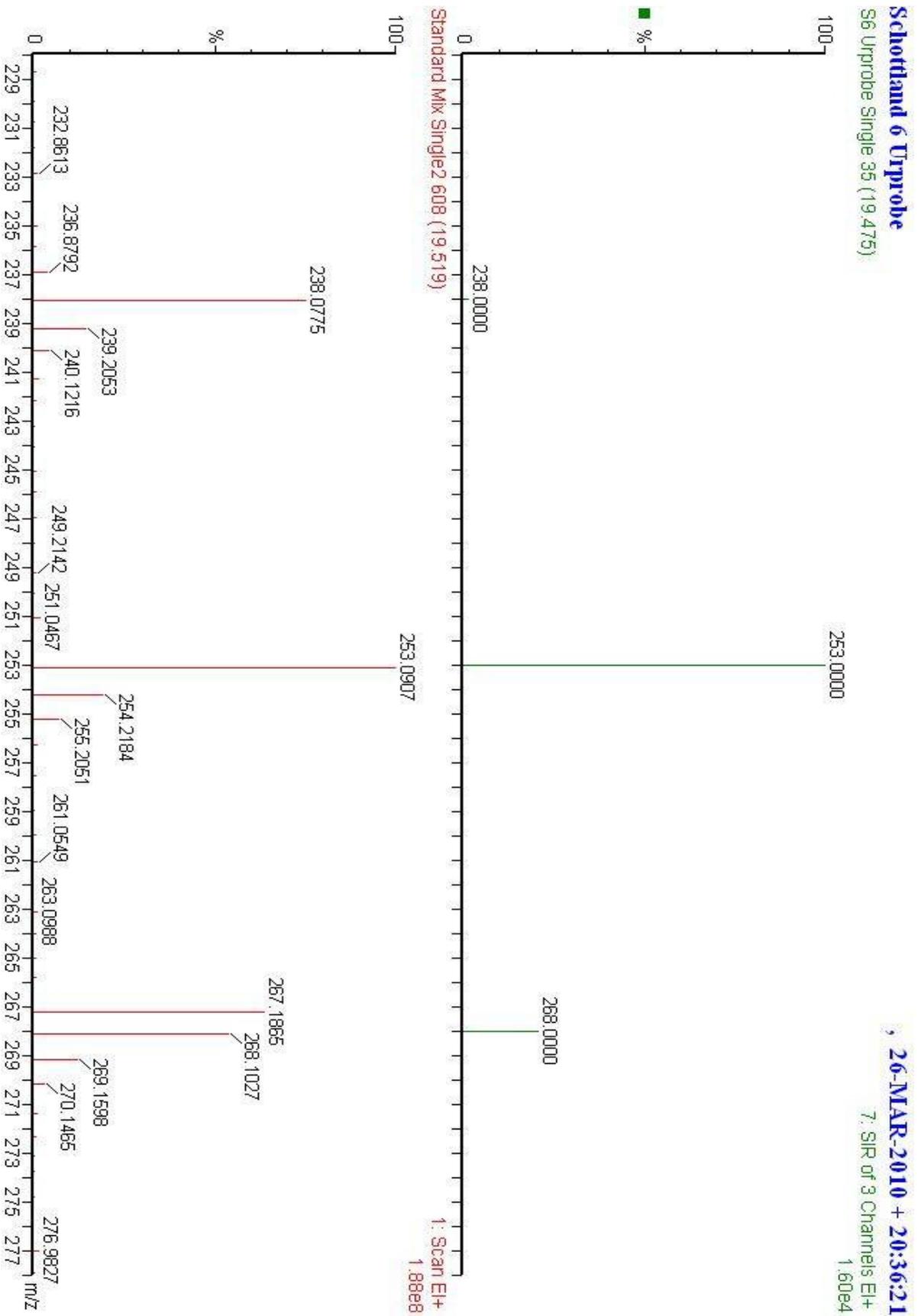


Abbildung 104 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetosyring in der Urprobe von Schottland I

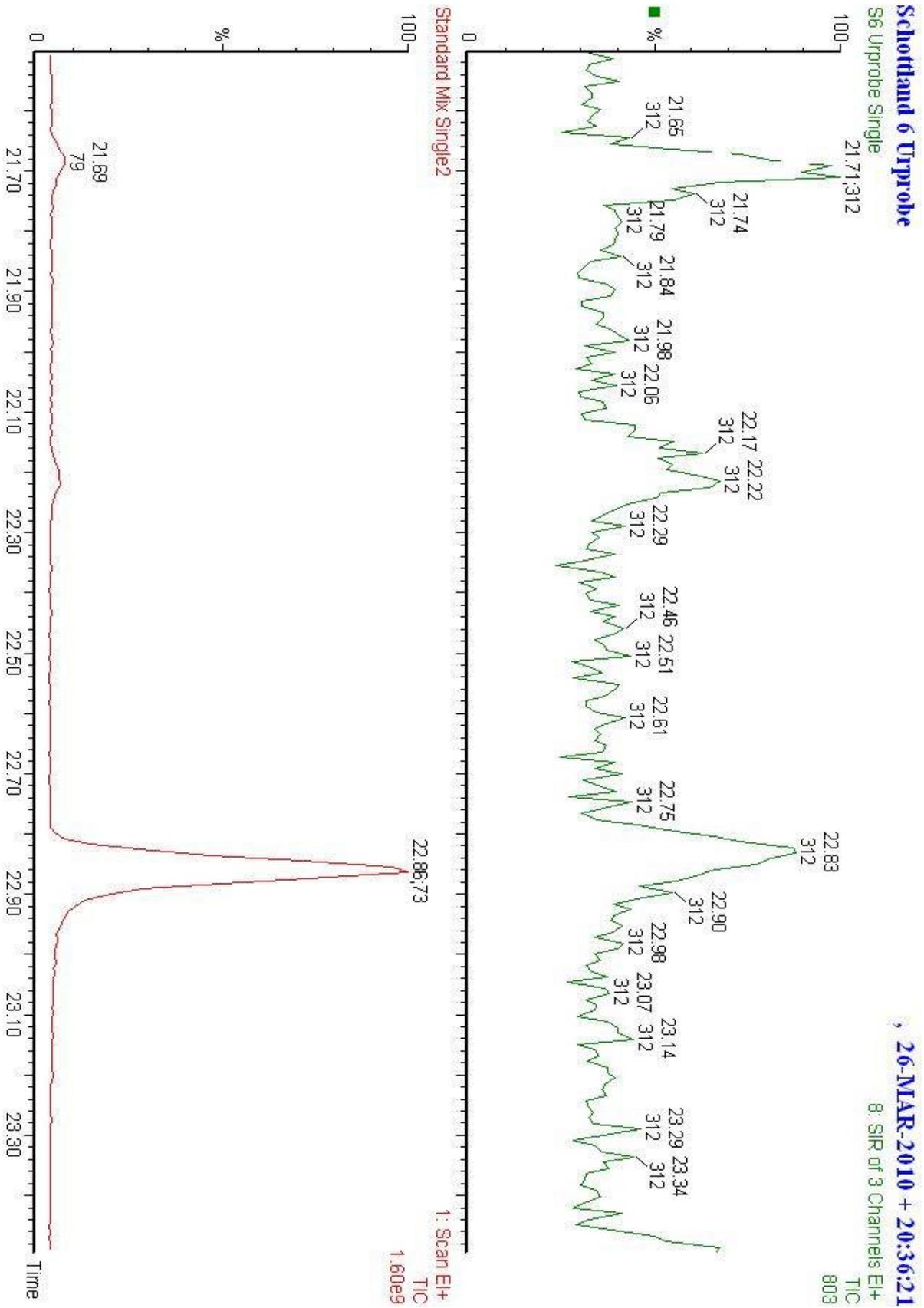


Abbildung 105 – Vergleich des MS Chromatogramms von Syringasäure in der Probe und im Standardgemisch in der Urprobe von Schottland I

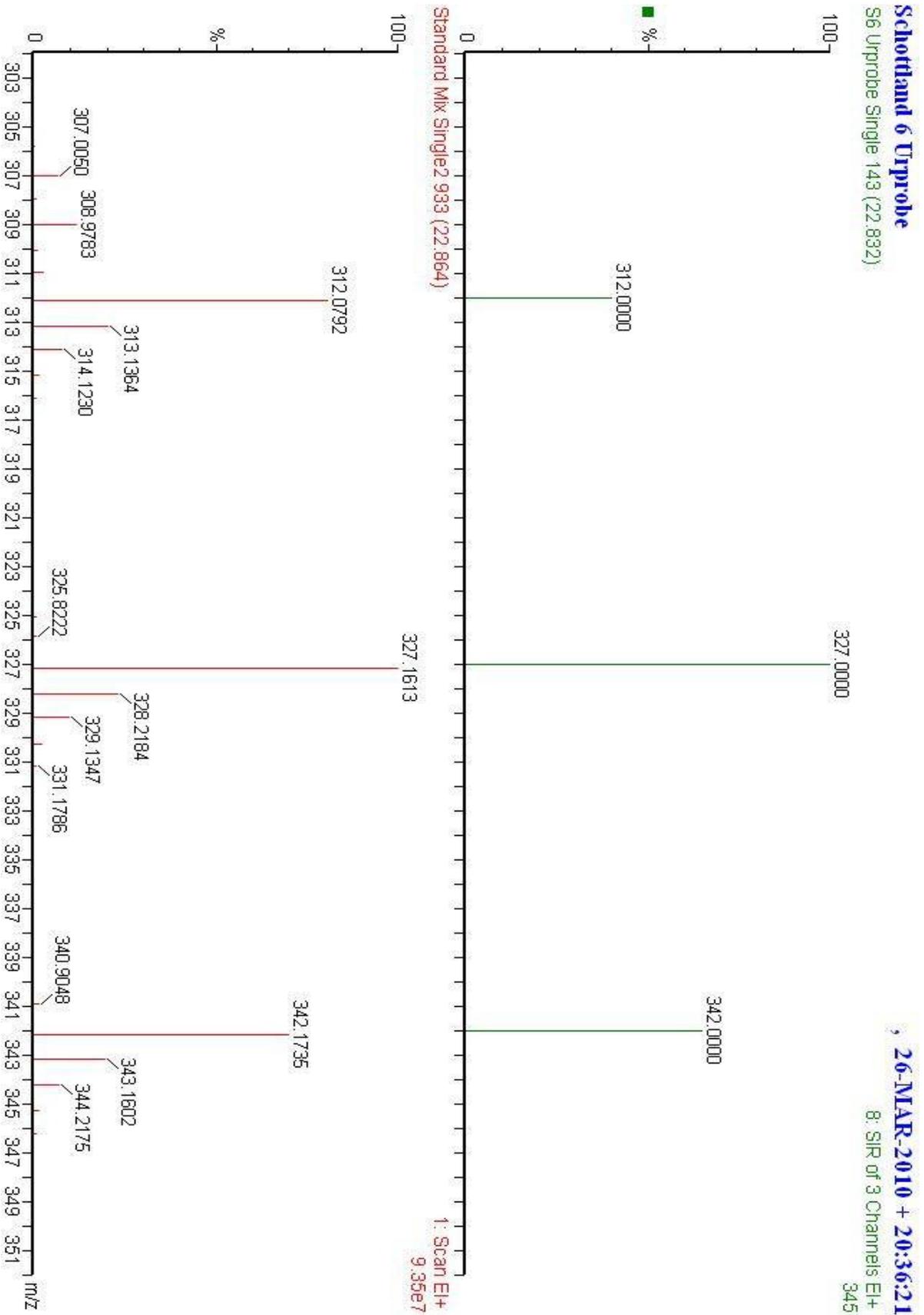


Abbildung 106 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringasäure in der Urprobe von Schottland I

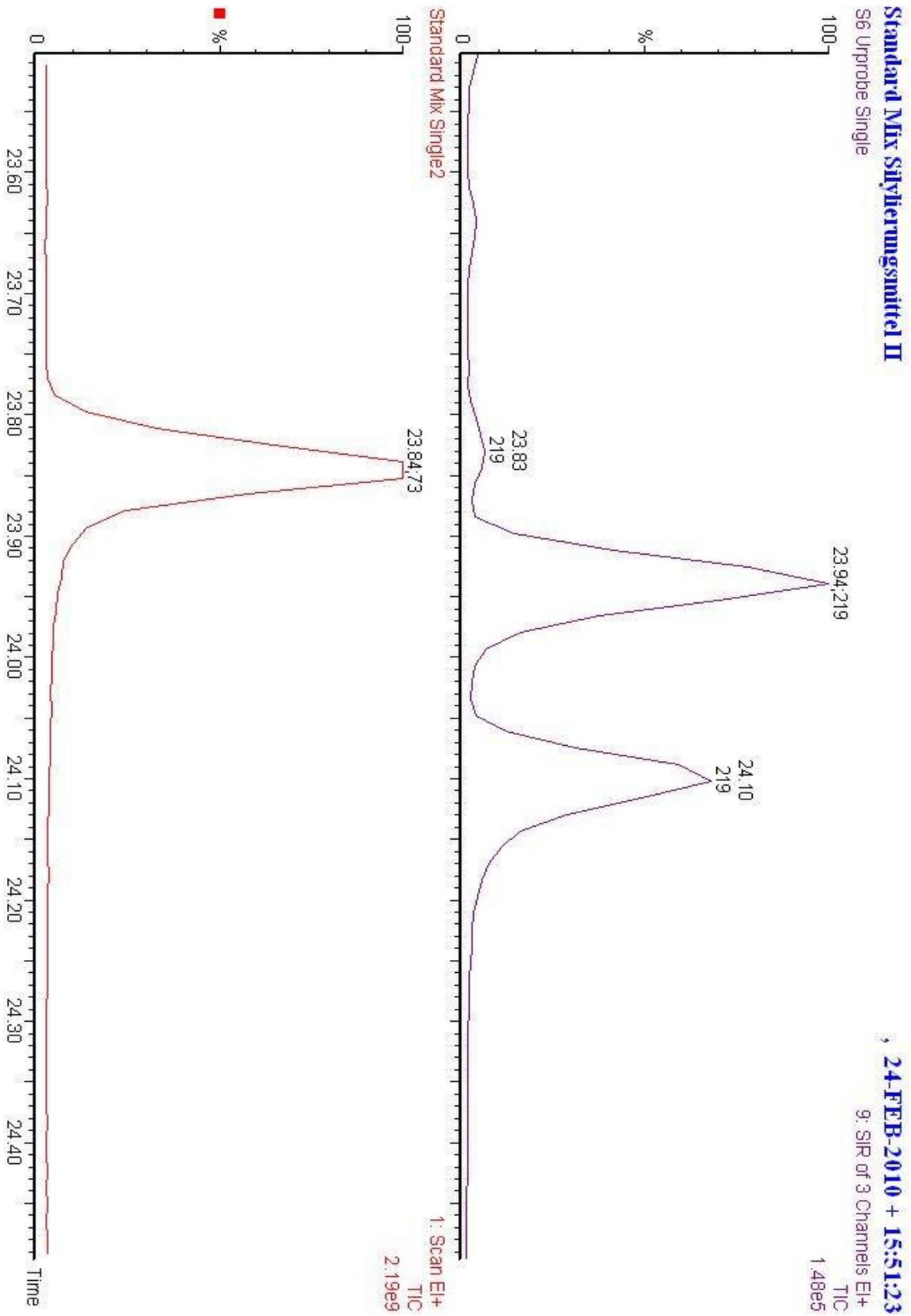


Abbildung 107 – Vergleich des MS Chromatogramms von p-Coumarinsäure in der Probe und im Standardgemisch in der Urprobe von Schottland I

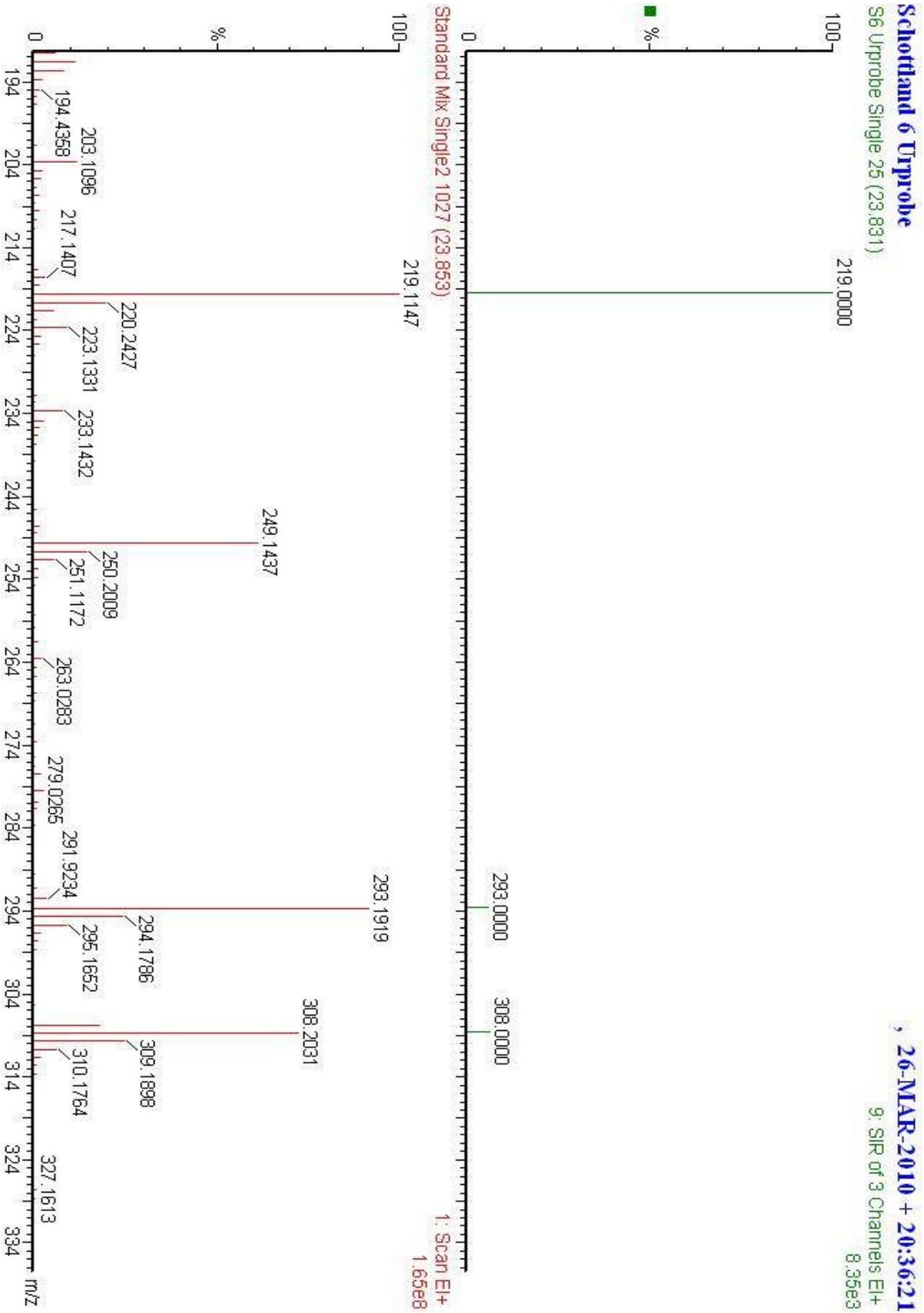


Abbildung 108 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von p-Coumarinsäure in der Urprobe von Schottland I

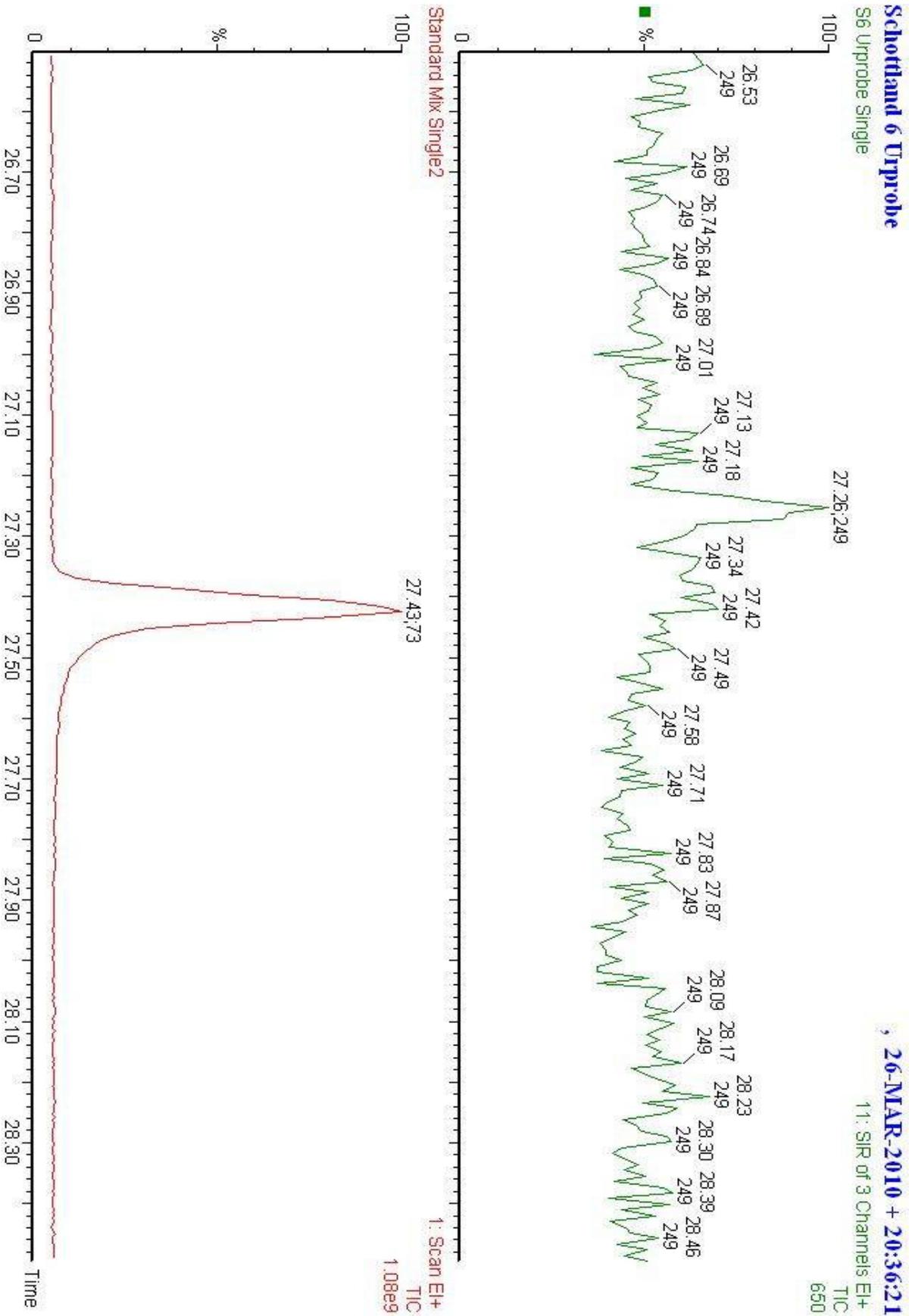


Abbildung 109 – Vergleich des MS Chromatogramms von Ferulasäure in der Probe und im Standardgemisch in der Urprobe von Schottland I

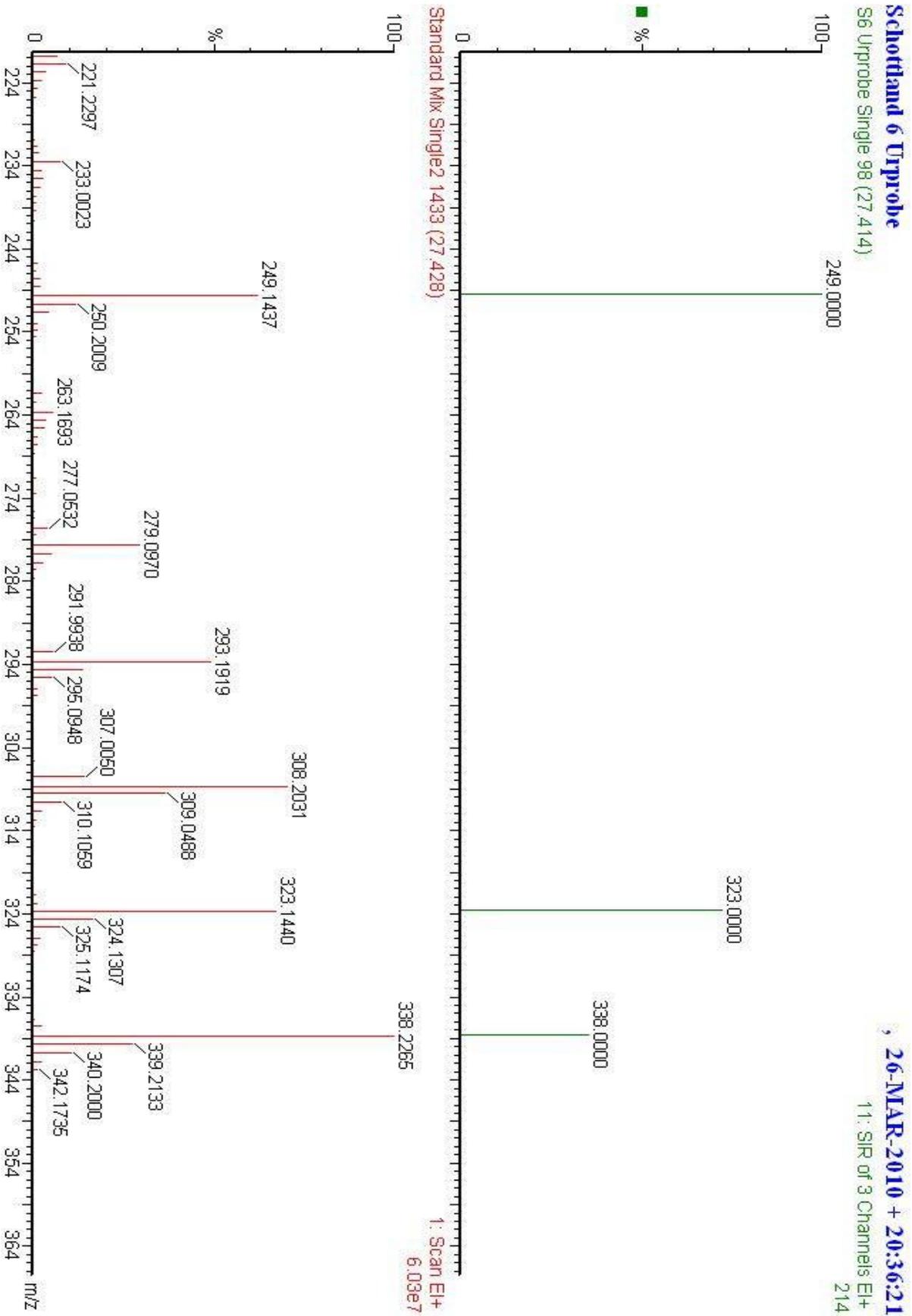


Abbildung 110 – Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ferulinsäure in der Urprobe von Schottland I

Schottland II

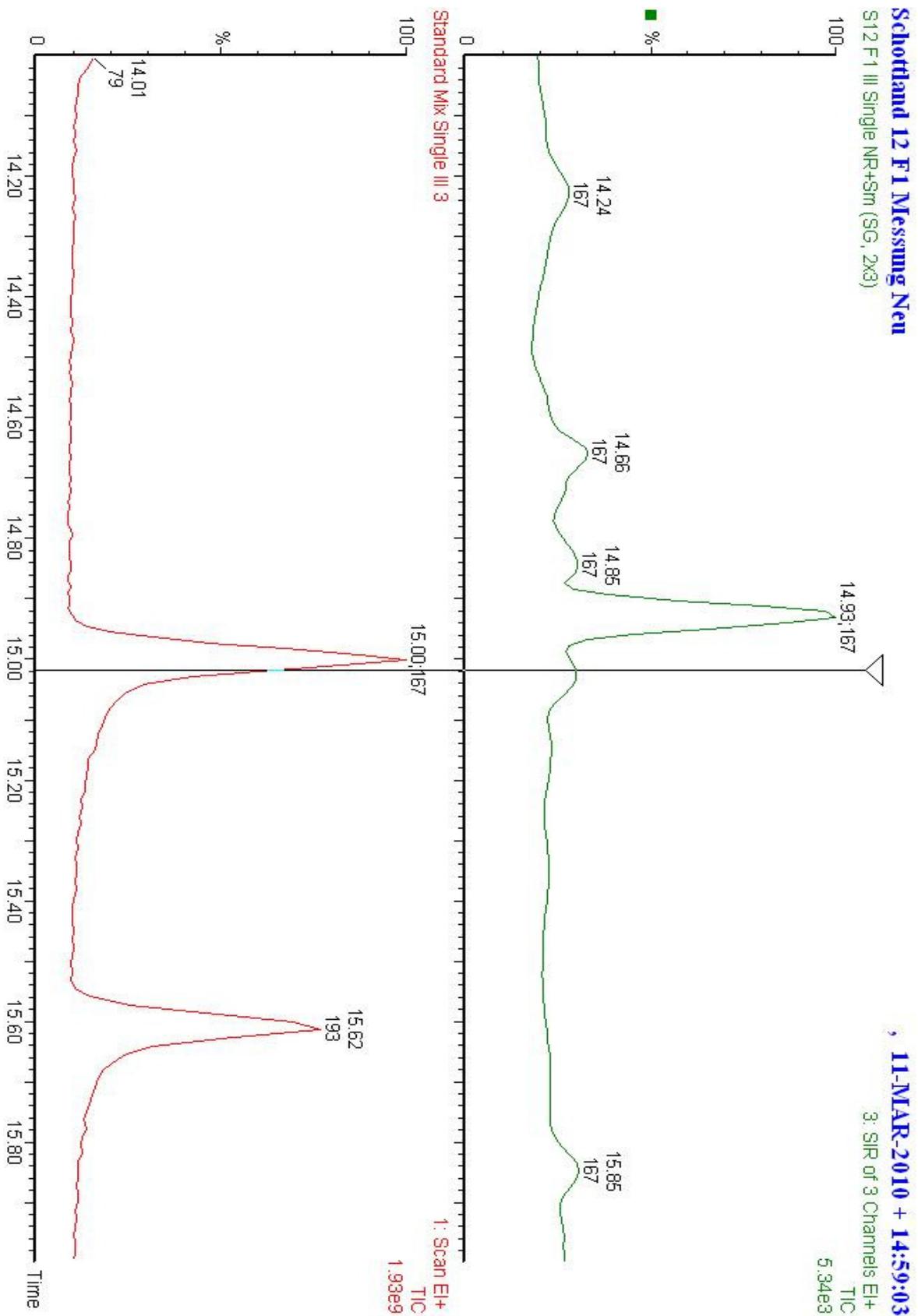


Abbildung 111 - Vergleich des MS Chromatogramms von Ethylvanillin in der Probe und im Standardgemisch in F1 von Schottland II

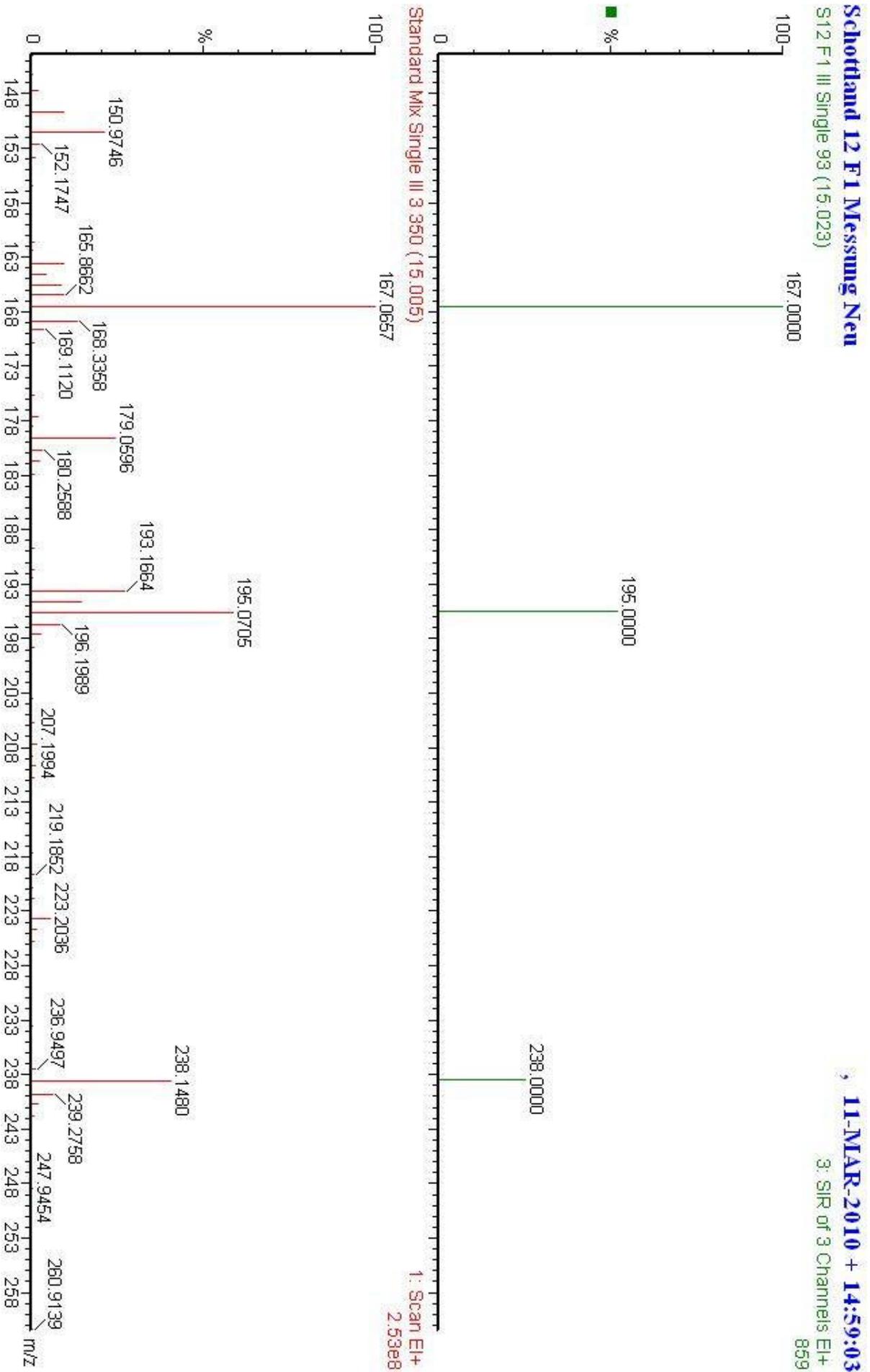


Abbildung 112 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ethylvanillin in F1 von Schottland II

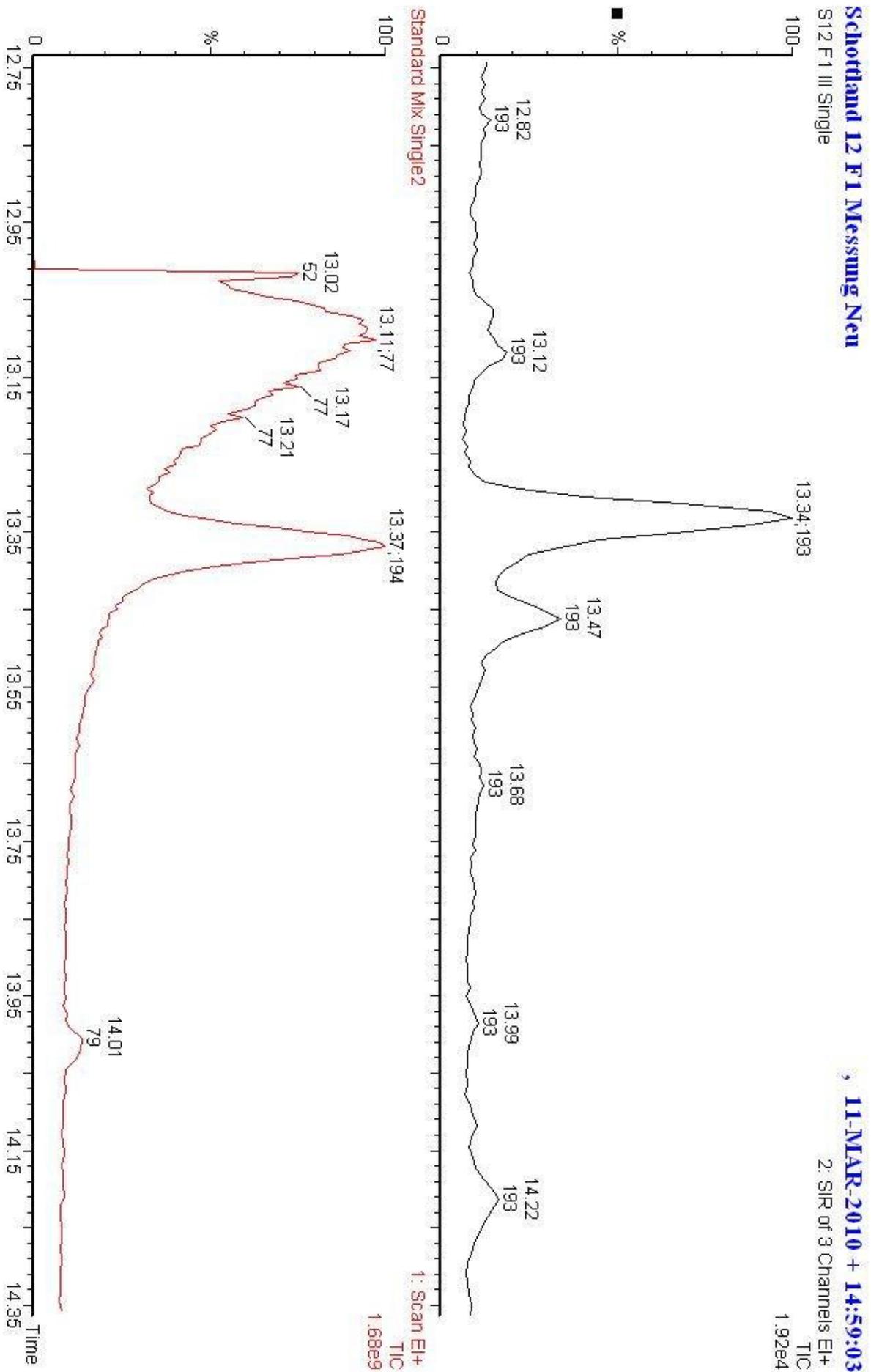


Abbildung 113 - Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillin in der Probe und im Standardgemisch in F1 von Schottland II

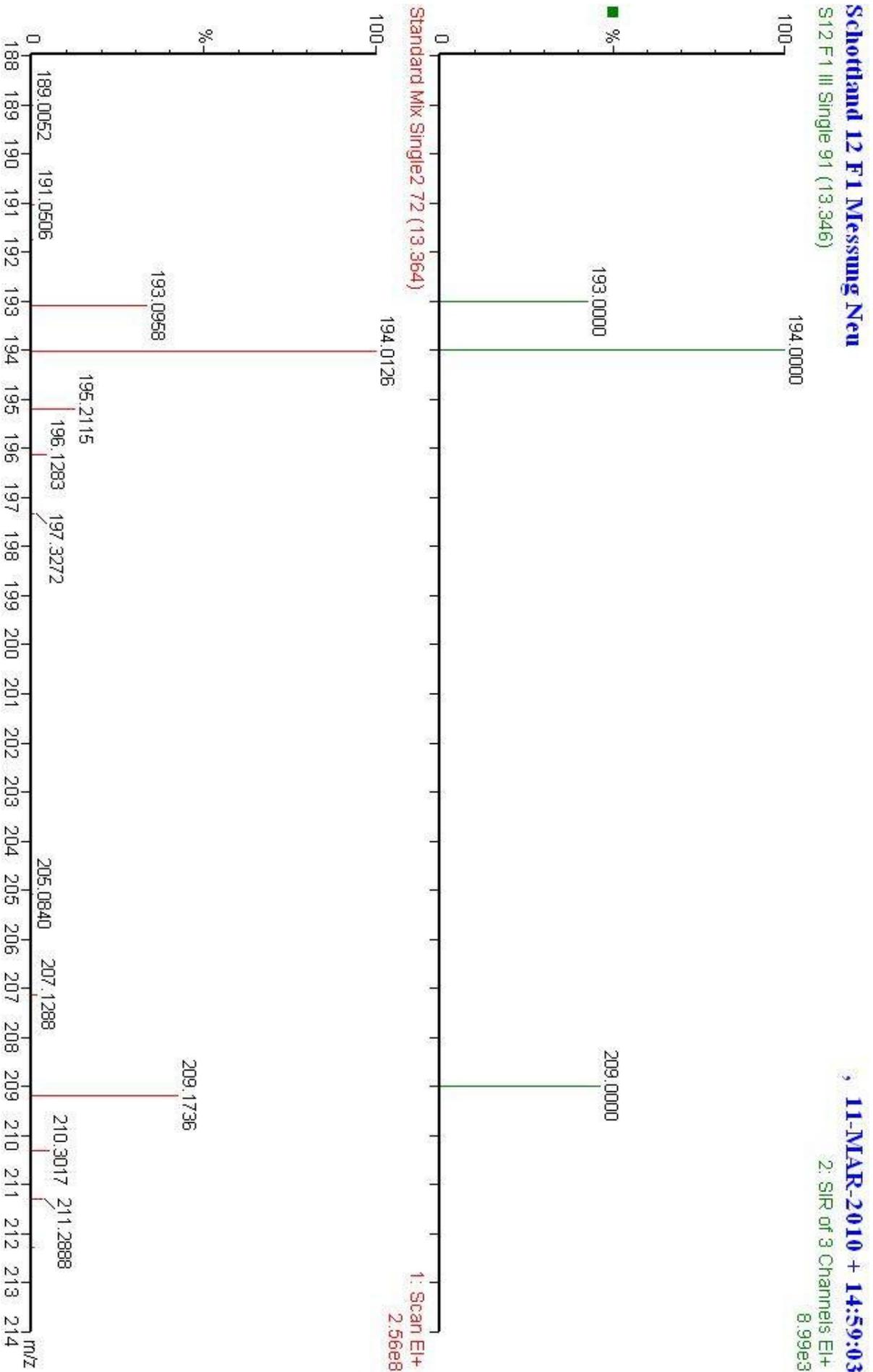


Abbildung 114 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillin in F1 von Schottland II

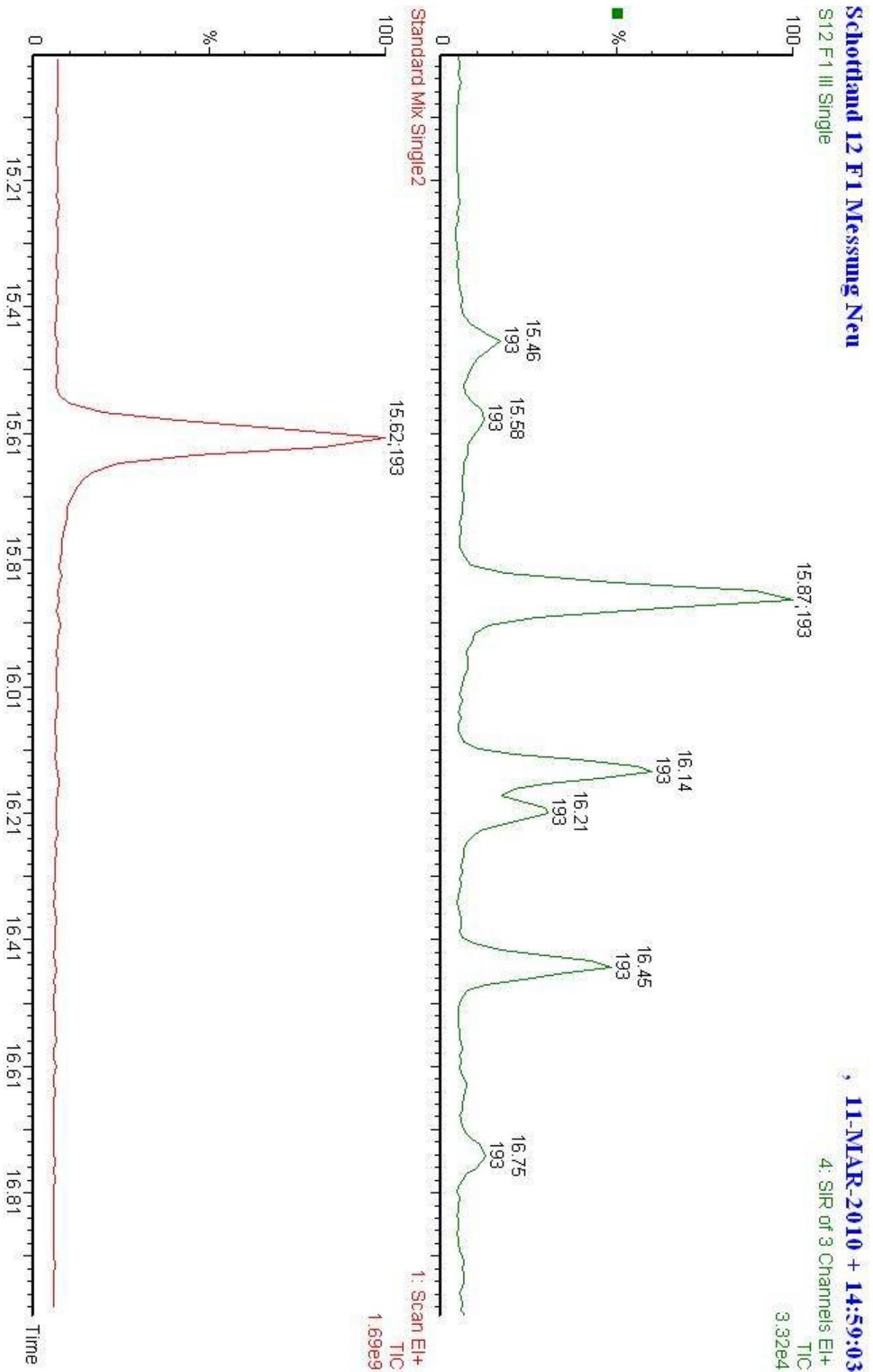


Abbildung 115 - Vergleich des MS Chromatogramms von Acetovanillon in der Probe und im Standardgemisch in F1 von Schottland II

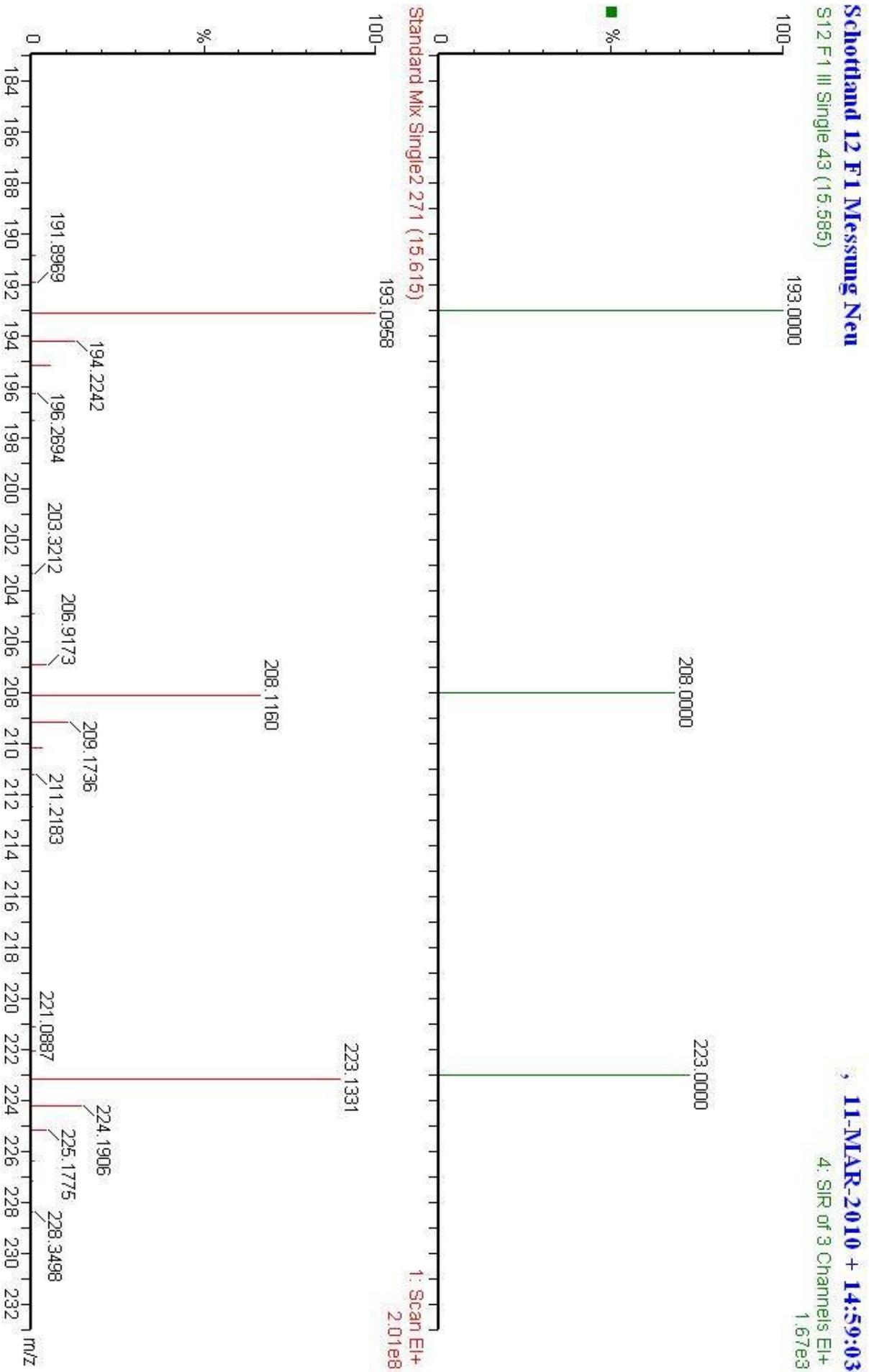


Abbildung 116 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetovanillon in F1 von Schottland II

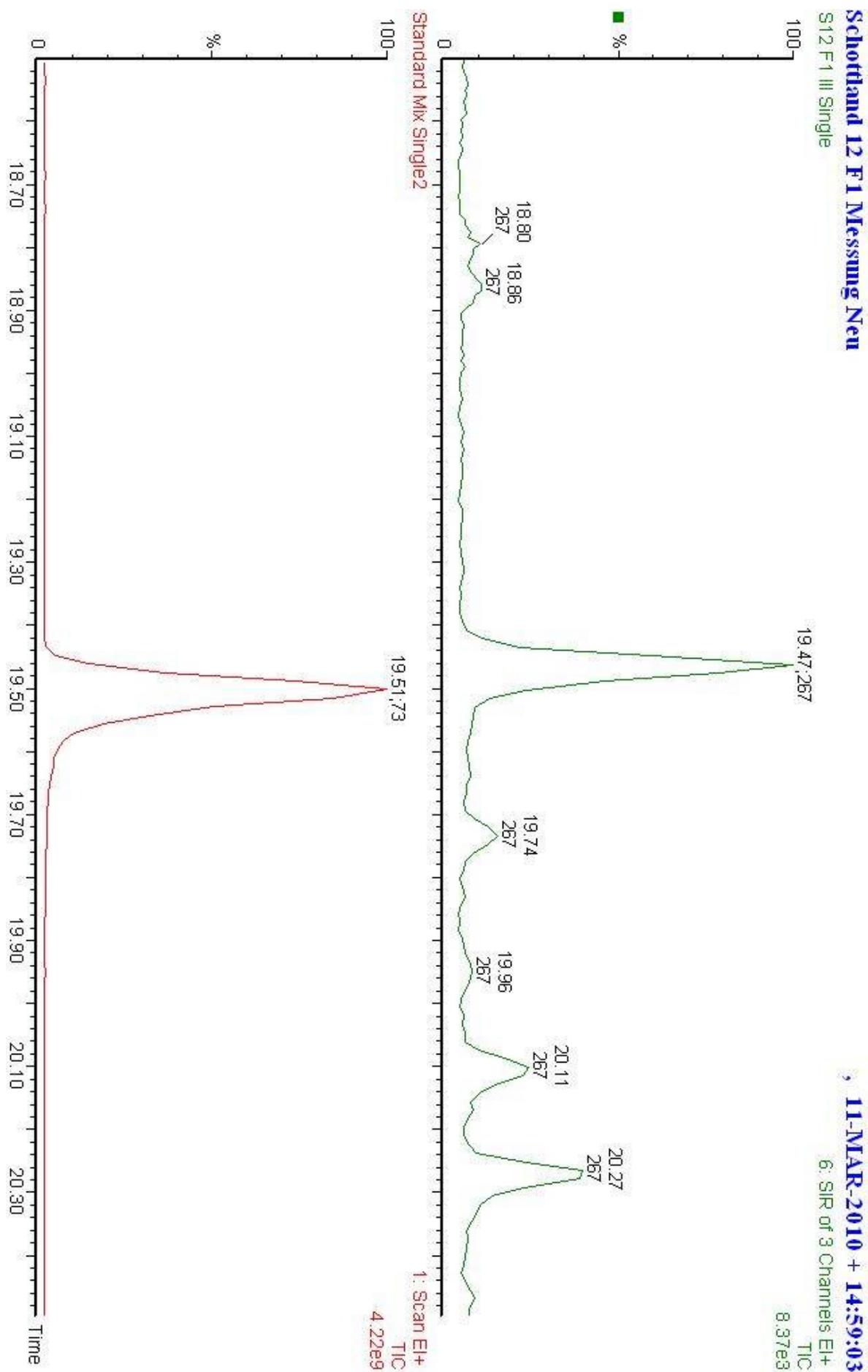


Abbildung 117 - Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillinsäure in der Probe und im Standardgemisch in F1 von Schottland II

Schottland 12 F1 Messung Neu
 S12 F1 III Single 88 (19.465)

11-MAR-2010 + 14:59:03
 6: SIR of 3 Channels EI+
 4.07e3

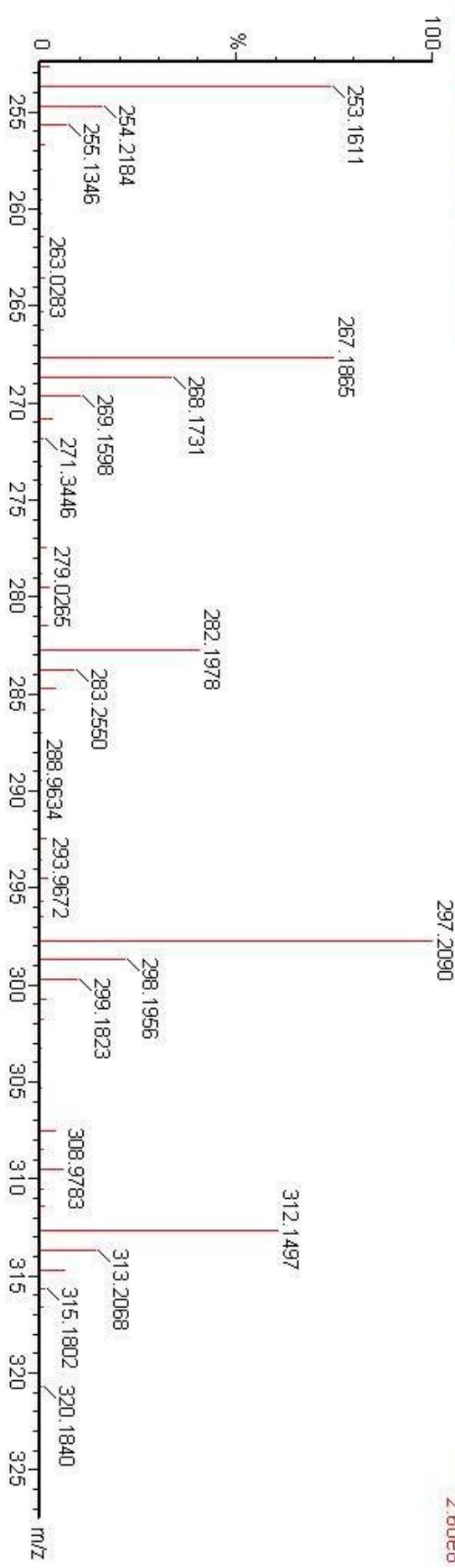
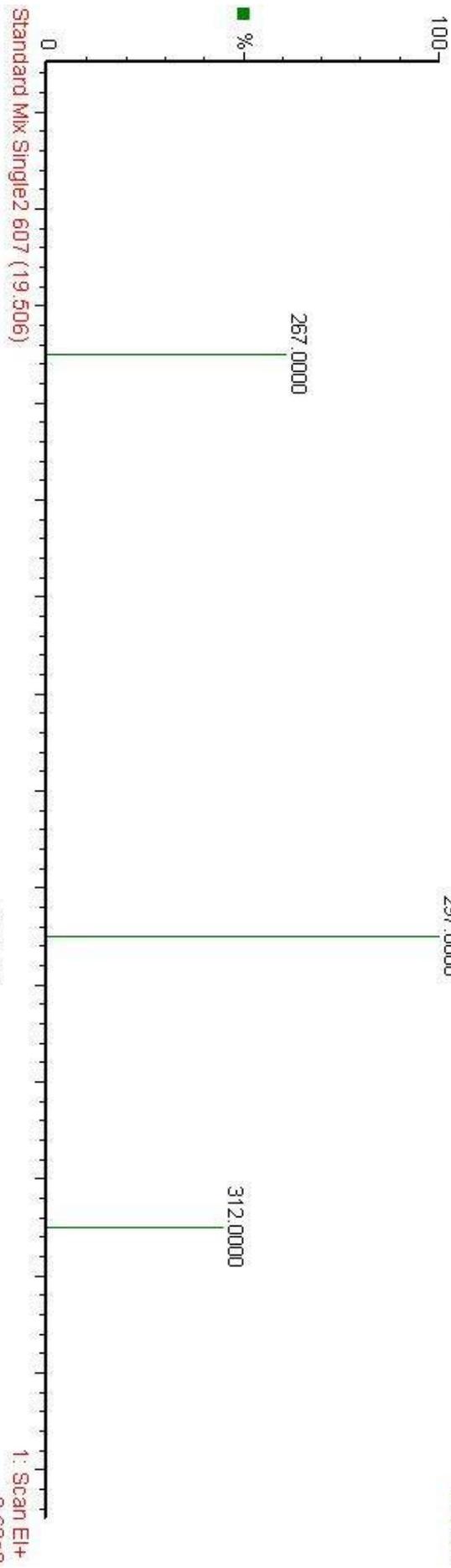


Abbildung 118 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillinsäure in F1 von Schottland II

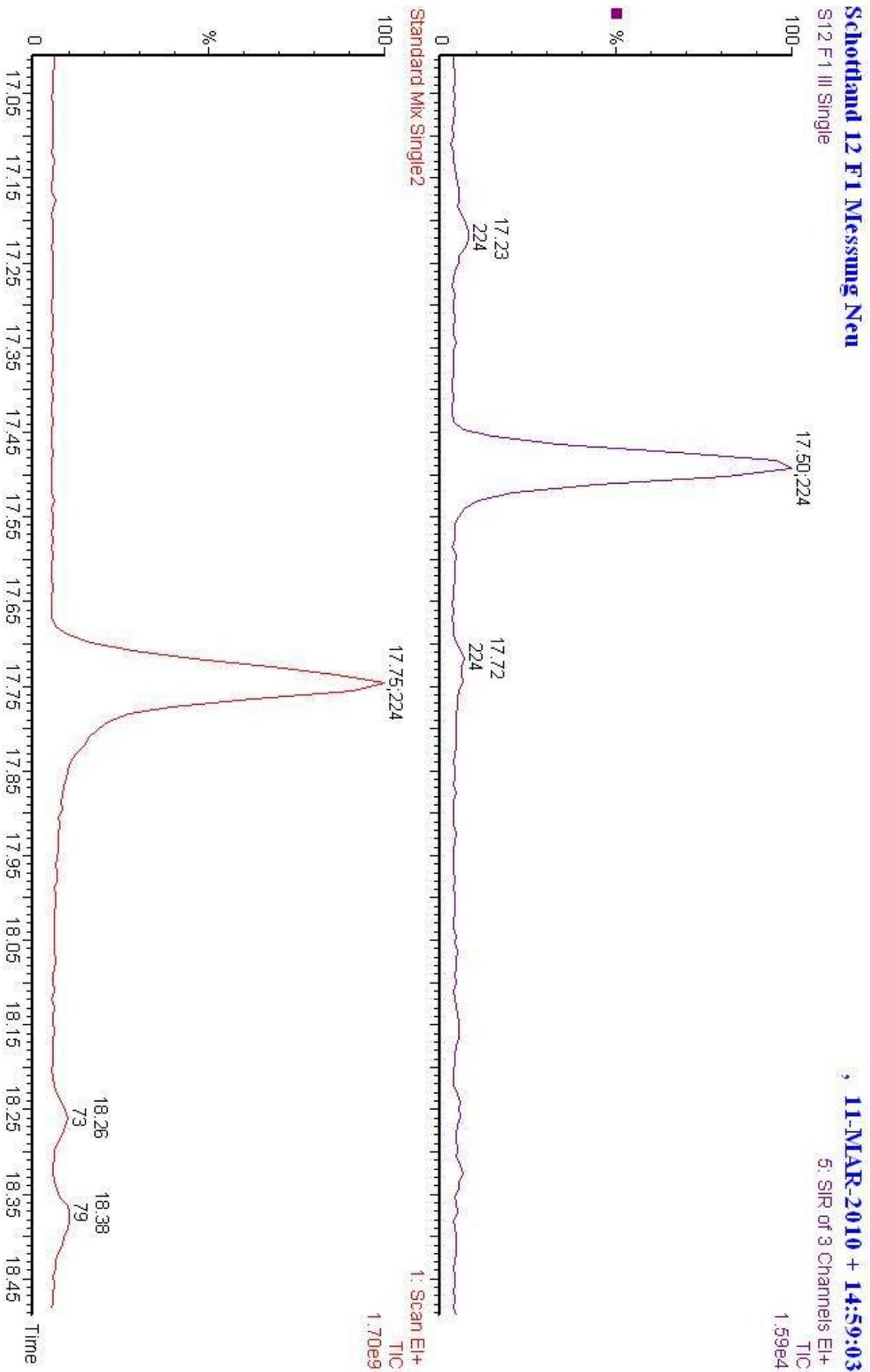


Abbildung 119 - Vergleich des MS Chromatogramms von Syringaldehyd in der Probe und im Standardgemisch in F1 von Schottland II

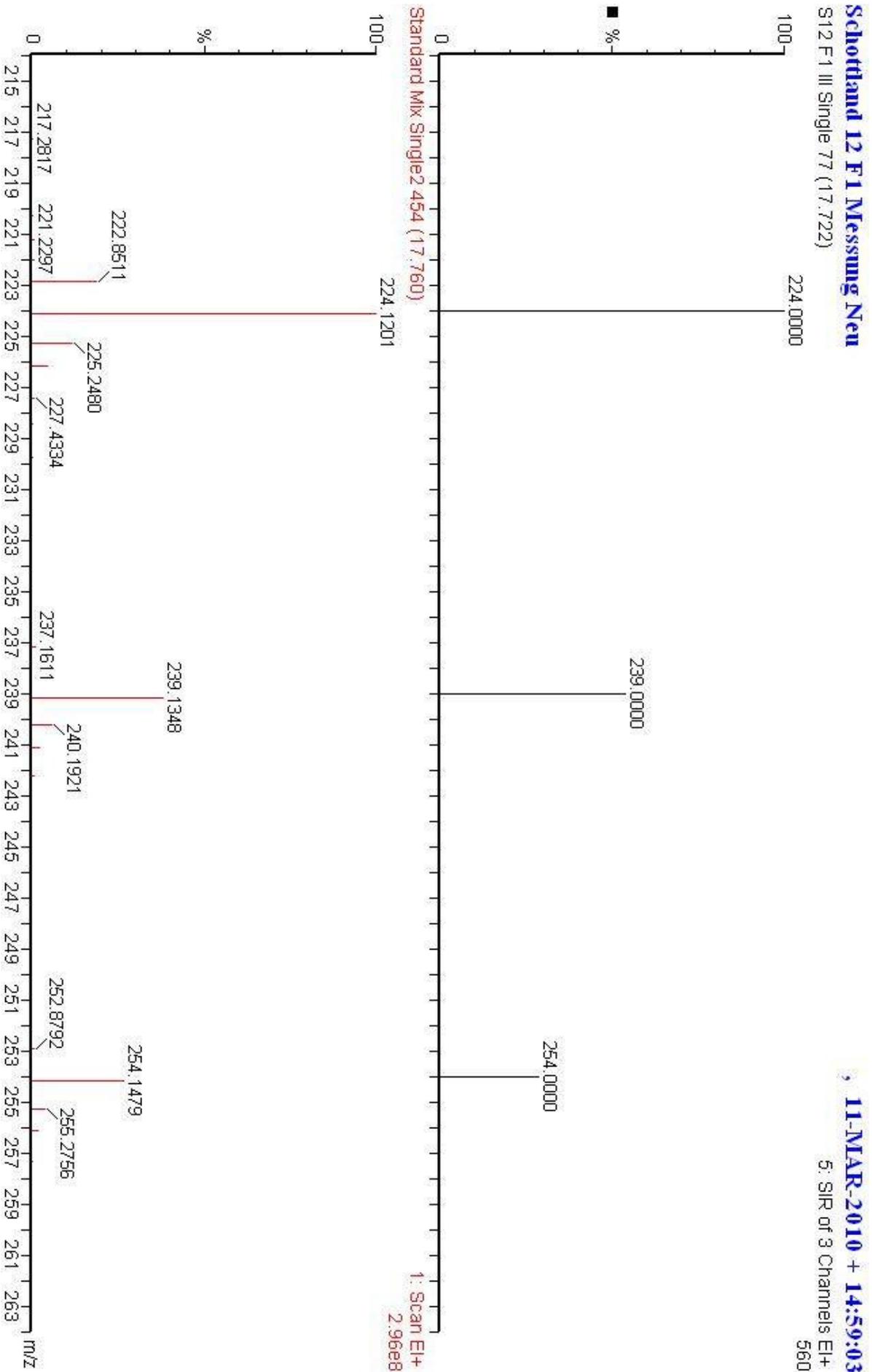


Abbildung 120 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringaaldehyd in F1 von Schottland II

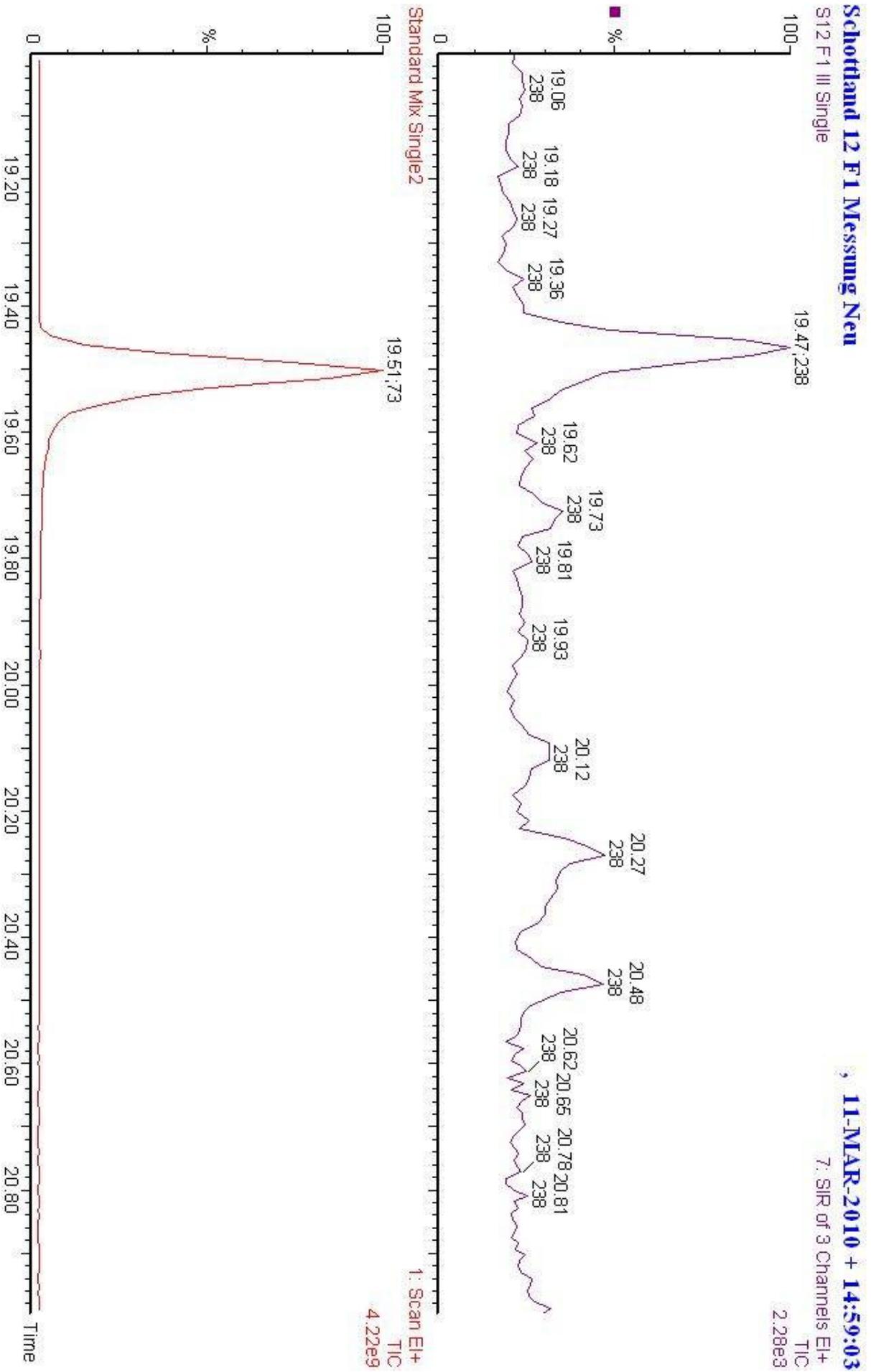


Abbildung 121 - Vergleich des MS Chromatogramms von Acetosyringon in der Probe und im Standardgemisch in F1 von Schottland II

Schottland 12 F1 Messung Neu
 S12 F1 III Single 36 (19.470)

11-MAR-2010 + 14:59:03
 7: SIR of 3 Channels EI+
 1.53e3

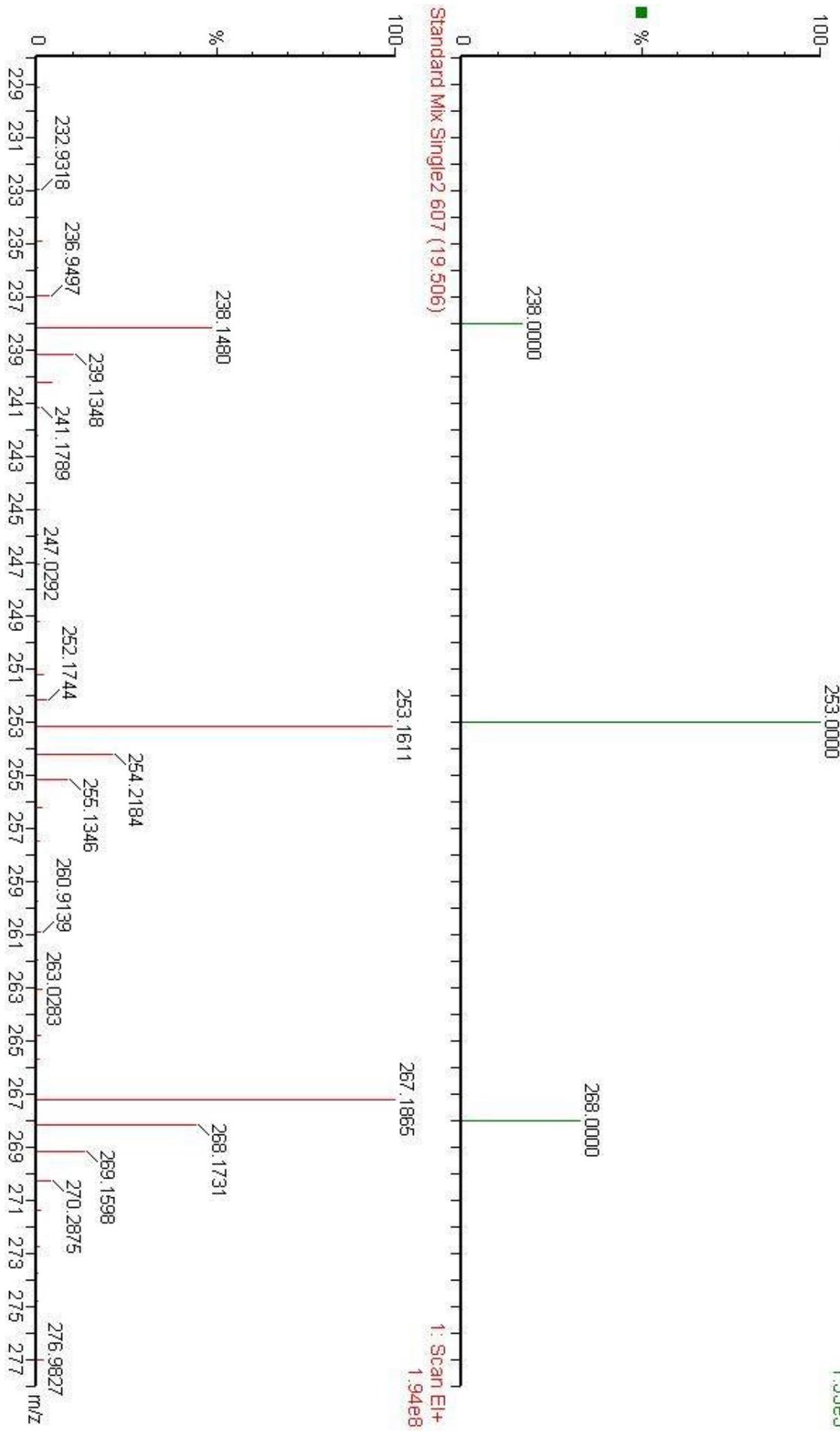


Abbildung 122 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetosyringon in F1 von Schottland II

Schottland 12 F1 Messung Neu
S12 F1 III Single 76 (22.206)

, 11-MAR-2010 + 14:59:03
8: SIR of 3 Channels EH+
304

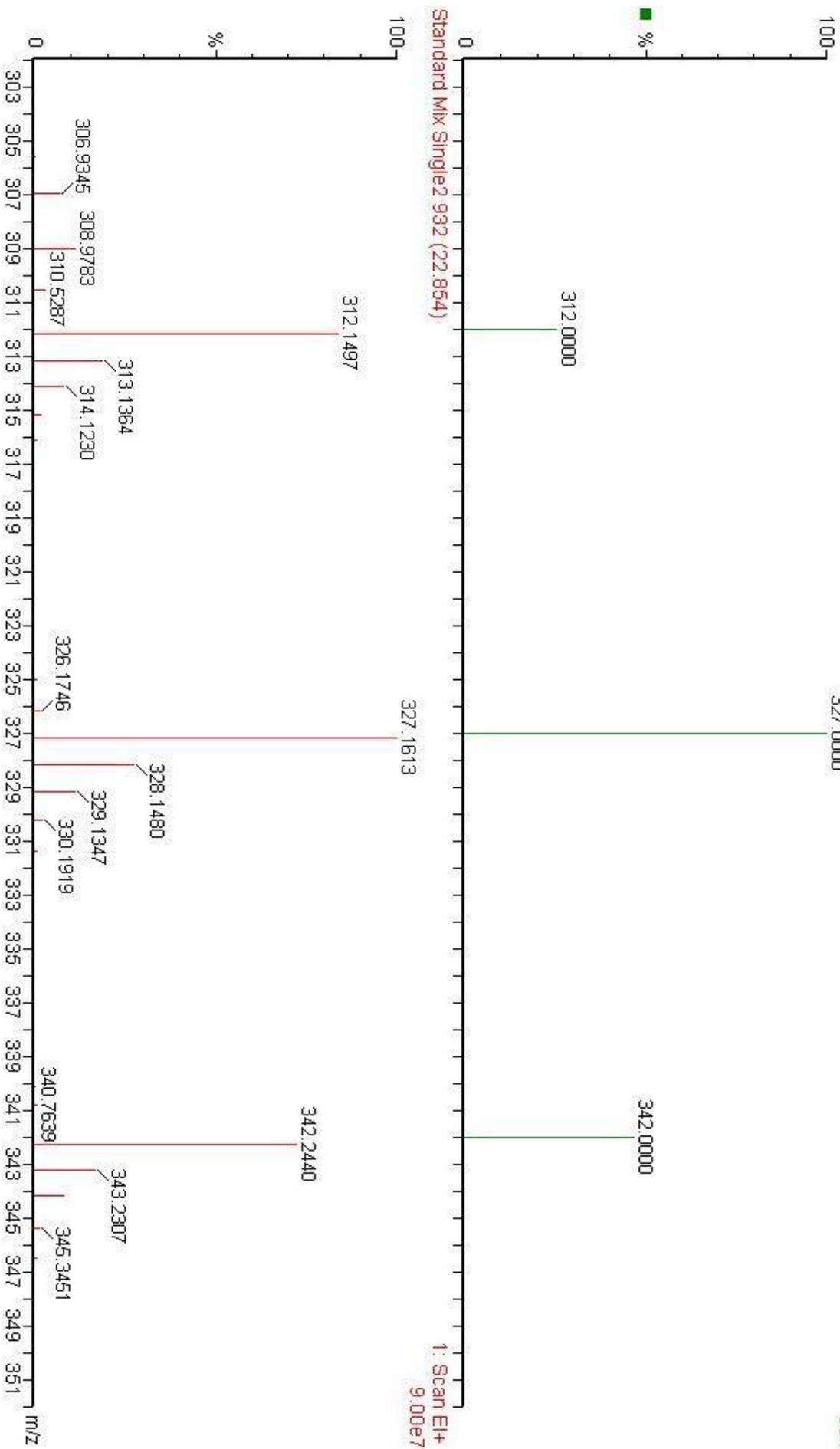


Abbildung 124 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringasäure in F1 von Schottland II

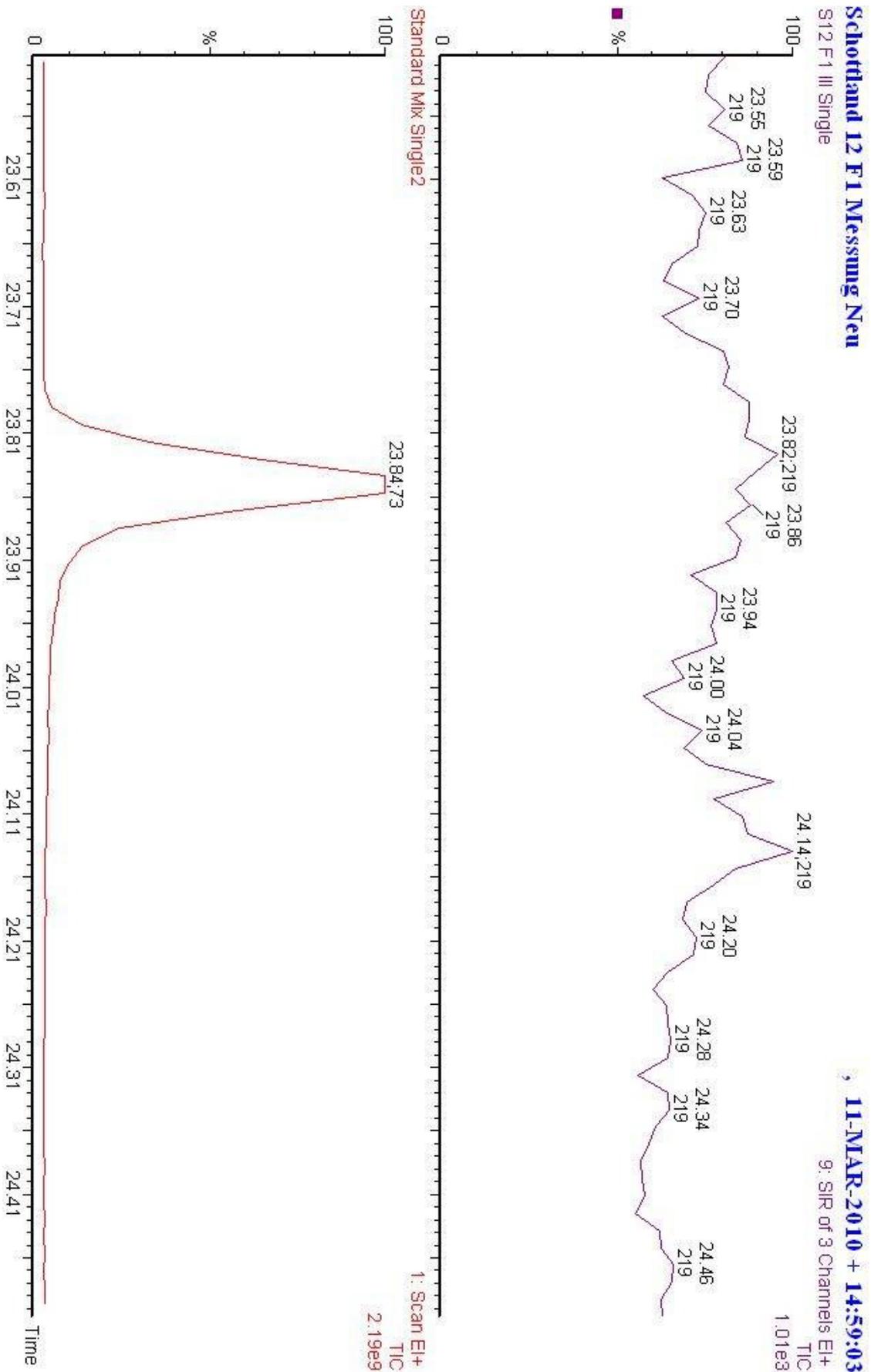


Abbildung 125 - Vergleich des MS Chromatogramms von p-Coumarinsäure in der Probe und im Standardgemisch in F1 von Schottland II

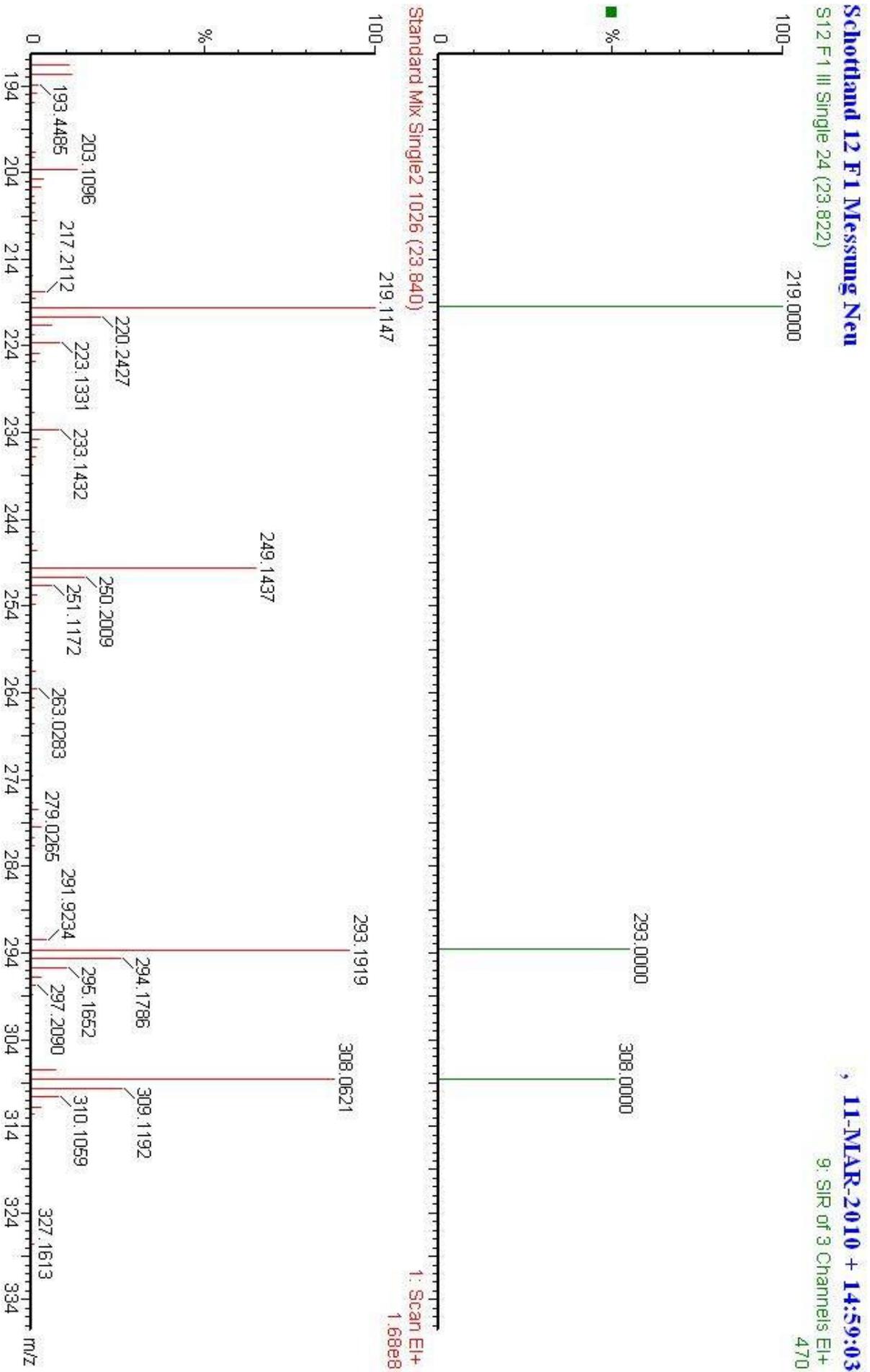


Abbildung 126 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von p-Coumarinsäure in F1 von Schottland II

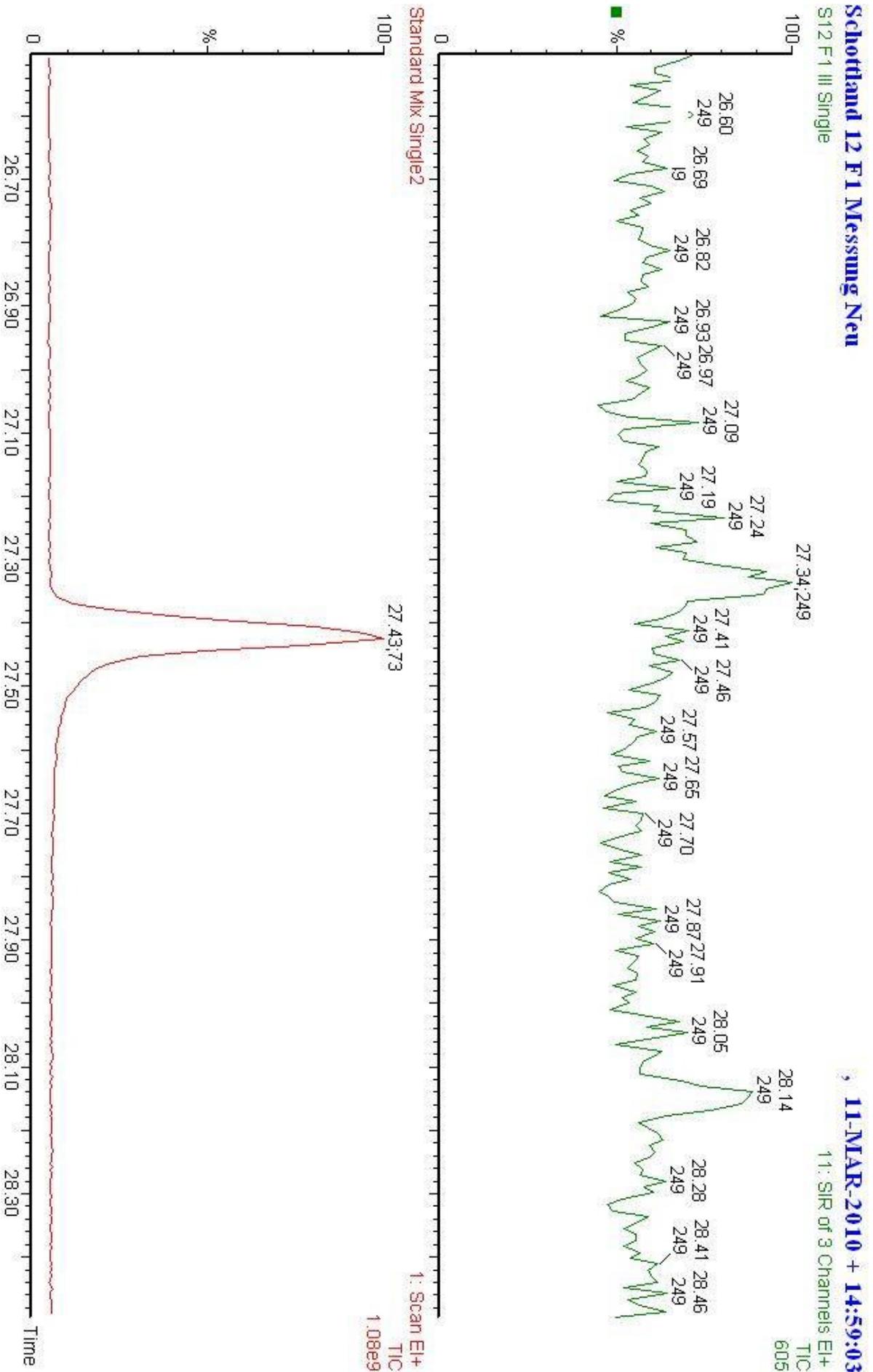


Abbildung 127 - Vergleich des MS Chromatogramms von Ferulasäure in der Probe und im Standardgemisch in F1 von Schottland II

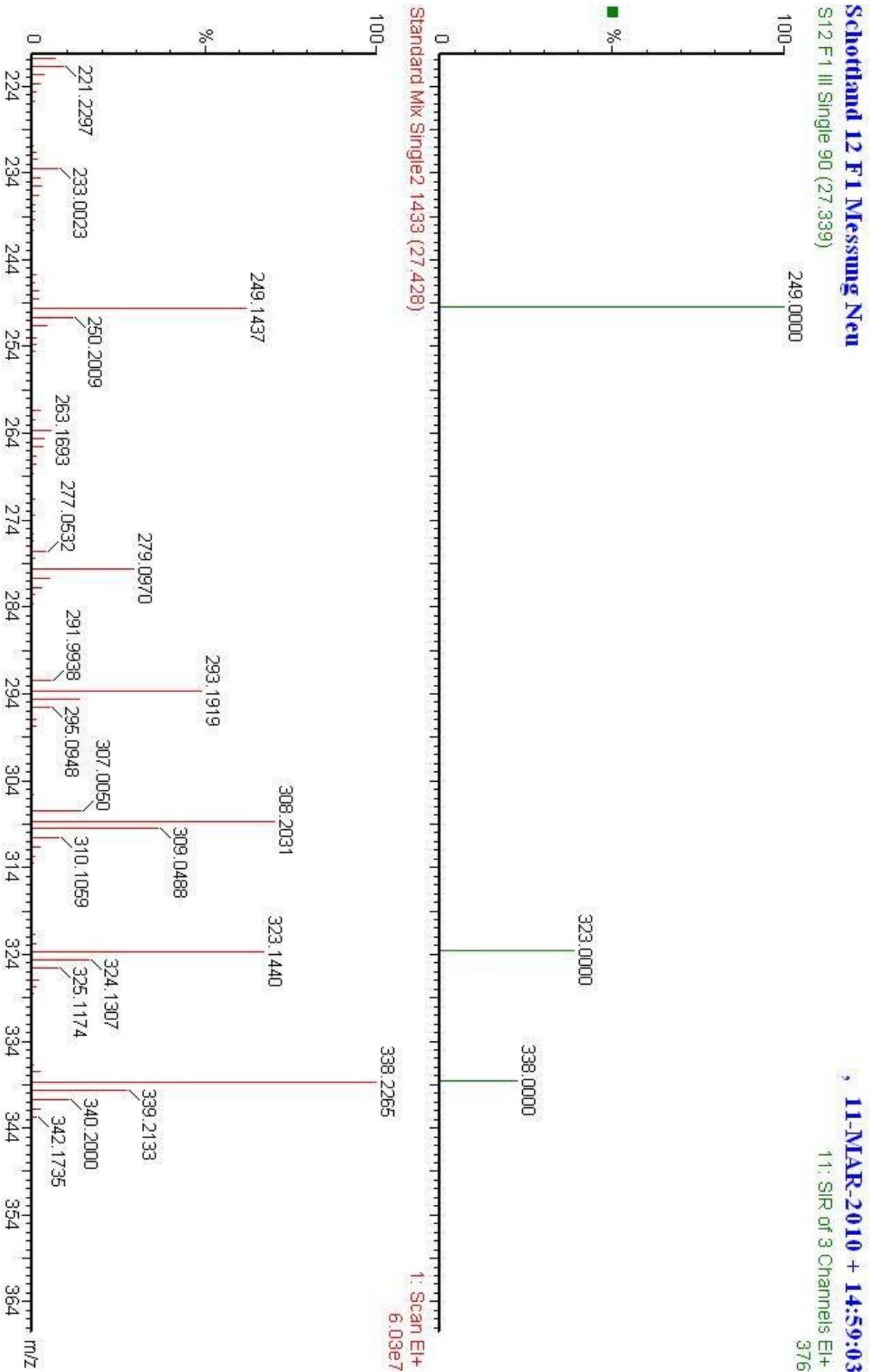


Abbildung 128 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ferulasäure in F1 von Schottland II

Schottland 12 F1 Messung Neu

S12 F2 III Single

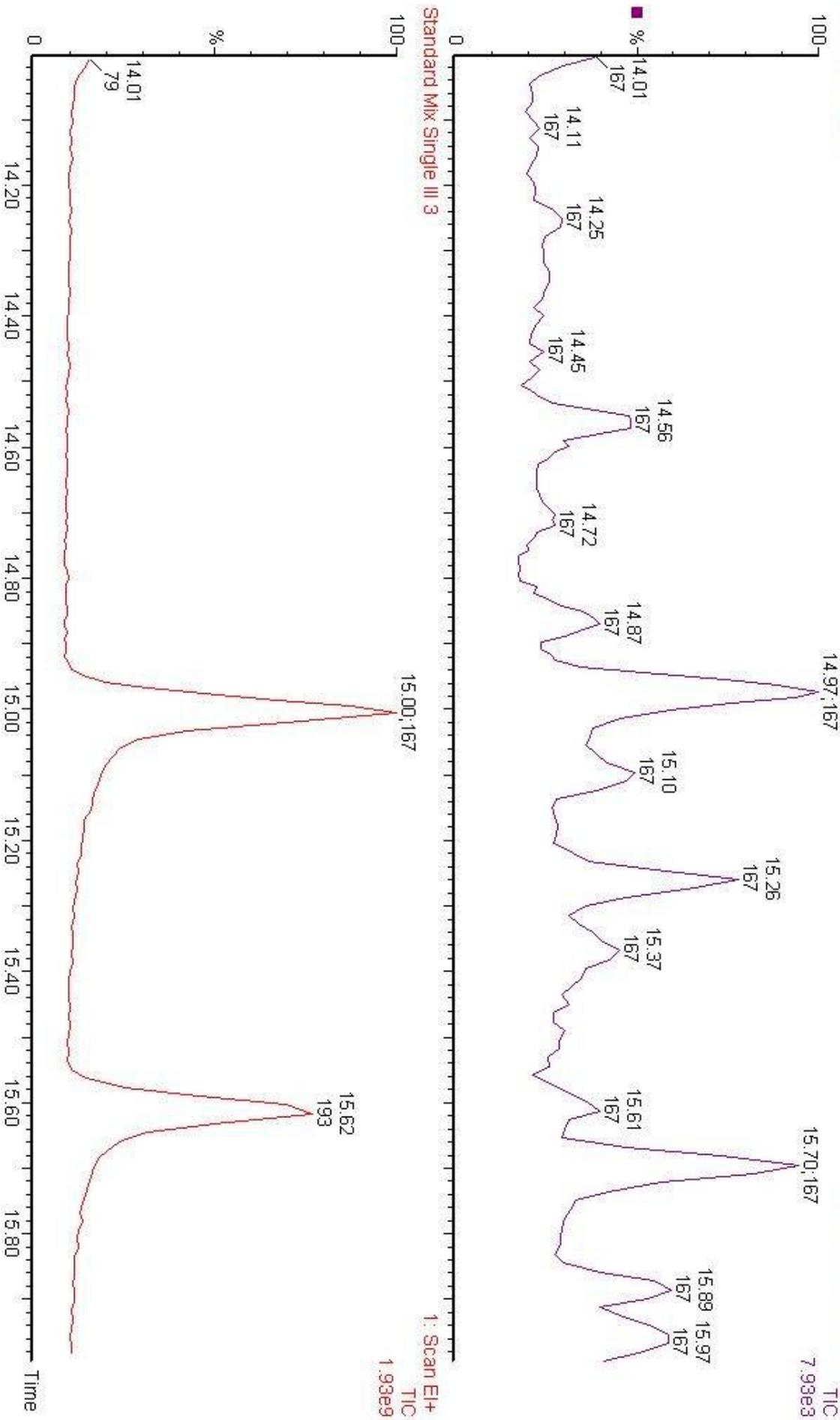


Abbildung 129 - Vergleich des MS Chromatogramms von Ethylvanillin in der Probe und im Standardgemisch in F2 von Schottland II

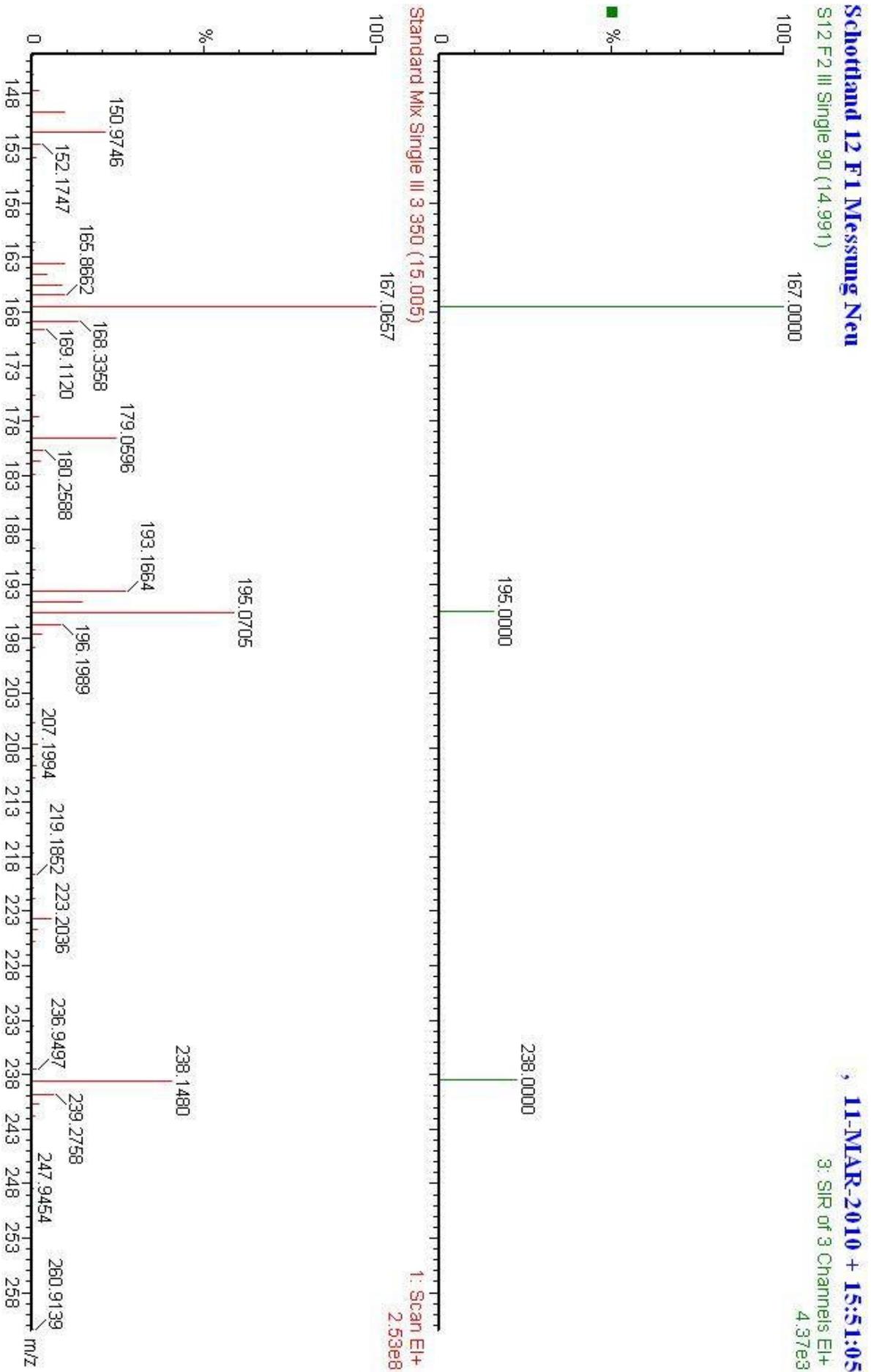


Abbildung 130 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ethylvanillin in F2 von Schottland II

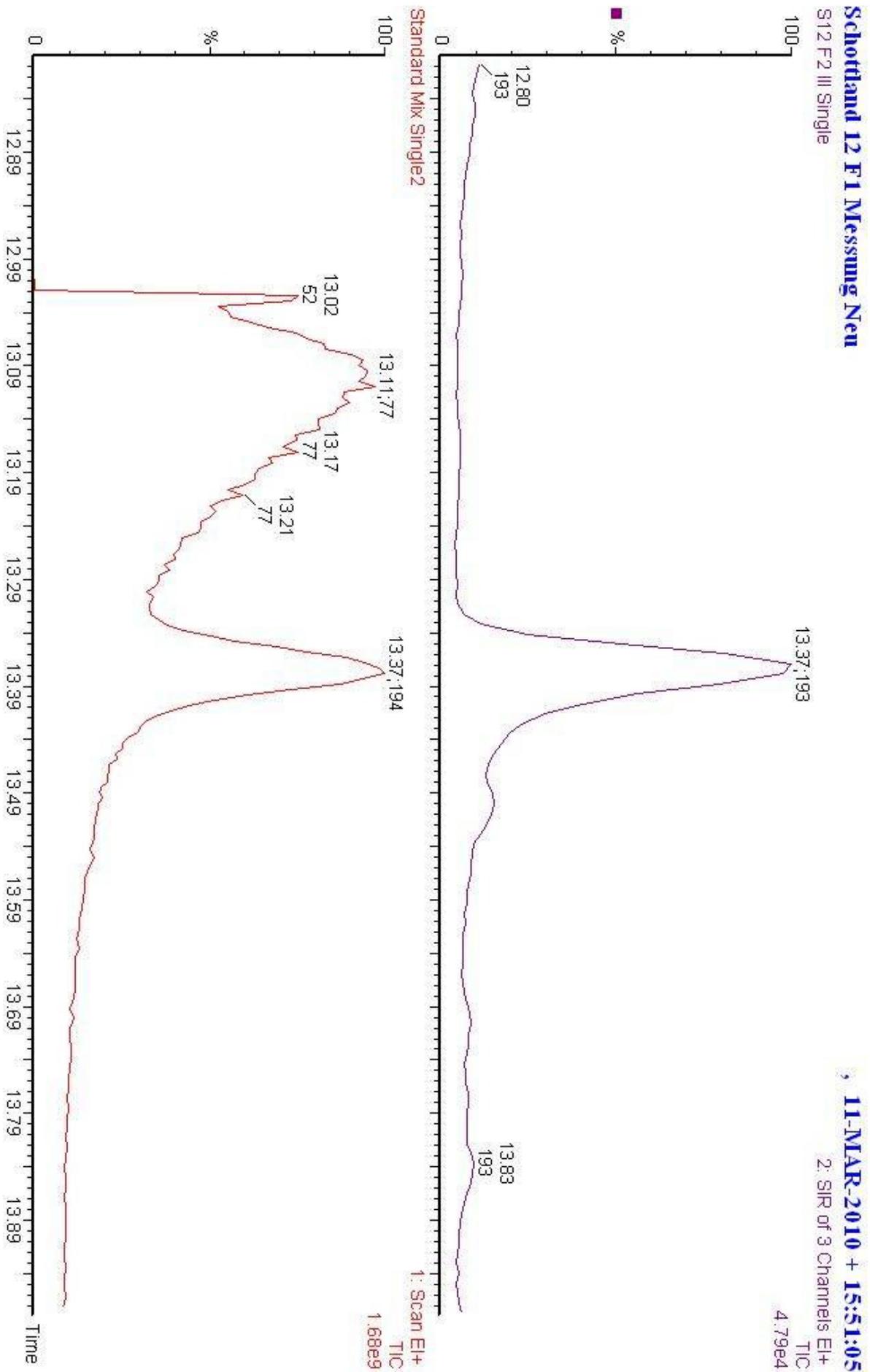


Abbildung 131 - Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillin in der Probe und im Standardgemisch in F2 von Schottland II

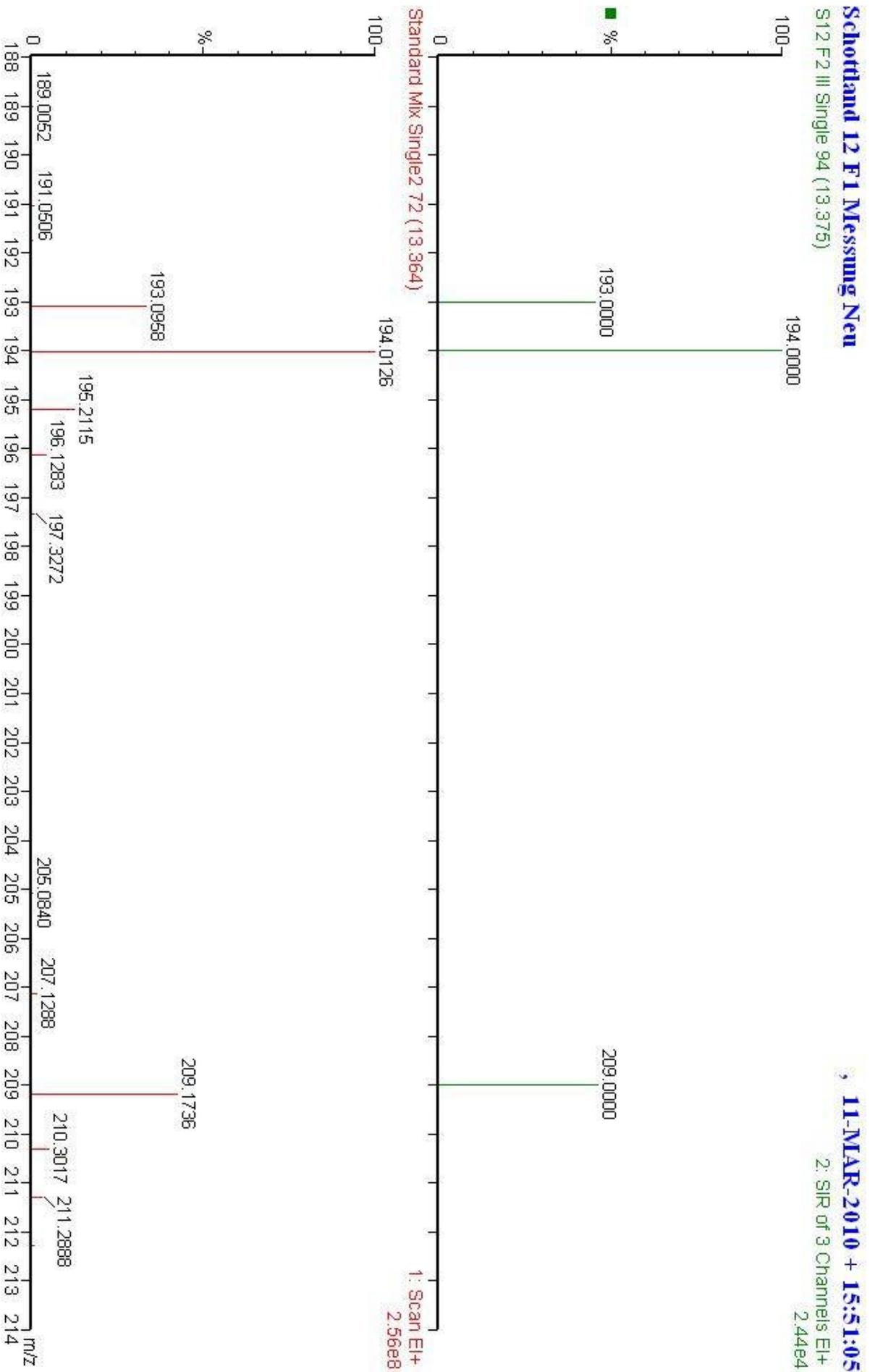


Abbildung 132 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillin in F2 von Schottland II

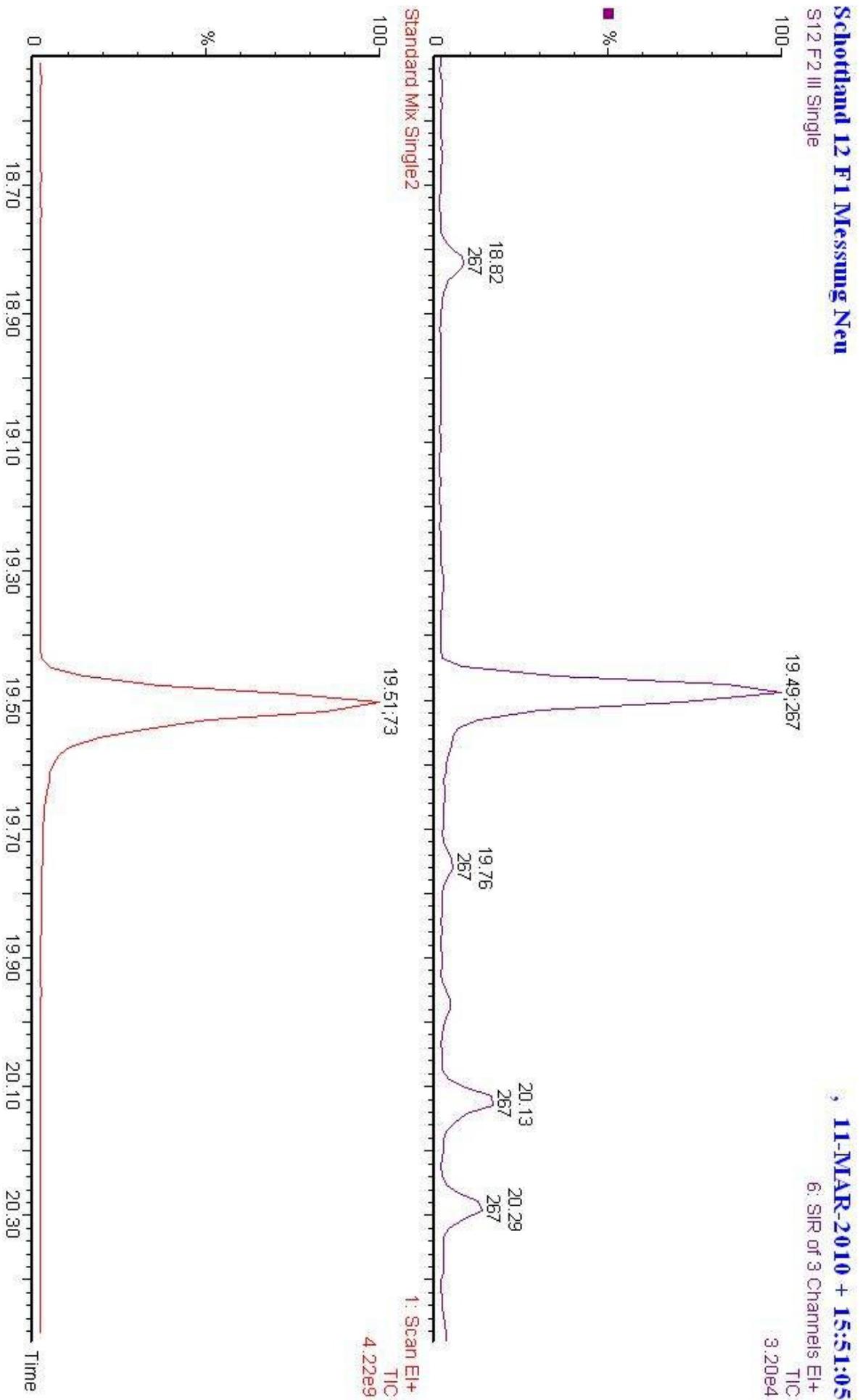


Abbildung 133 - Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillinsäure in der Probe und im Standardgemisch in F2 von Schottland II

Schottland 12 F1 Messung Neu

S12 F2 III Single 90 (19.491)

11-MAR-2010 + 15:51:05

6: SIR of 3 Channels EI+
1.41e4

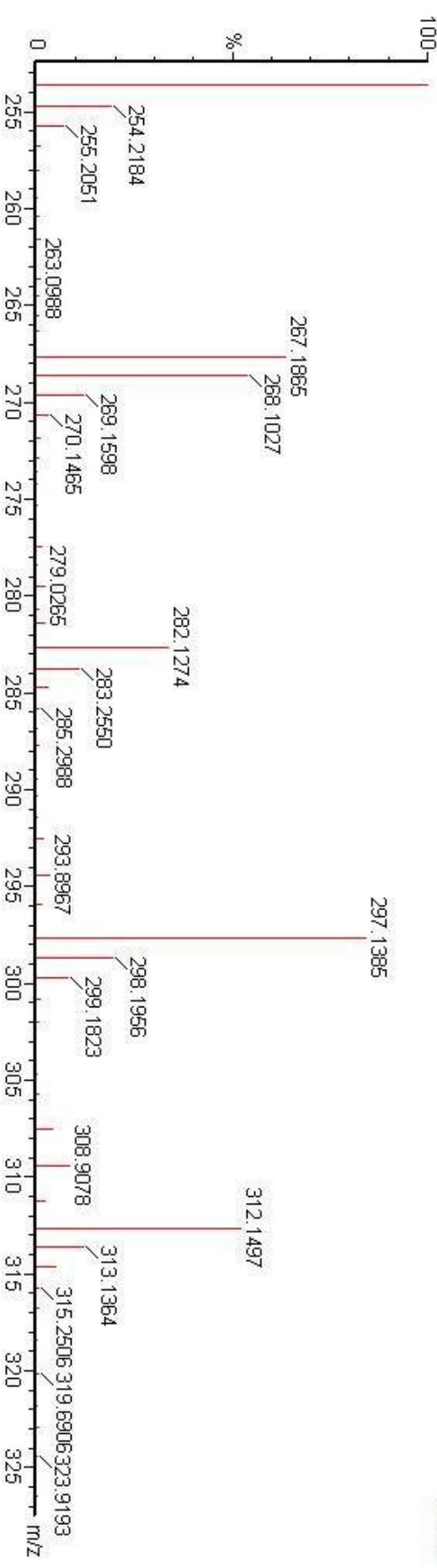
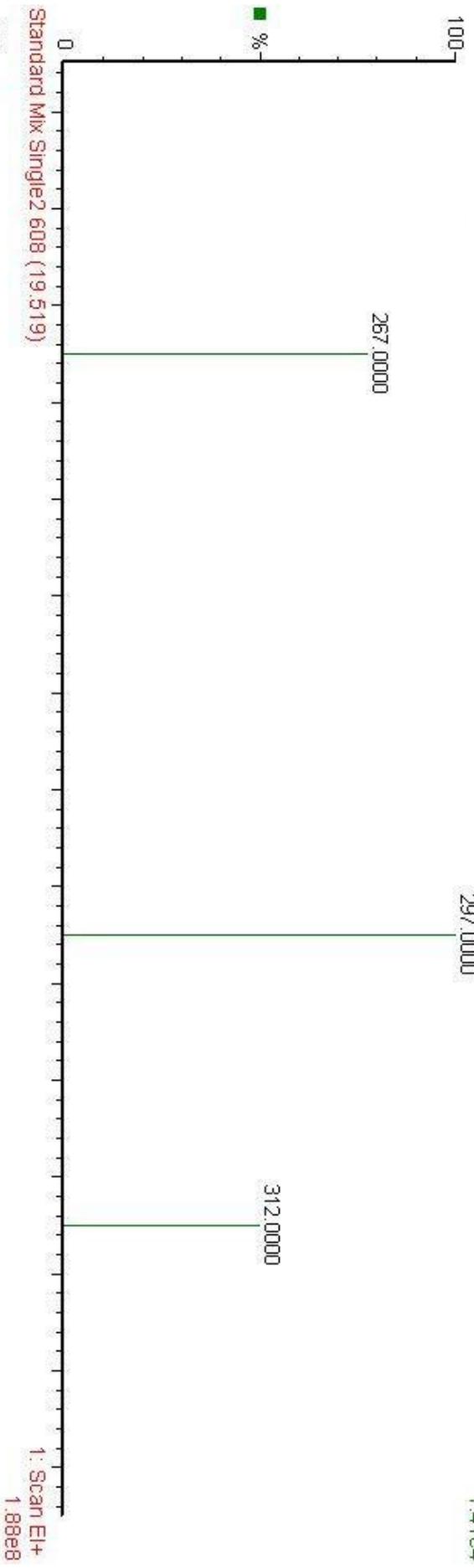


Abbildung 134 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillinsäure in F2 von Schottland II

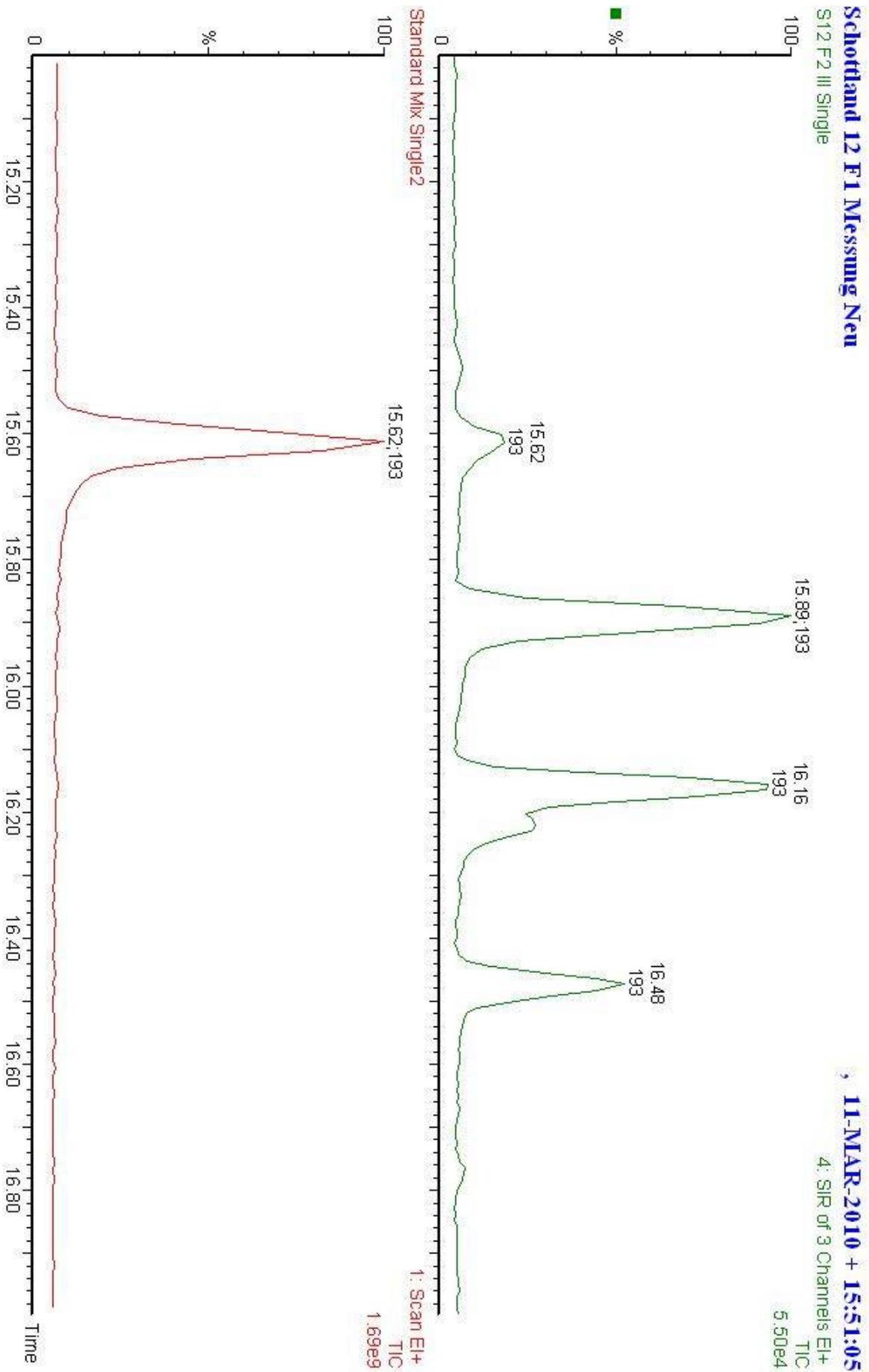


Abbildung 135 - Vergleich des MS Chromatogramms von Acetovanillon in der Probe und im Standardgemisch in F2 von Schottland II

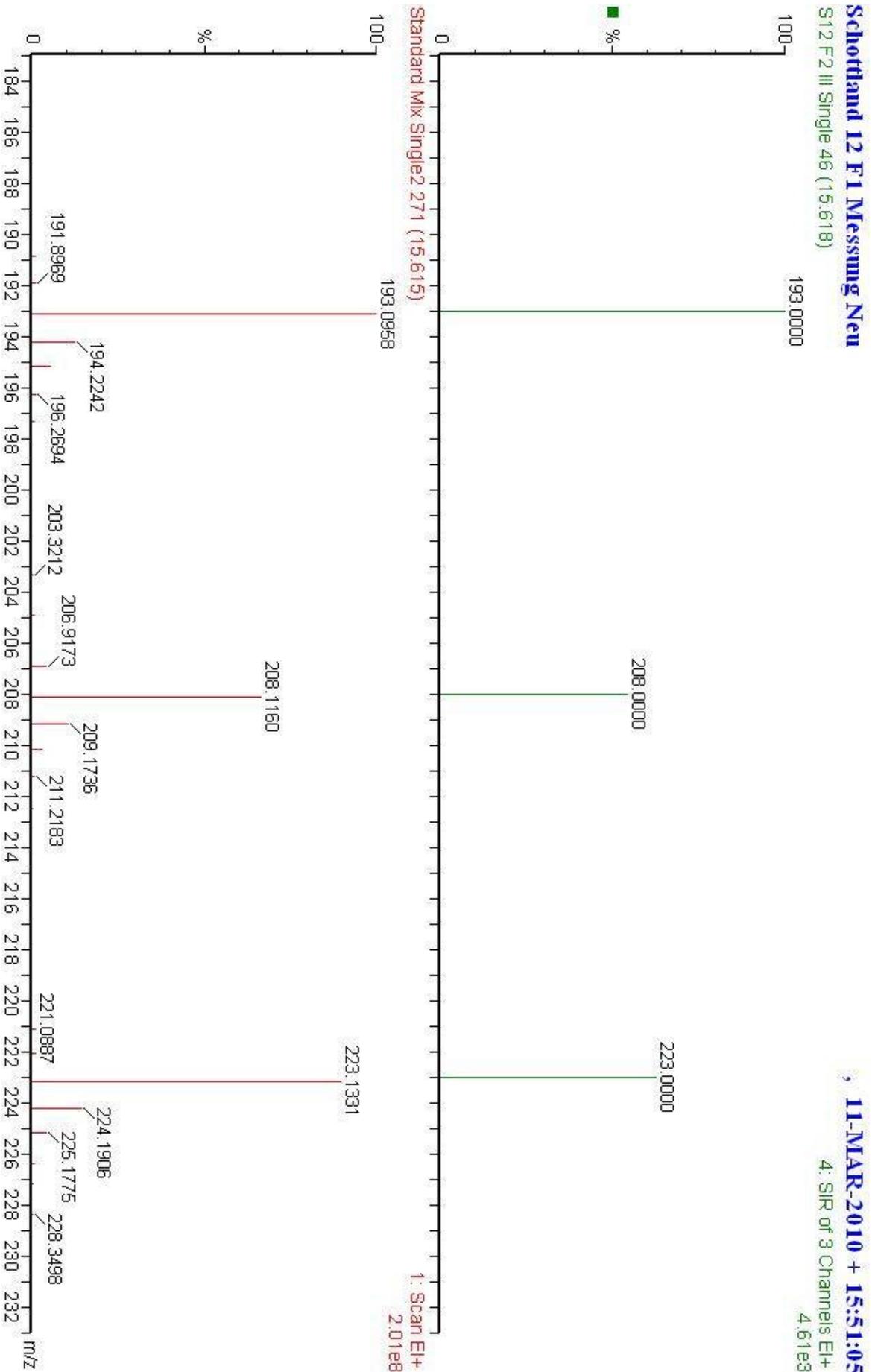


Abbildung 136 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetovanillon in F2 von Schottland II

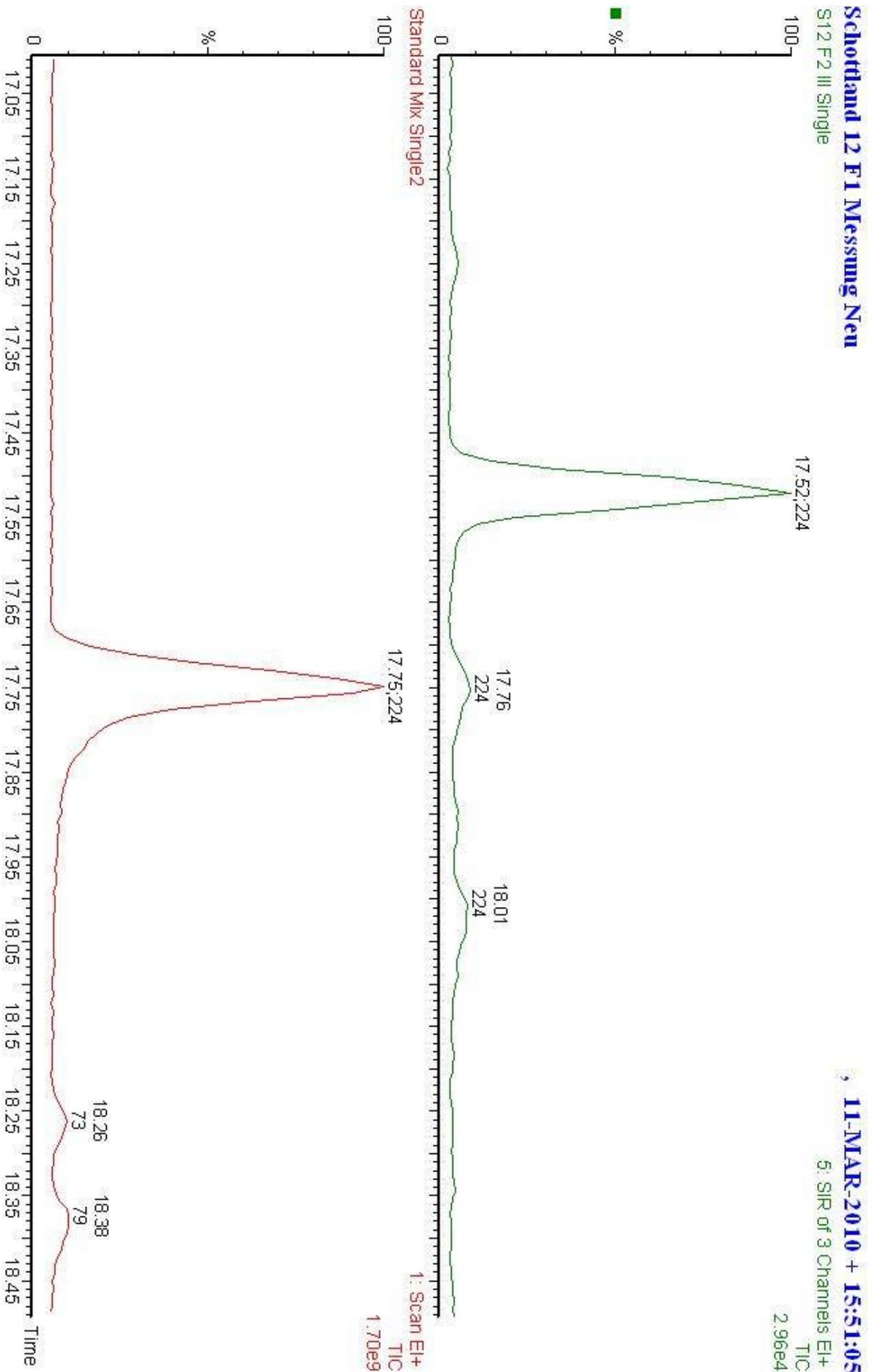


Abbildung 137 - Vergleich des MS Chromatogramms von Syringaldehyd in der Probe und im Standardgemisch in F2 von Schottland II

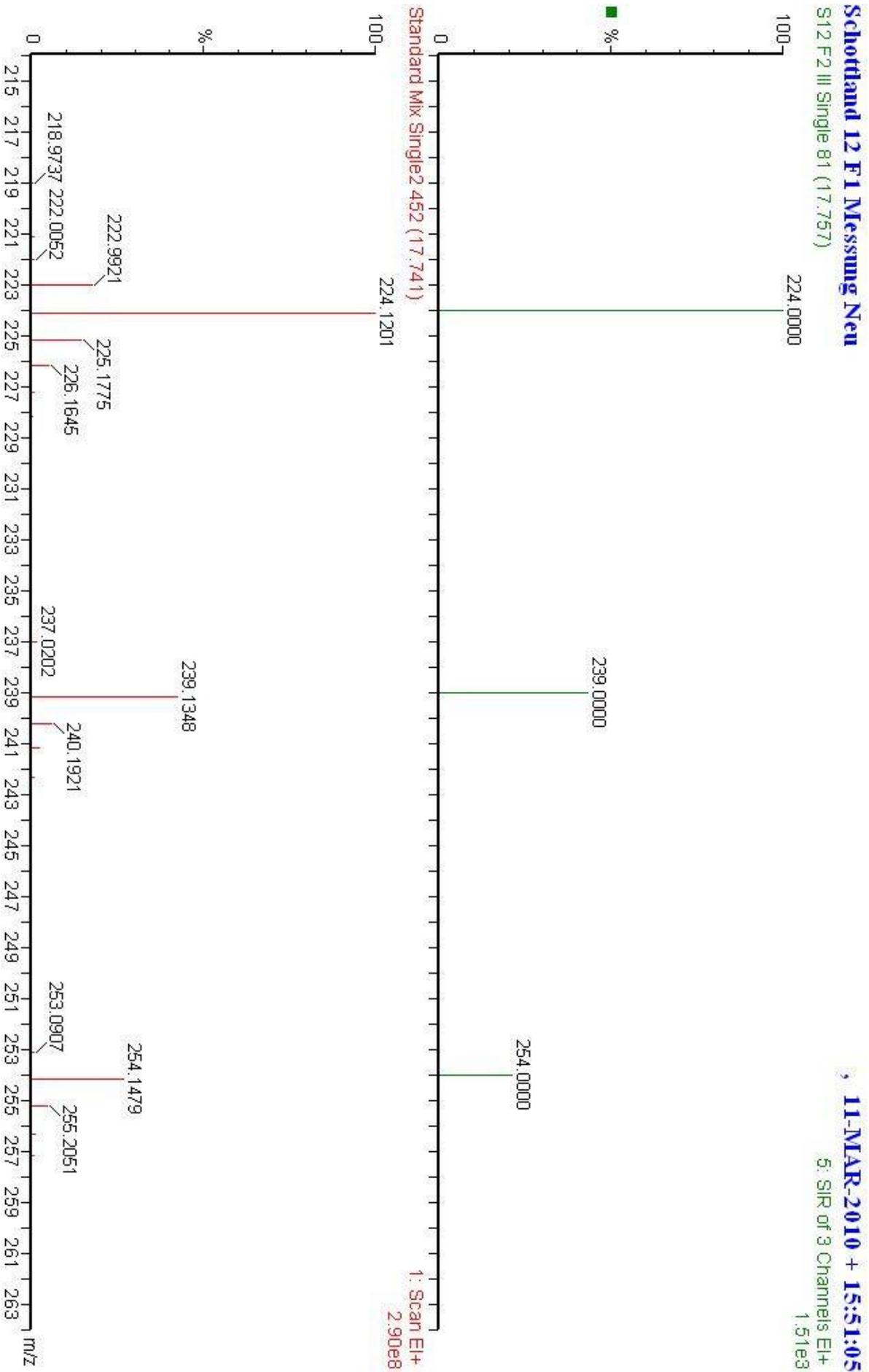


Abbildung 138 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringaldehyd in F2 von Schottland II

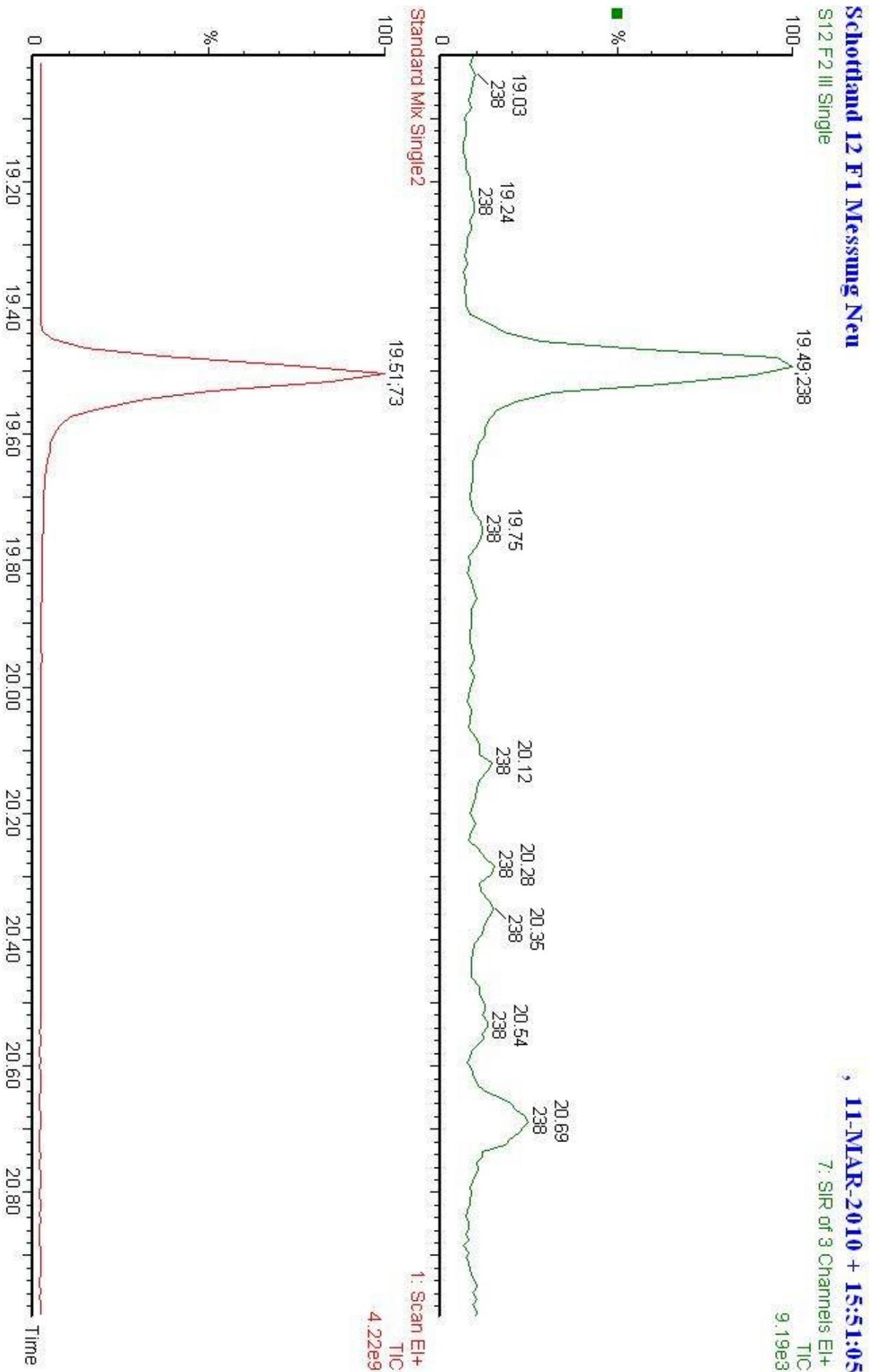


Abbildung 139 - Vergleich des MS Chromatogramms von Acetosyringon in der Probe und im Standardgemisch in F2 von Schottland II

Schottland 12 F1 Messung Neu

S12 F2 III Single 37 (19.495)

11-MAR-2010 + 15:51:05

7: SIR of 3 Channels EI+

6.10e3

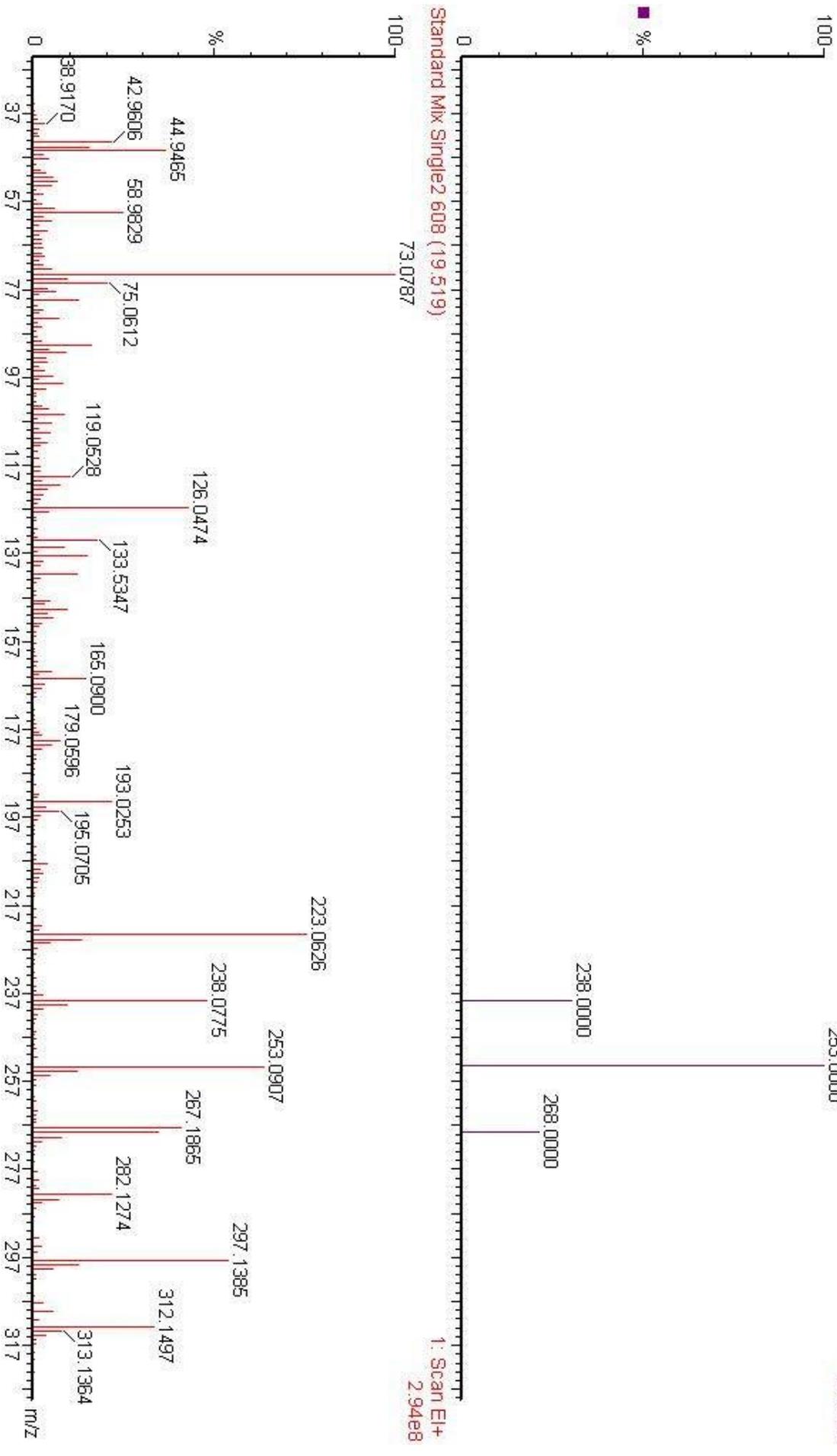


Abbildung 140 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetosyringon in F2 von Schottland II

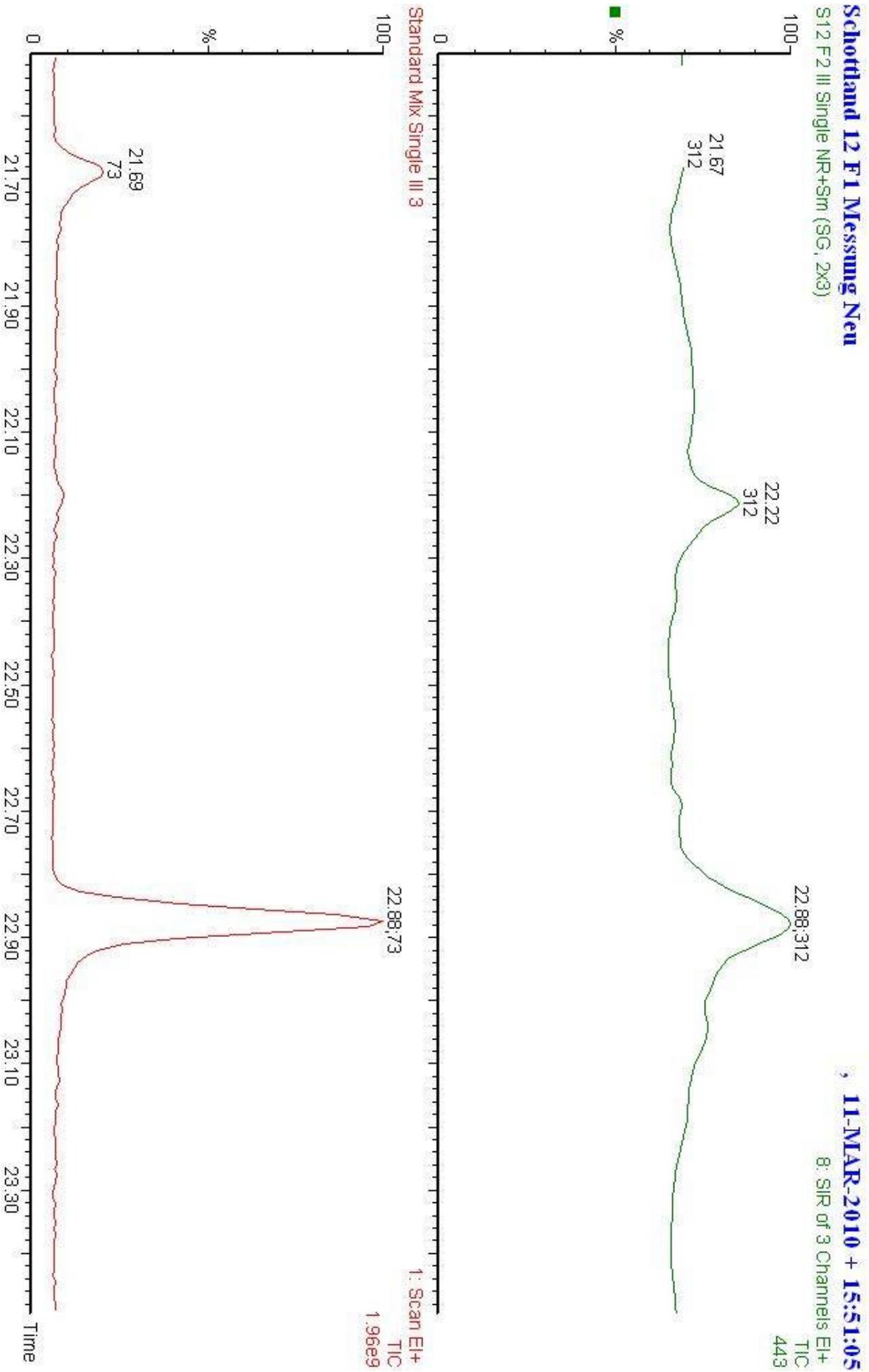


Abbildung 141 - Vergleich des MS Chromatogramms von Syringasäure in der Probe und im Standardgemisch in F2 von Schottland II

Schottland 12 F1 Messung Neu
 S12 F2 III Single 148 (22.883)

11-MAR-2010 + 15:51:05
 8: SIR of 3 Channels EI+
 216

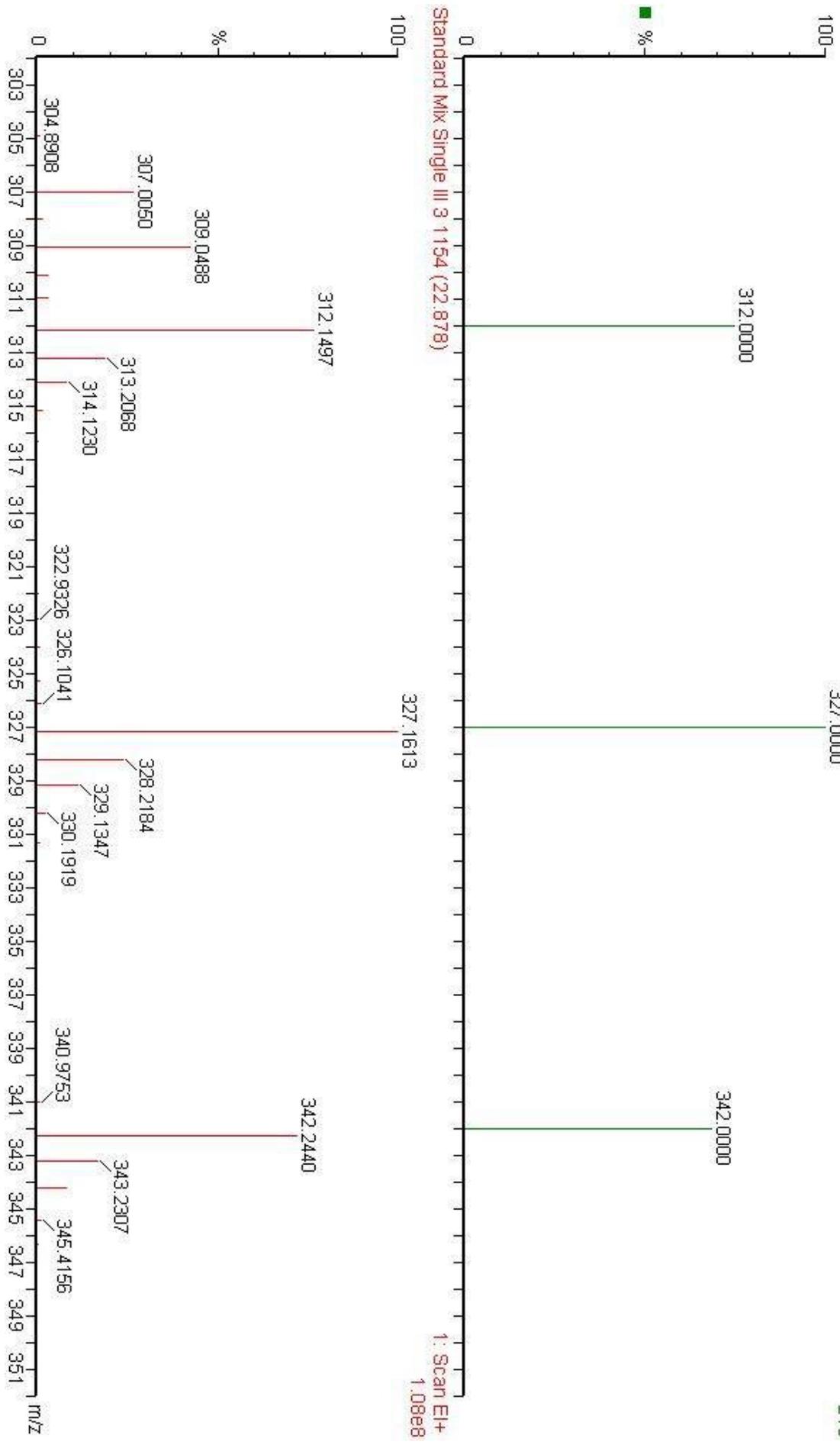


Abbildung 142 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringasäure in F2 von Schottland II

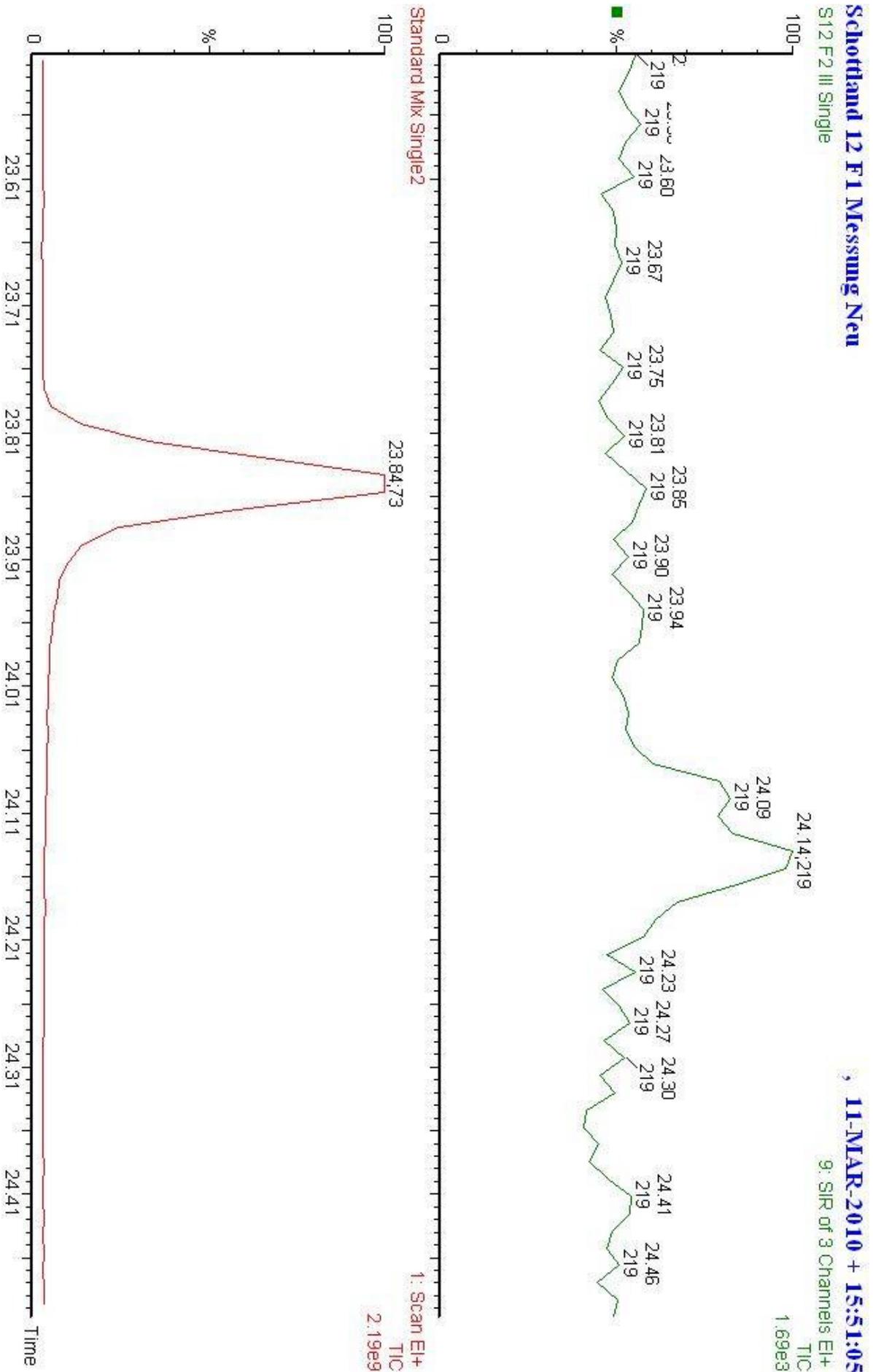


Abbildung 143 - Vergleich des MS Chromatogramms von p-Coumarinsäure in der Probe und im Standardgemisch in F2 von Schottland II

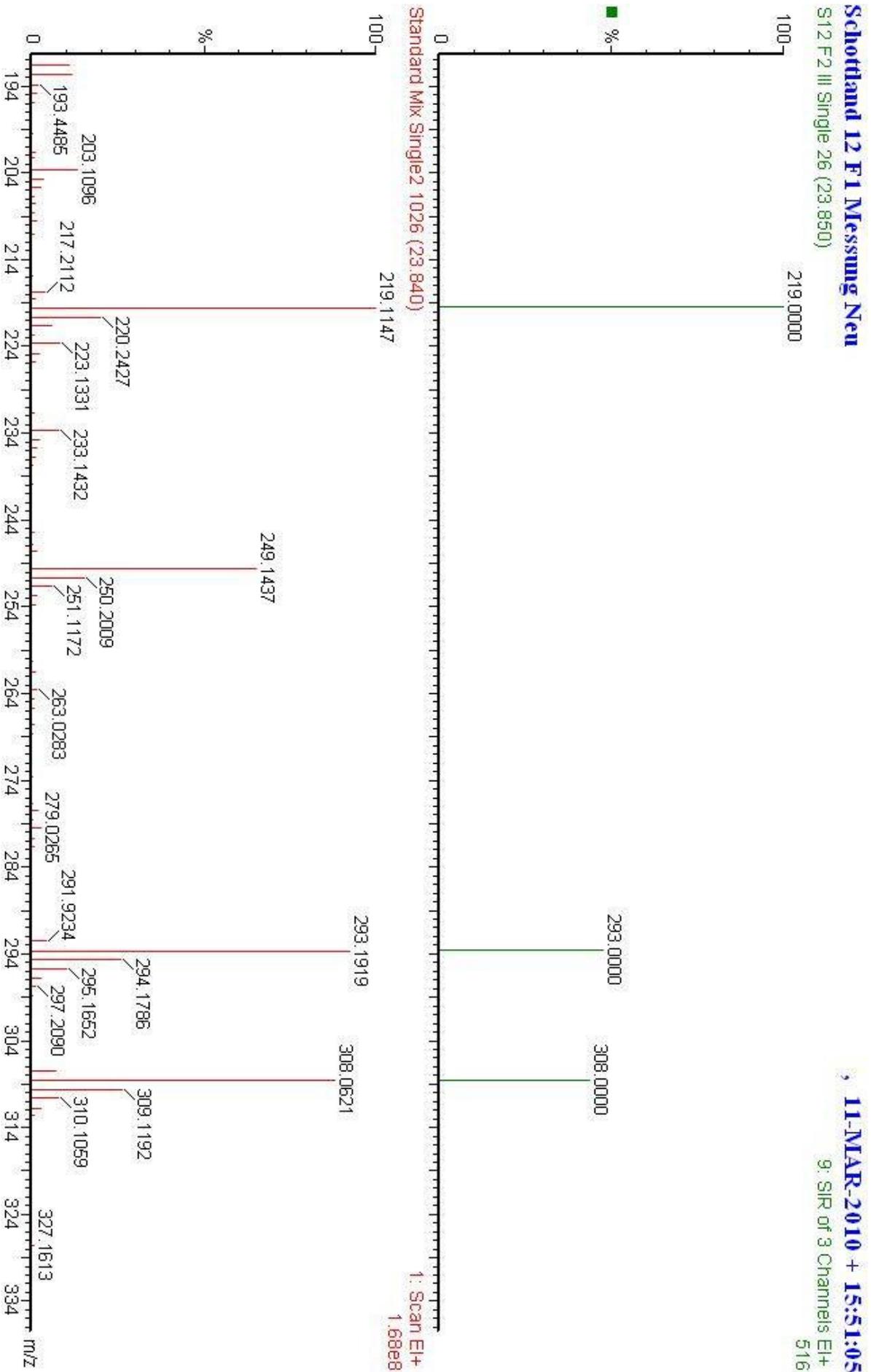


Abbildung 144 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von p-Coumarinsäure in F2 von Schottland II

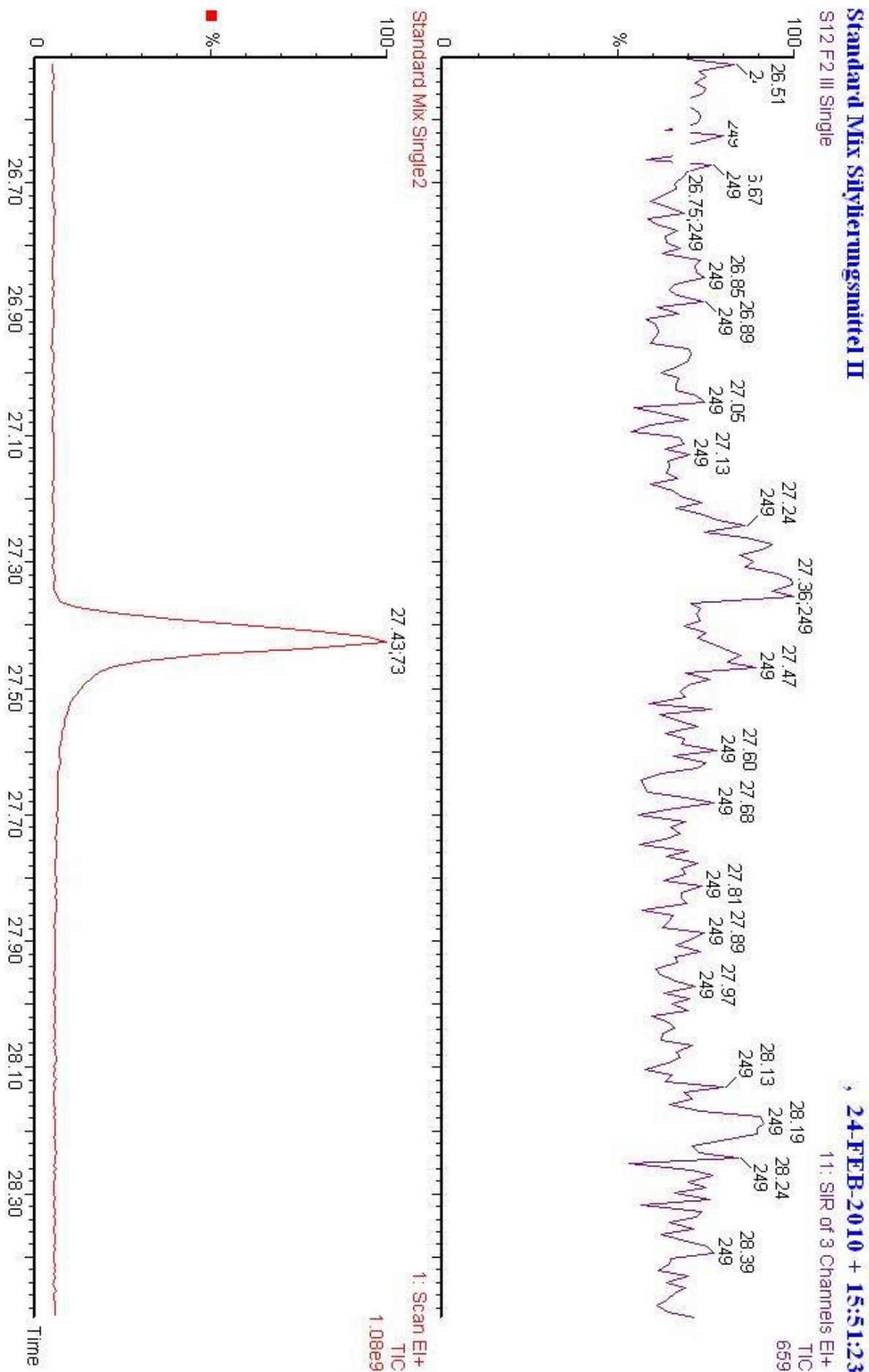


Abbildung 145 - Vergleich des MS Chromatogramms von Ferulasäure in der Probe und im Standardgemisch in F2 von Schottland II

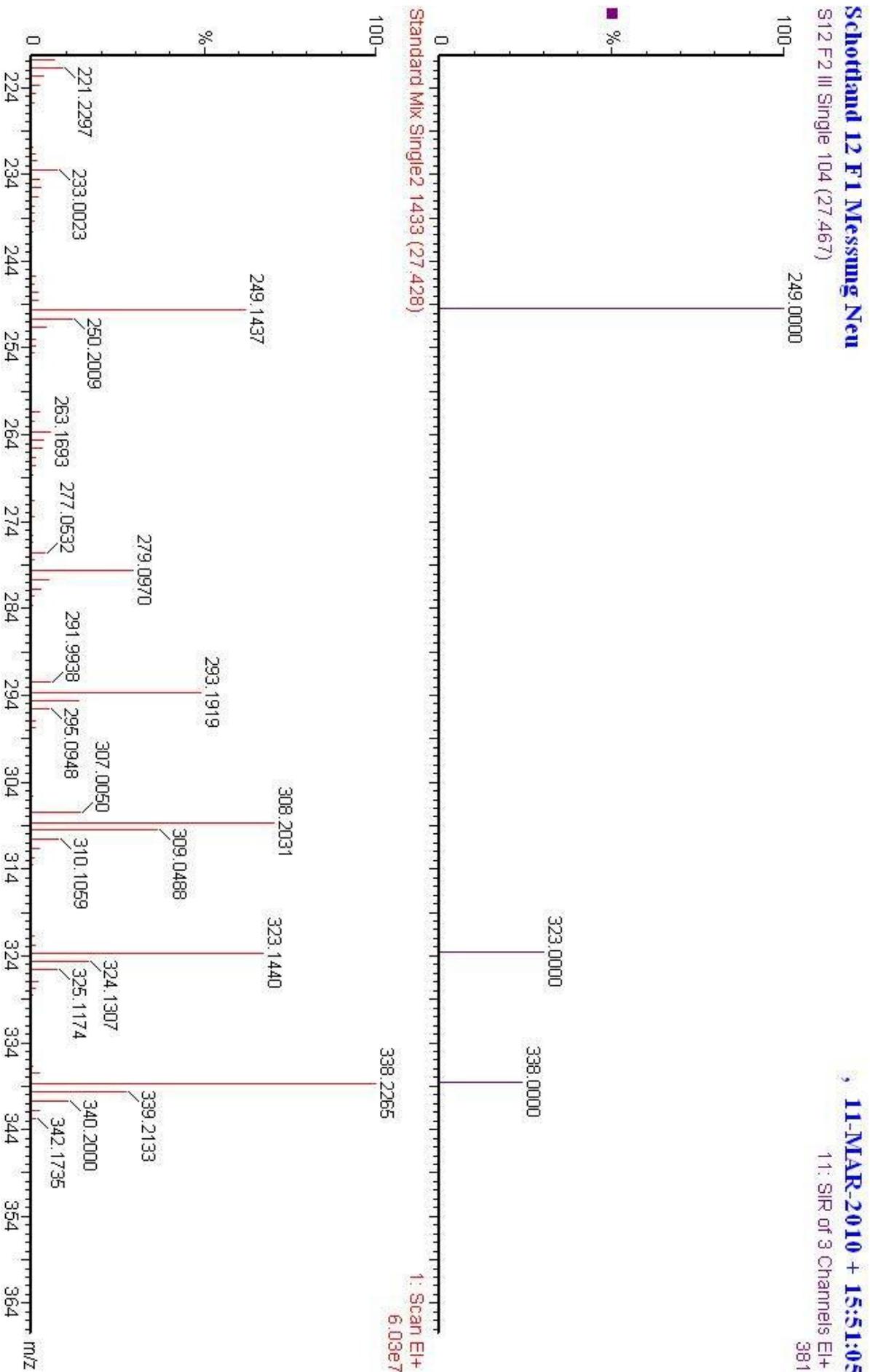


Abbildung 146 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ferulasäure in F2 von Schottland II

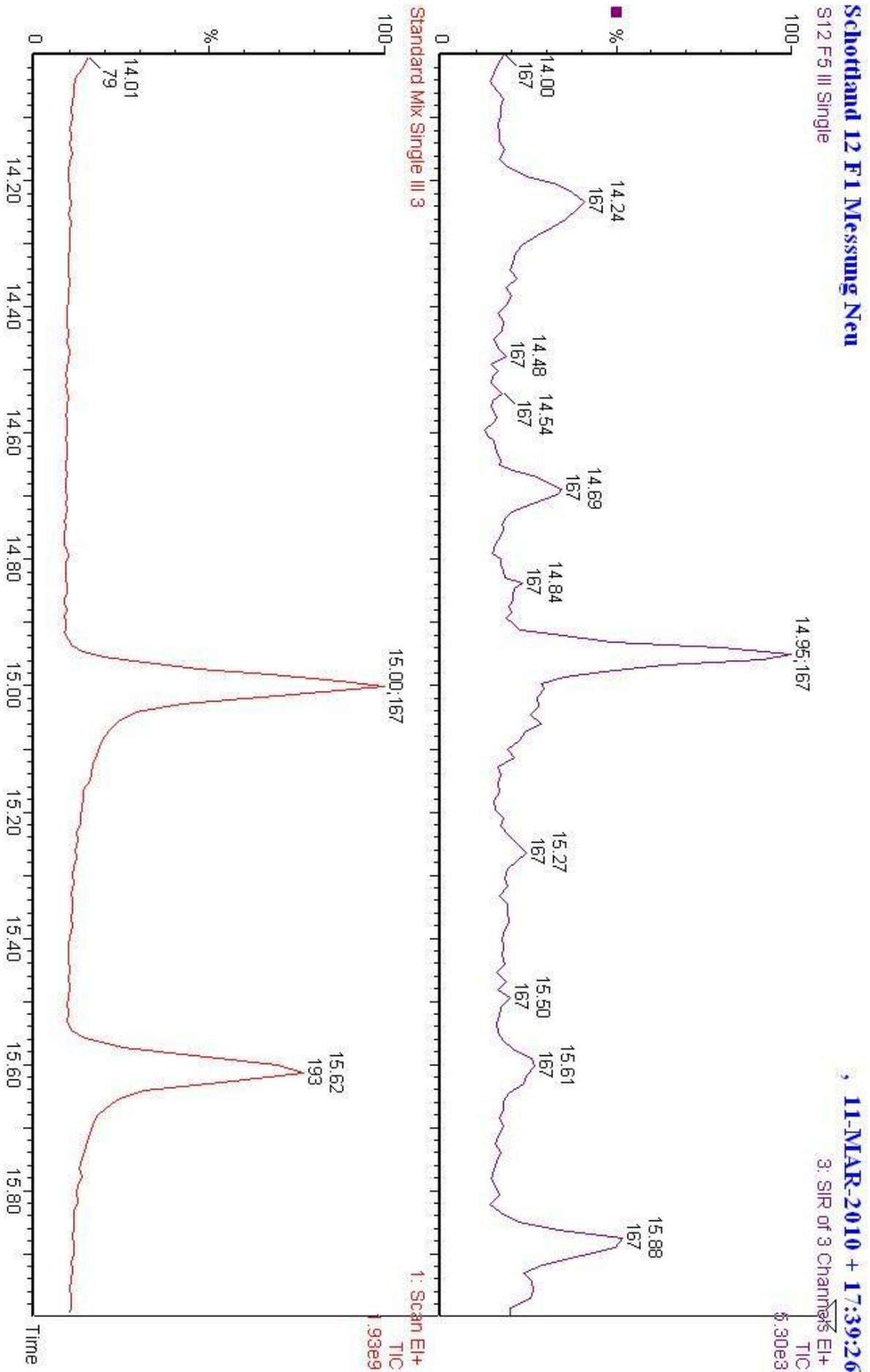


Abbildung 147 - Vergleich des MS Chromatogramms von Ethylvanillin in der Probe und im Standardgemisch in F5 von Schottland II

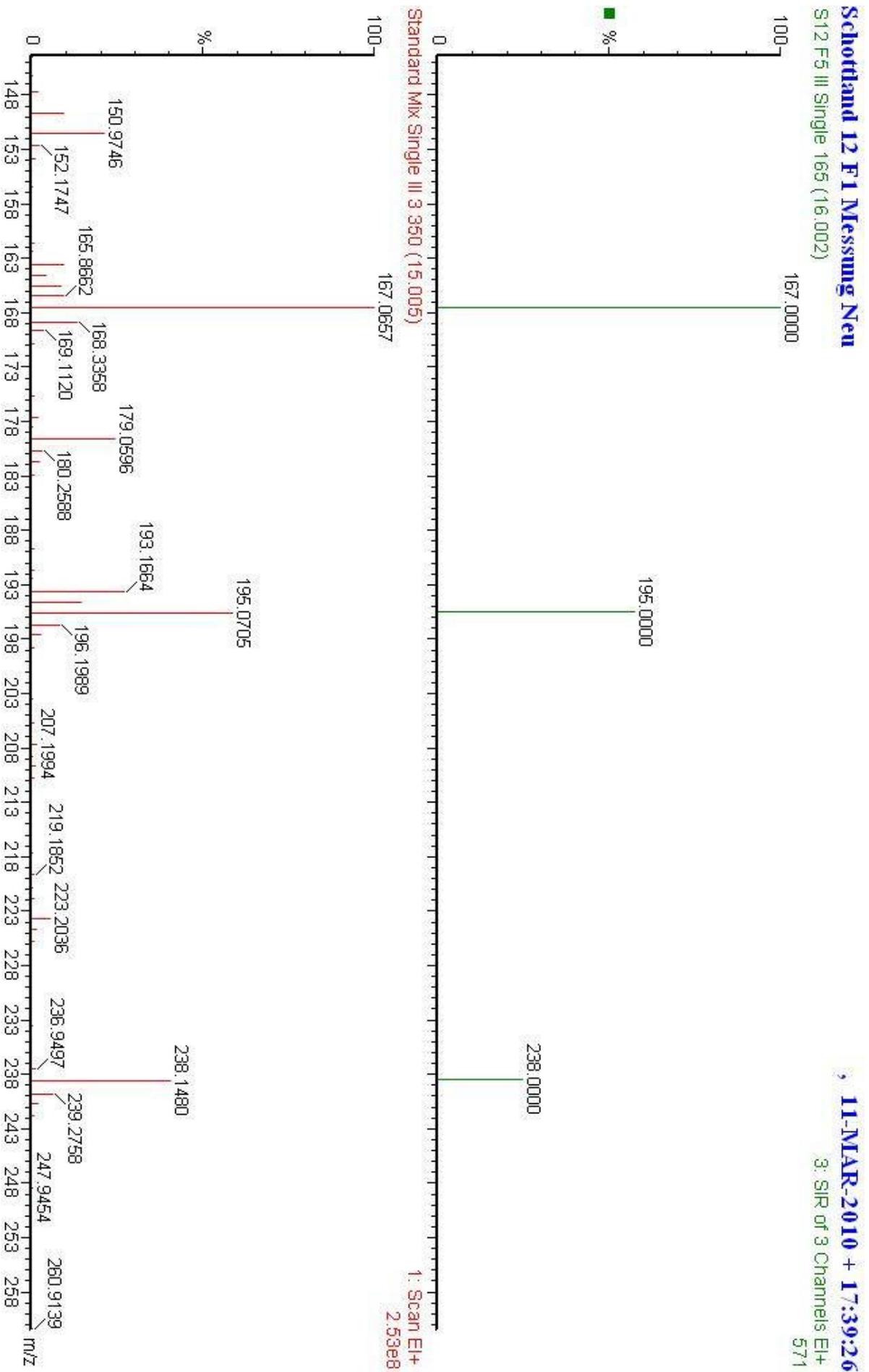


Abbildung 148 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ethylvanillin in F5 von Schottland II

Schottland 12 F1 Messung Neu

S12 F5 III Single

11-MAR-2010 + 17:39:26

2: SIR of 3 Channels EI+
TIC

6.37e4

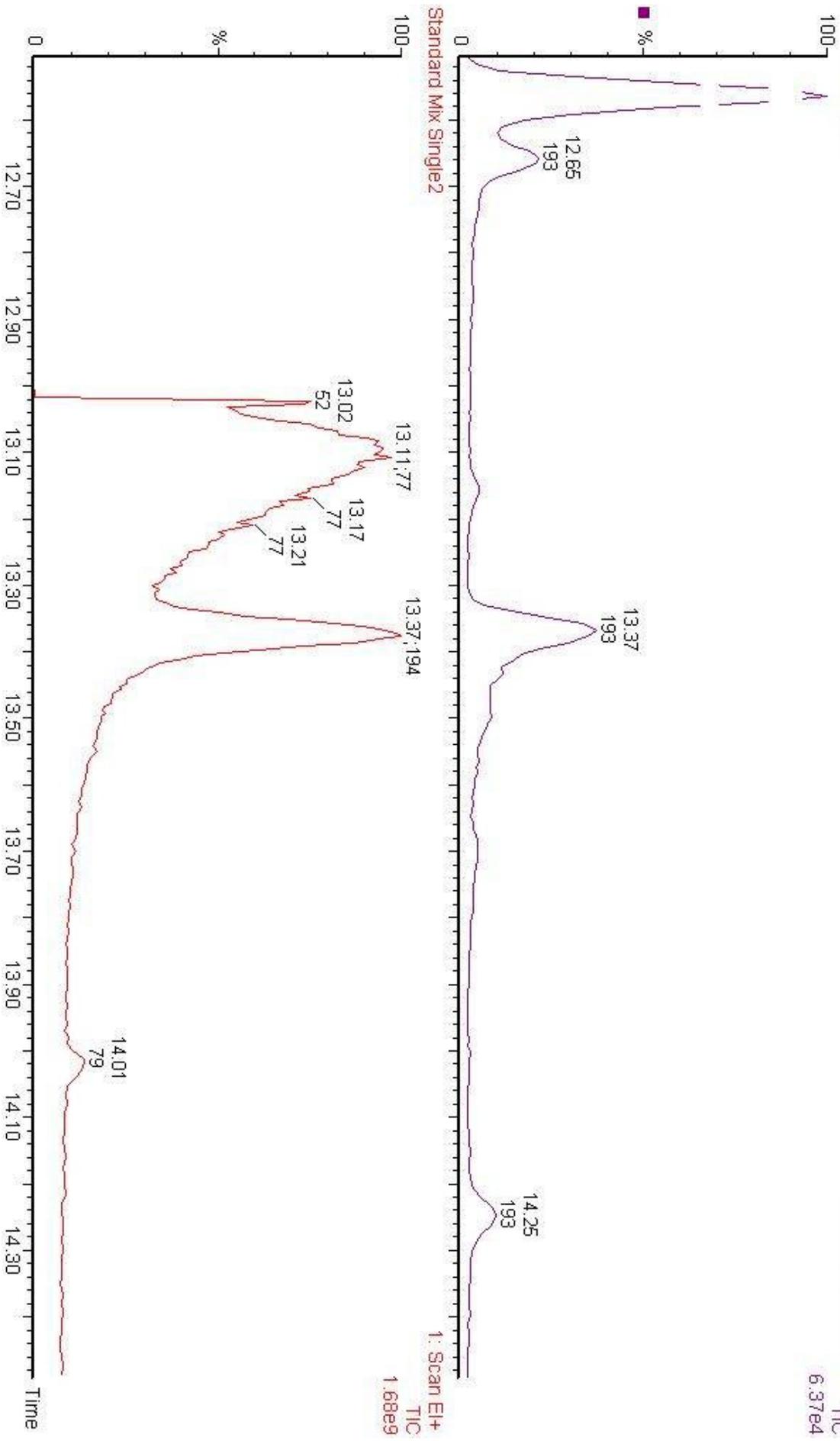


Abbildung 149 - Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillin in der Probe und im Standardgemisch in F5 von Schottland II

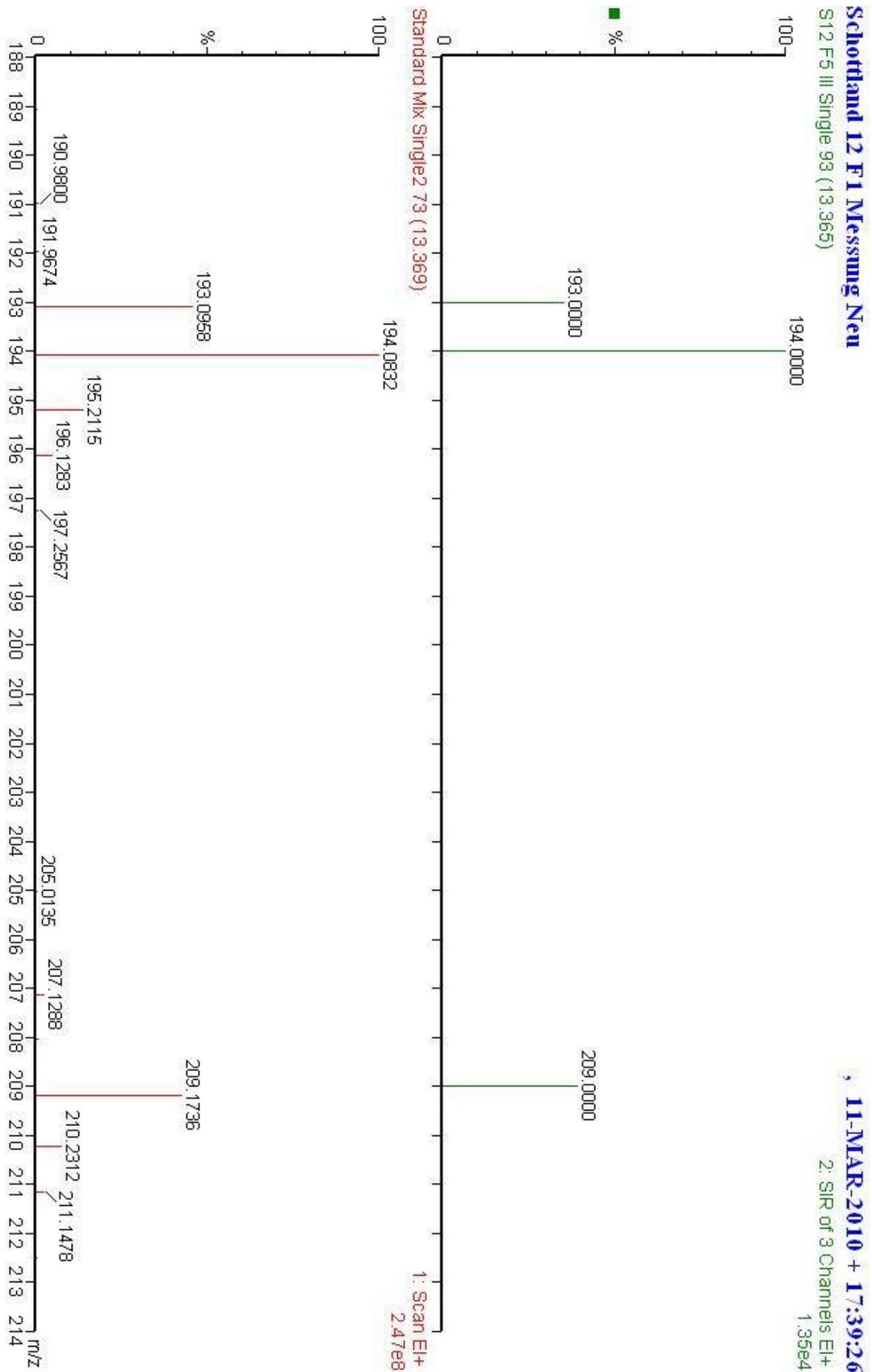


Abbildung 150 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillin in F5 von Schottland II

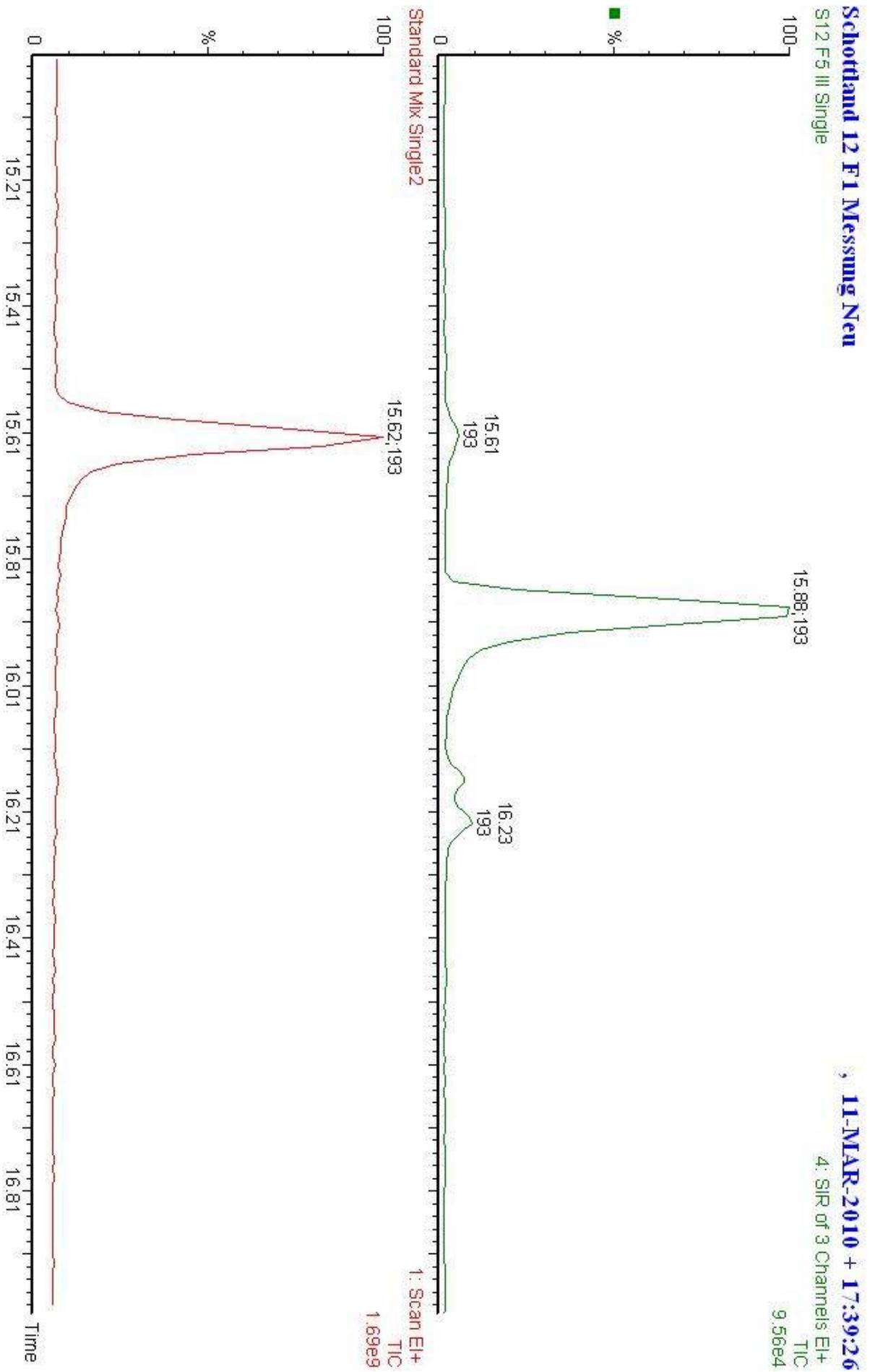


Abbildung 151 - Vergleich des MS Chromatogramms von Acetovanillon in der Probe und im Standardgemisch in F5 von Schottland II

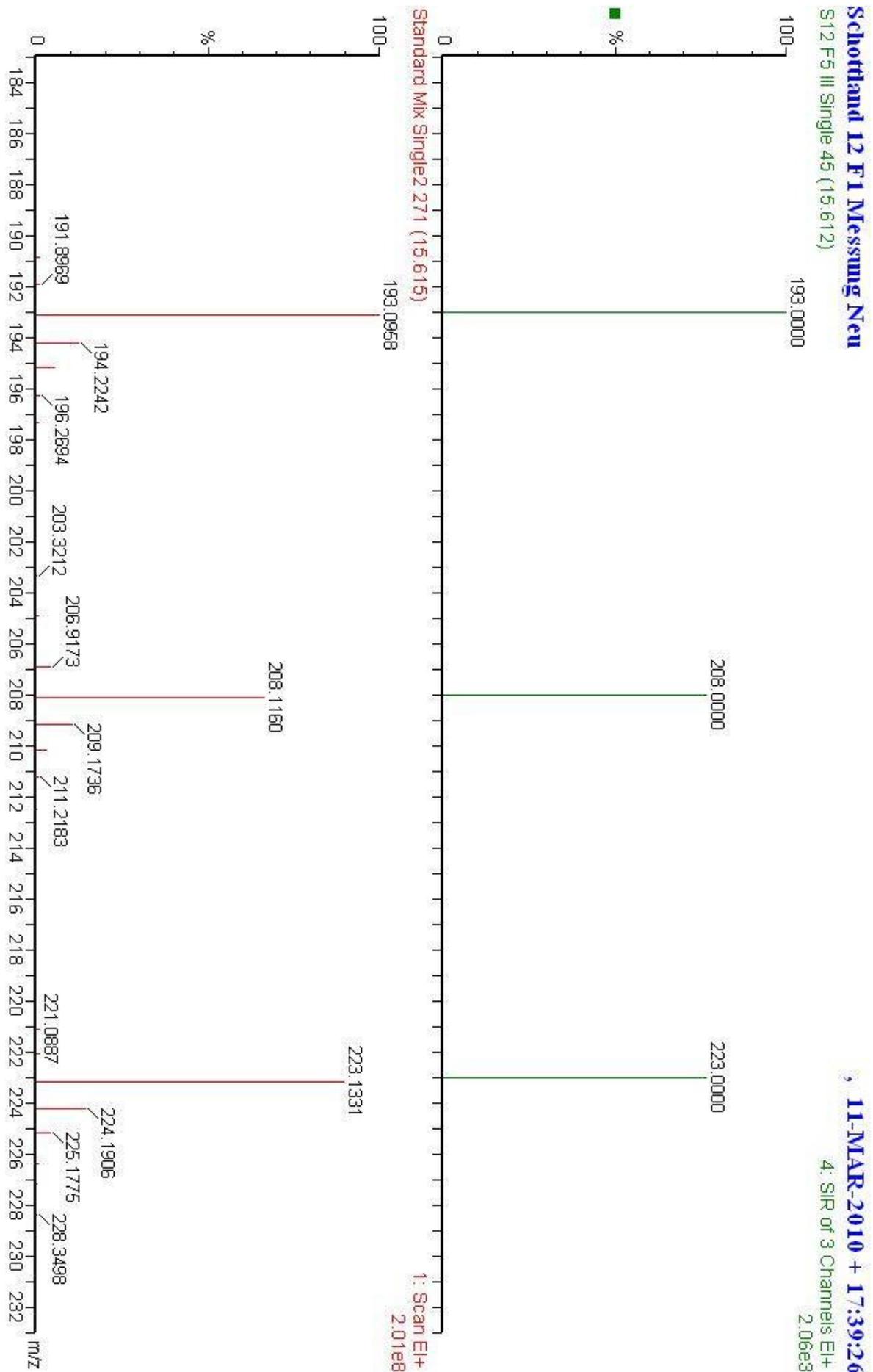


Abbildung 152 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetovanillon in F5 von Schottland II

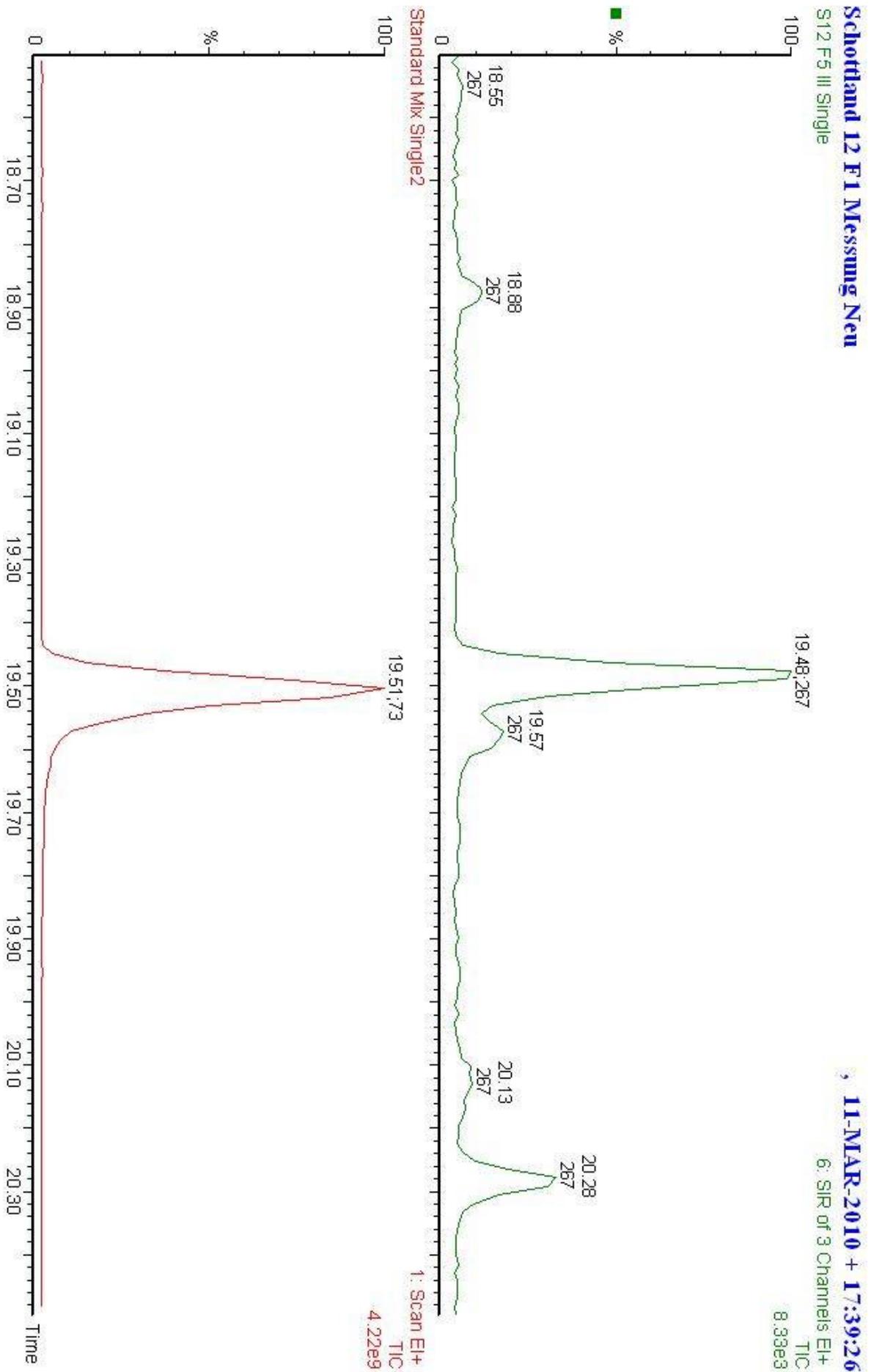


Abbildung 153 - Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillesäure in der Probe und im Standardgemisch in F5 von Schottland II

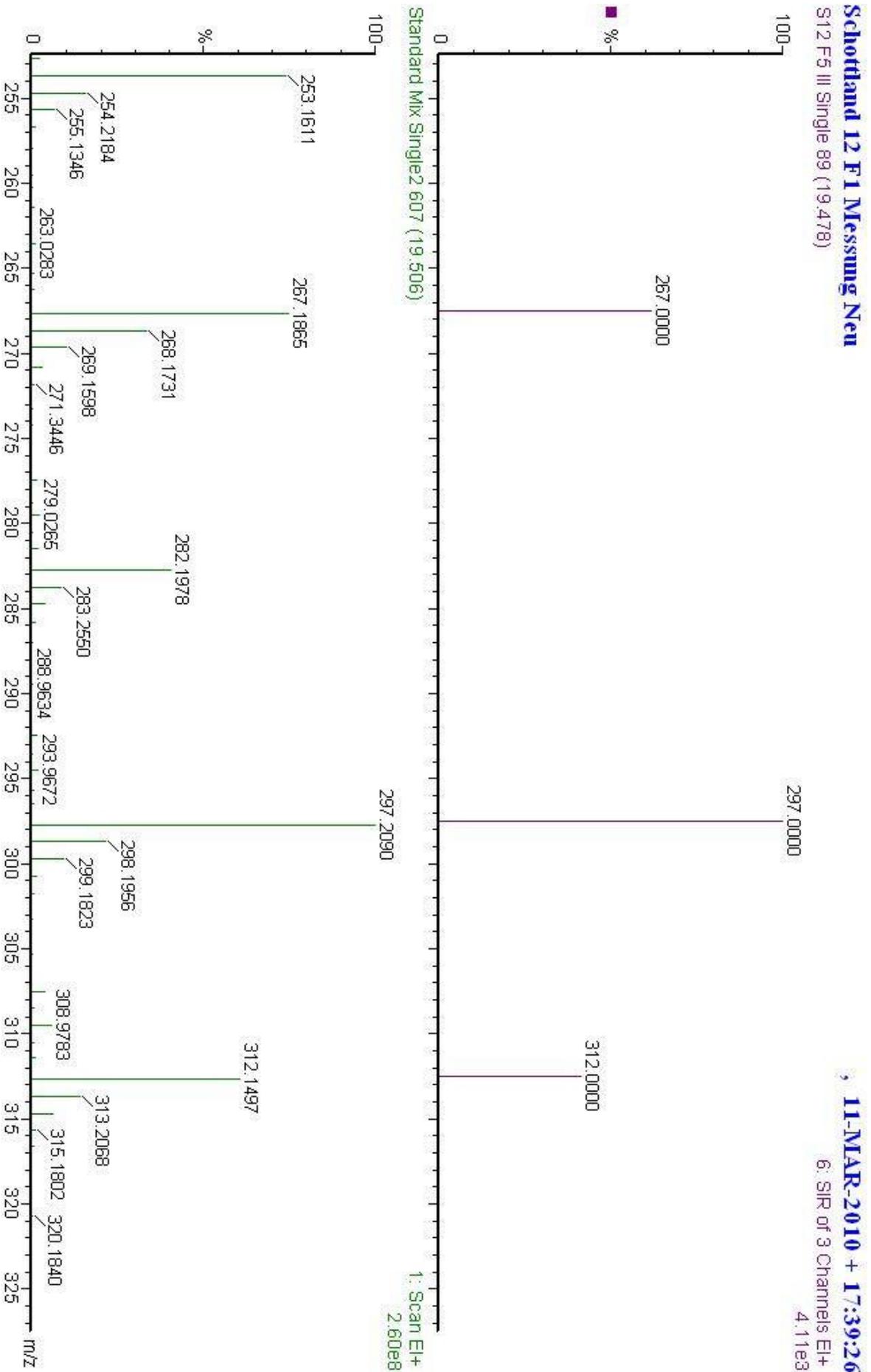


Abbildung 154 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillinsäure in F5 von Schottland II

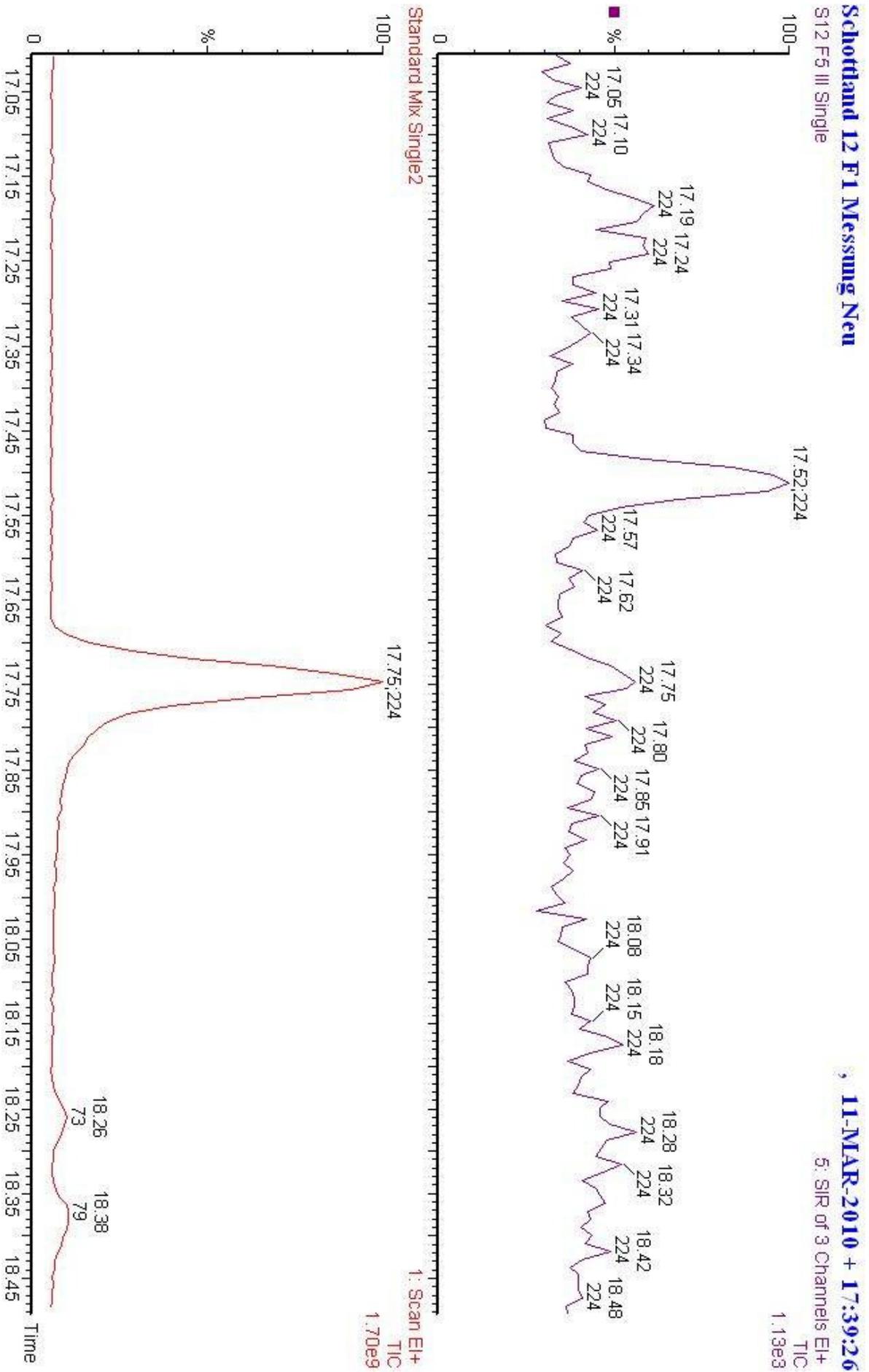


Abbildung 155 - Vergleich des MS Chromatogramms von Syringaldehyd in der Probe und im Standardgemisch in F5 von Schottland II

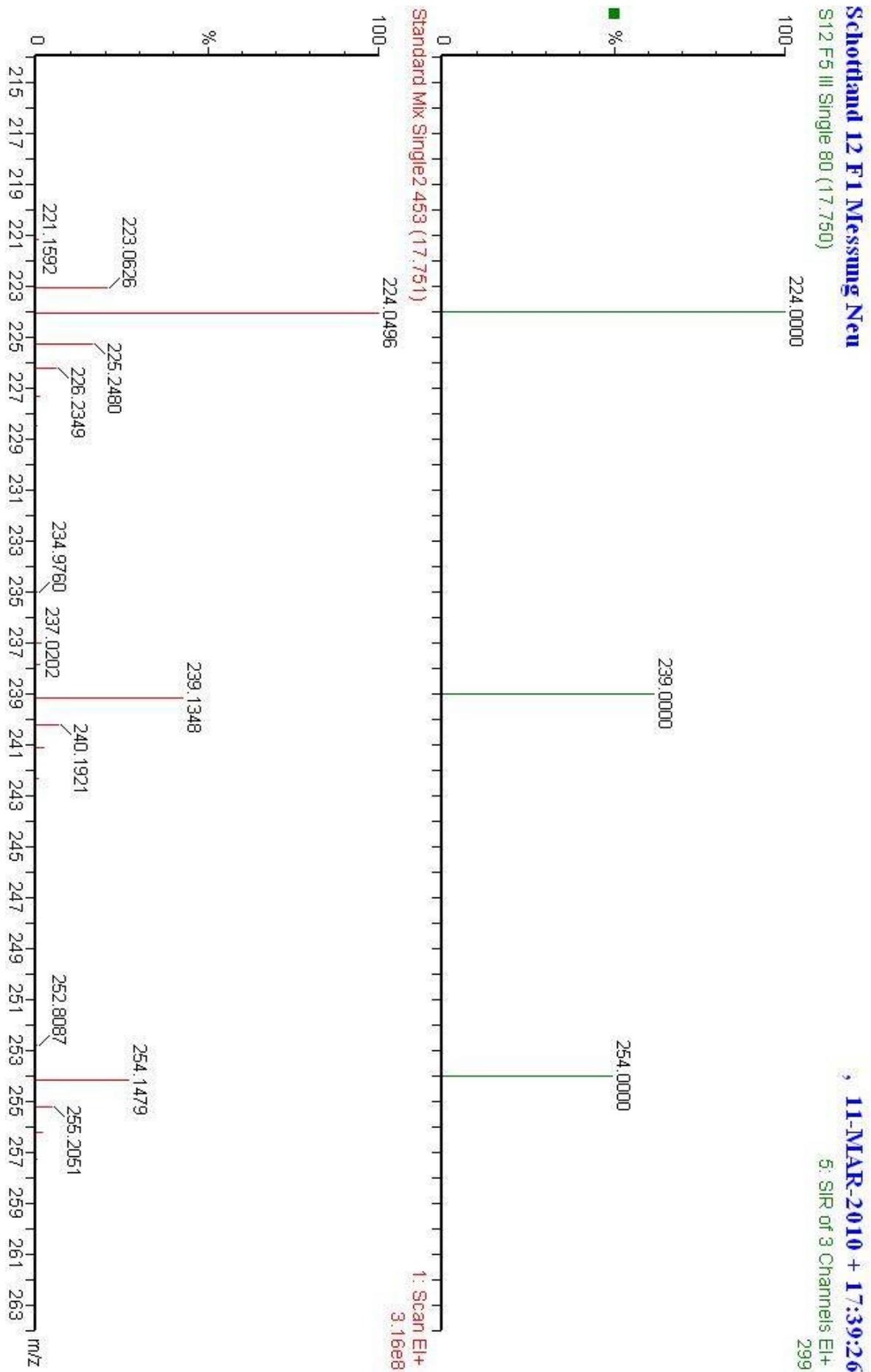


Abbildung 156 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringaldehyd in F5 von Schottland II

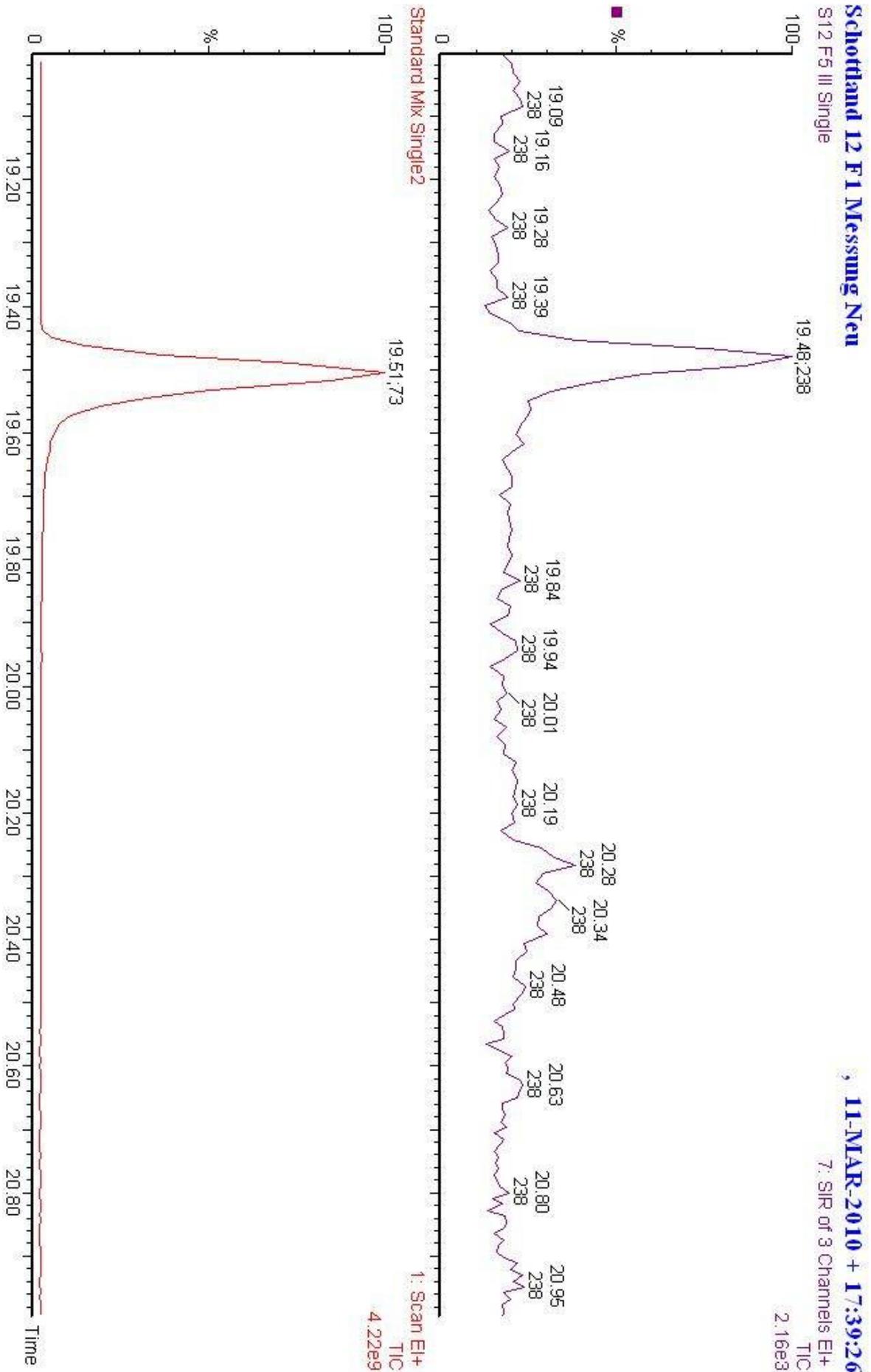


Abbildung 157 - Vergleich des MS Chromatogramms von Acetosyringon in der Probe und im Standardgemisch in F5 von Schottland II

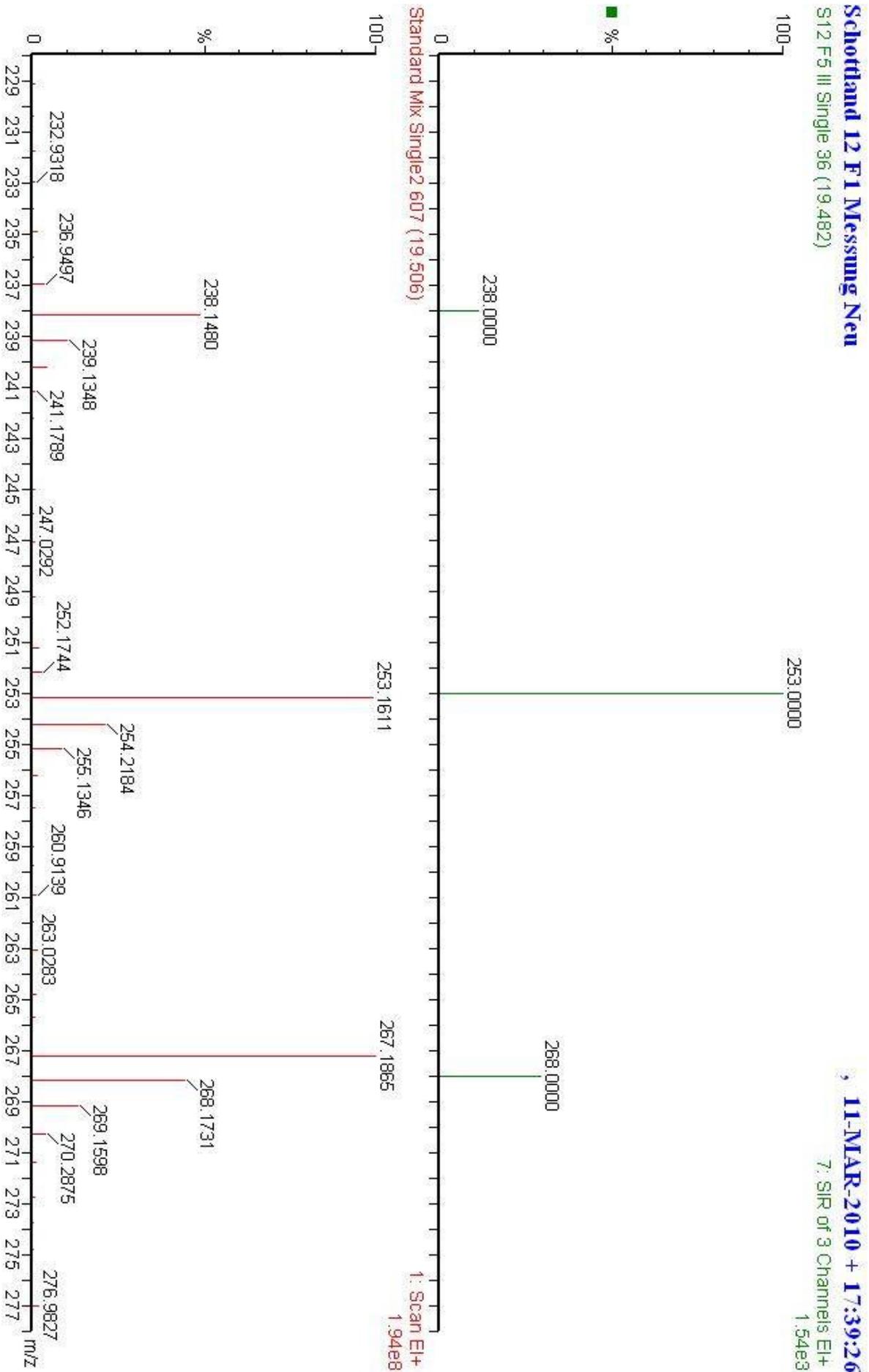


Abbildung 158 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetosyringon in F5 von Schottland II

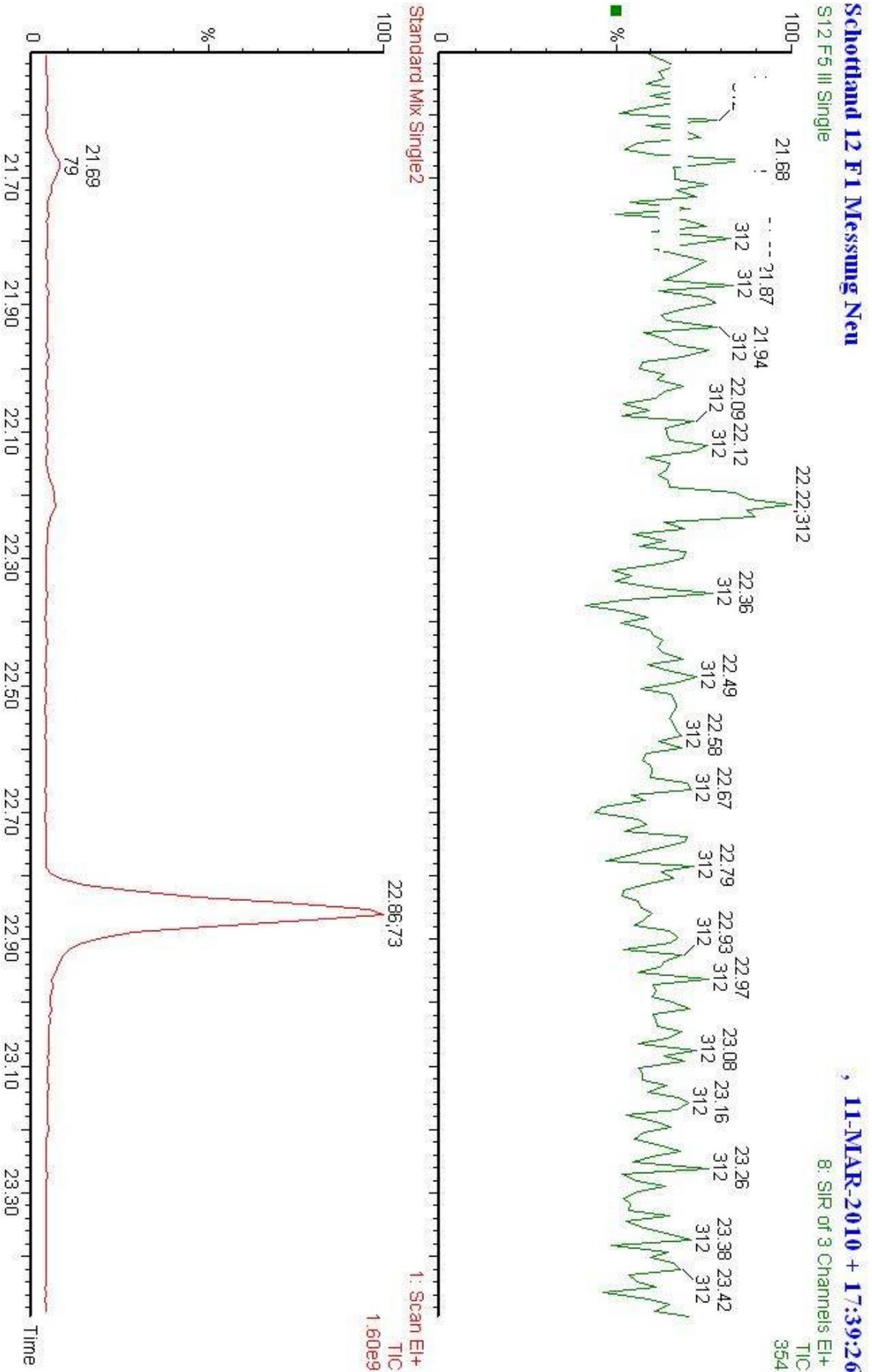


Abbildung 159 - Vergleich des MS Chromatogramms von Syringasäure in der Probe und im Standardgemisch in F5 von Schottland II

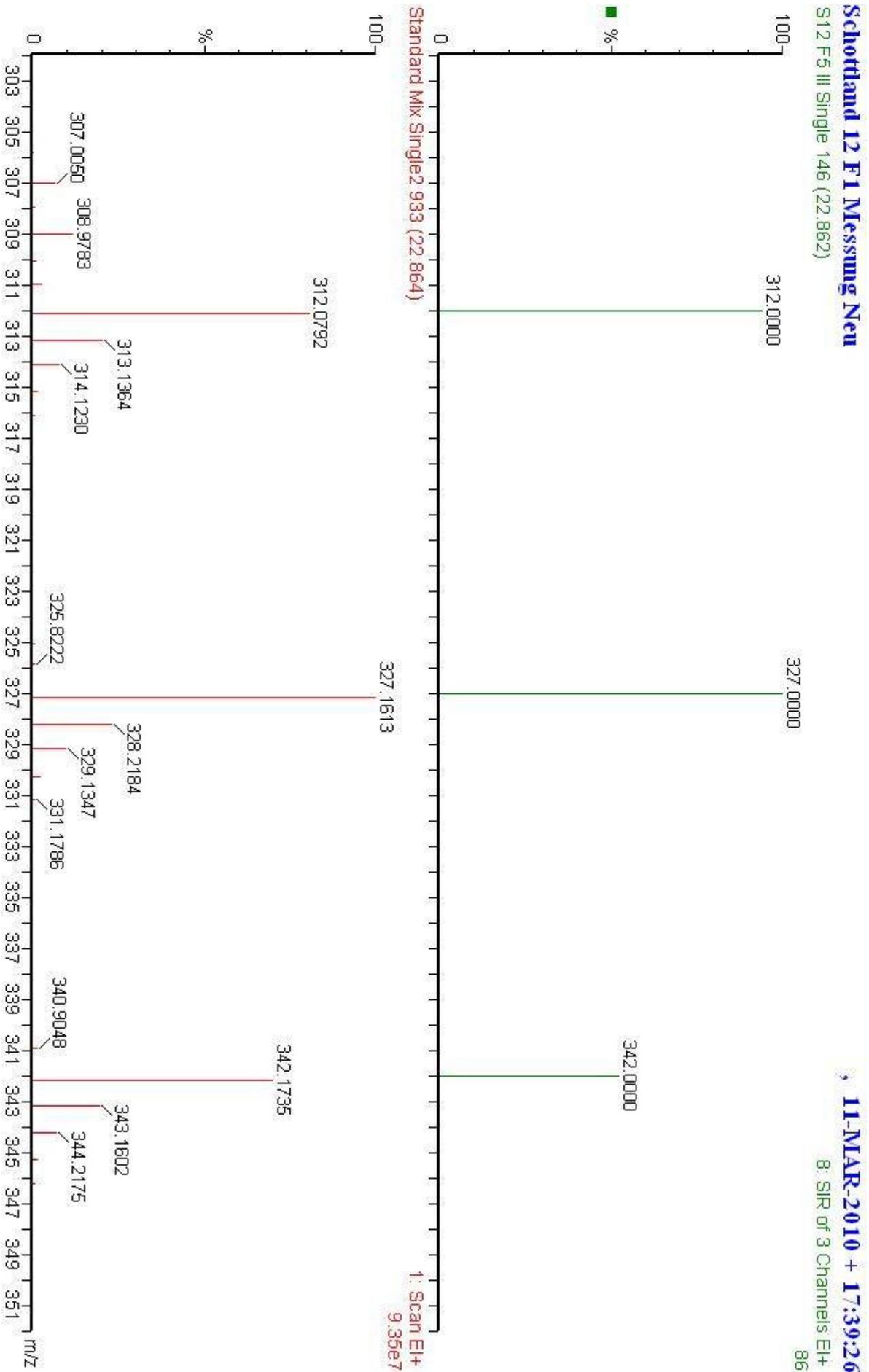


Abbildung 160 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringasäure in F5 von Schottland II

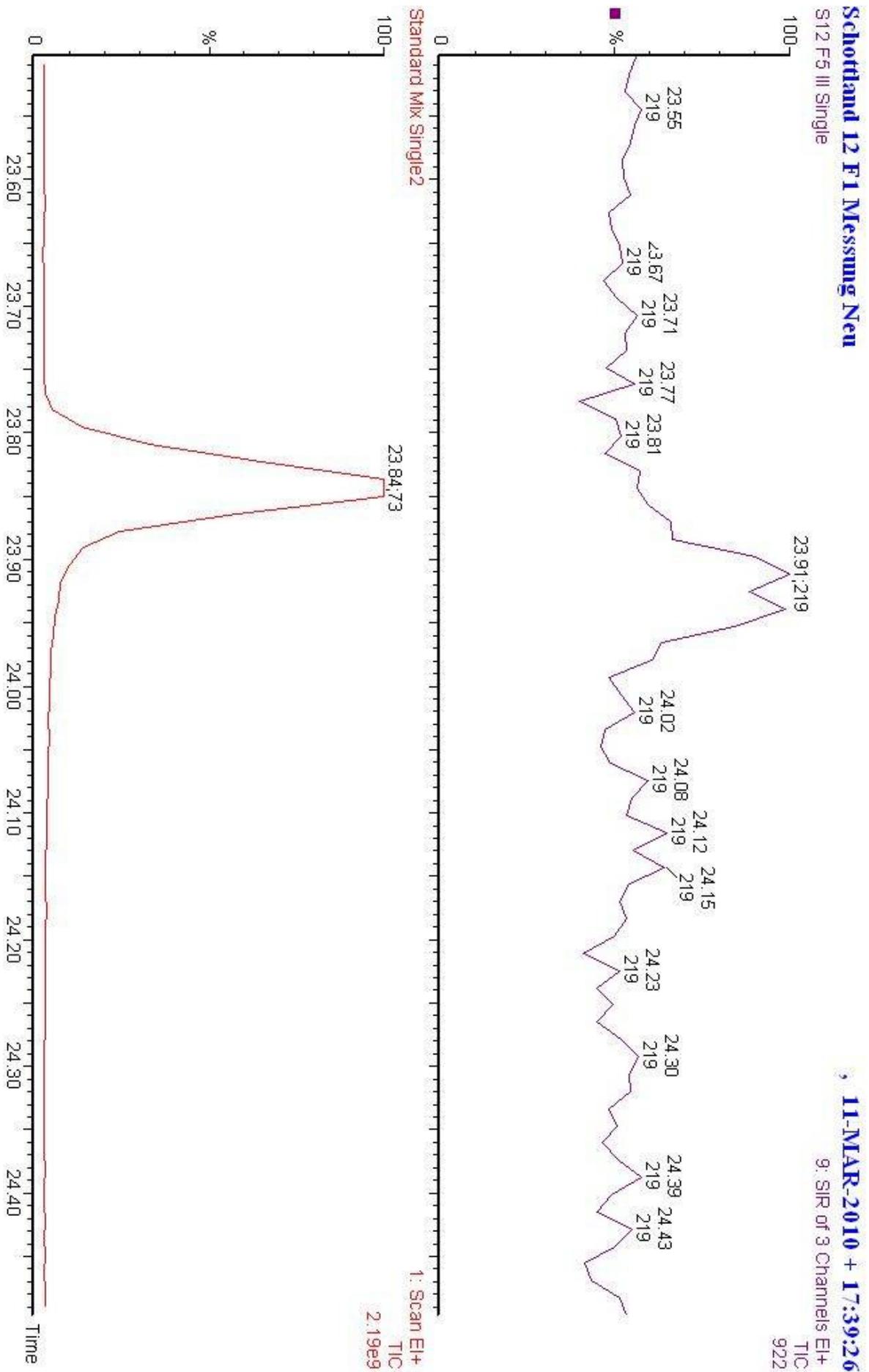


Abbildung 161 - Vergleich des MS Chromatogramms von p-Coumarinsäure in der Probe und im Standardgemisch in F5 von Schottland II

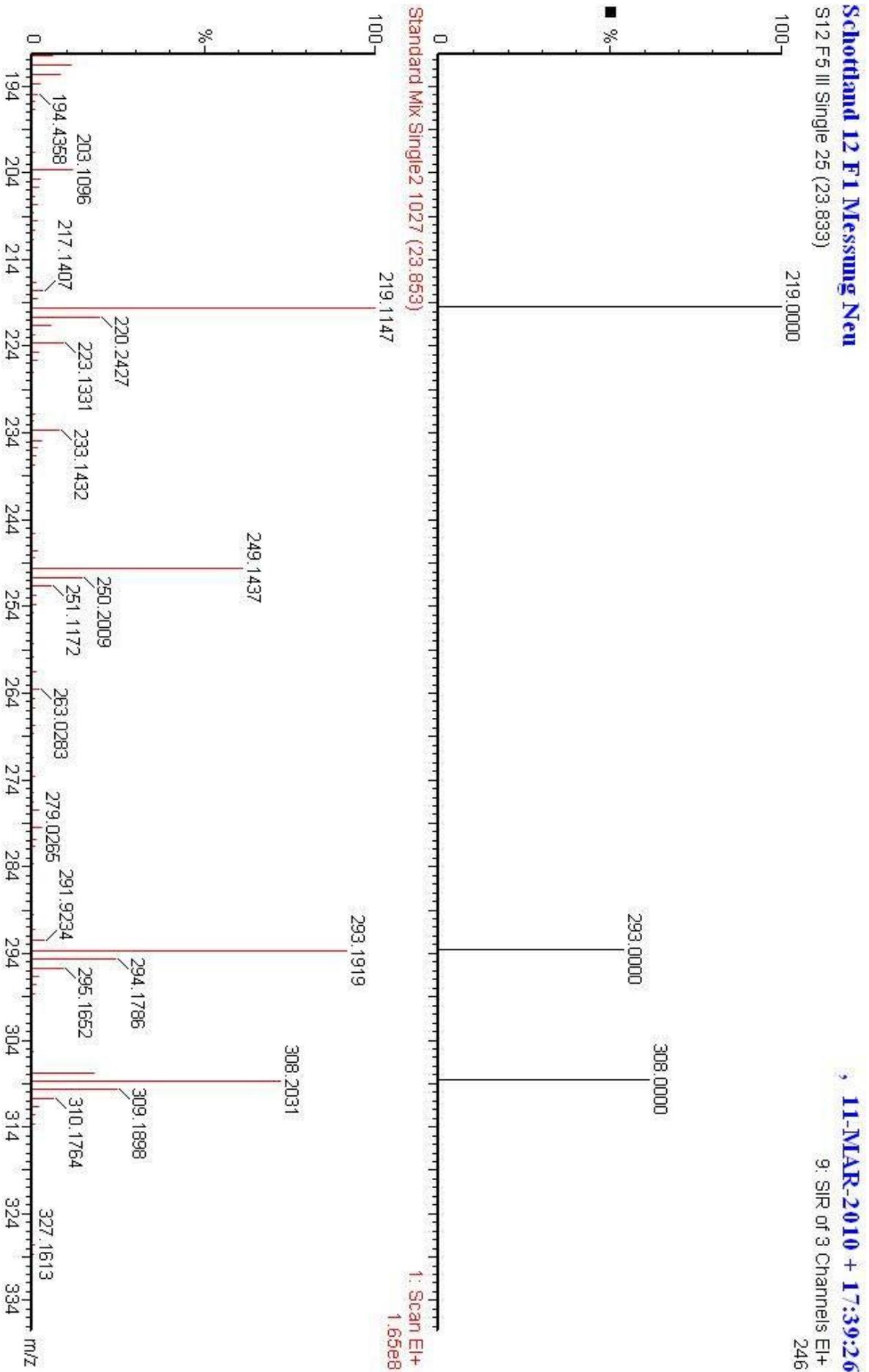


Abbildung 162 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von p-Coumarinsäure in F5 von Schottland II

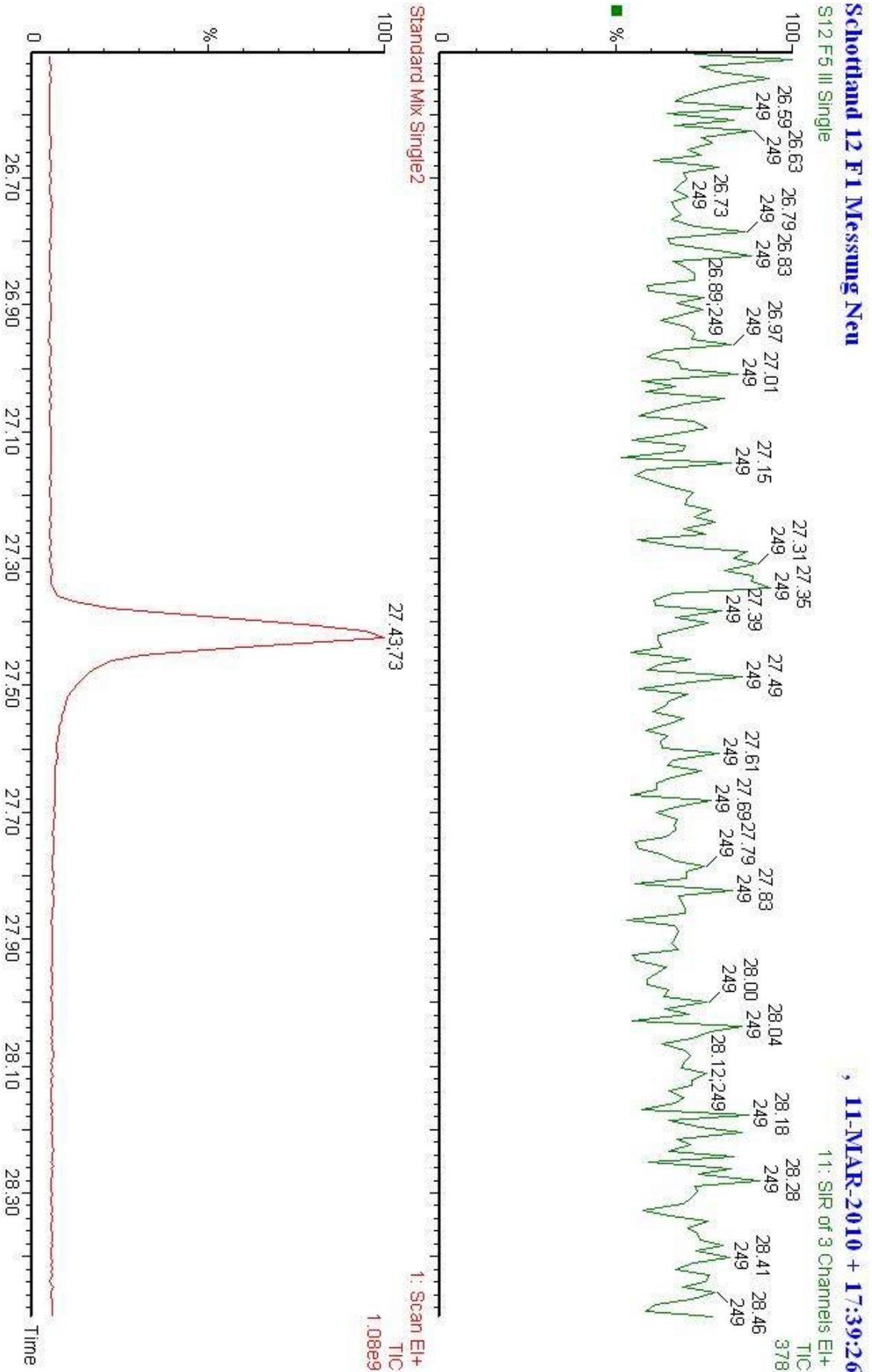


Abbildung 163 - Vergleich des MS Chromatogramms von Ferulasäure in der Probe und im Standardgemisch in F5 von Schottland II

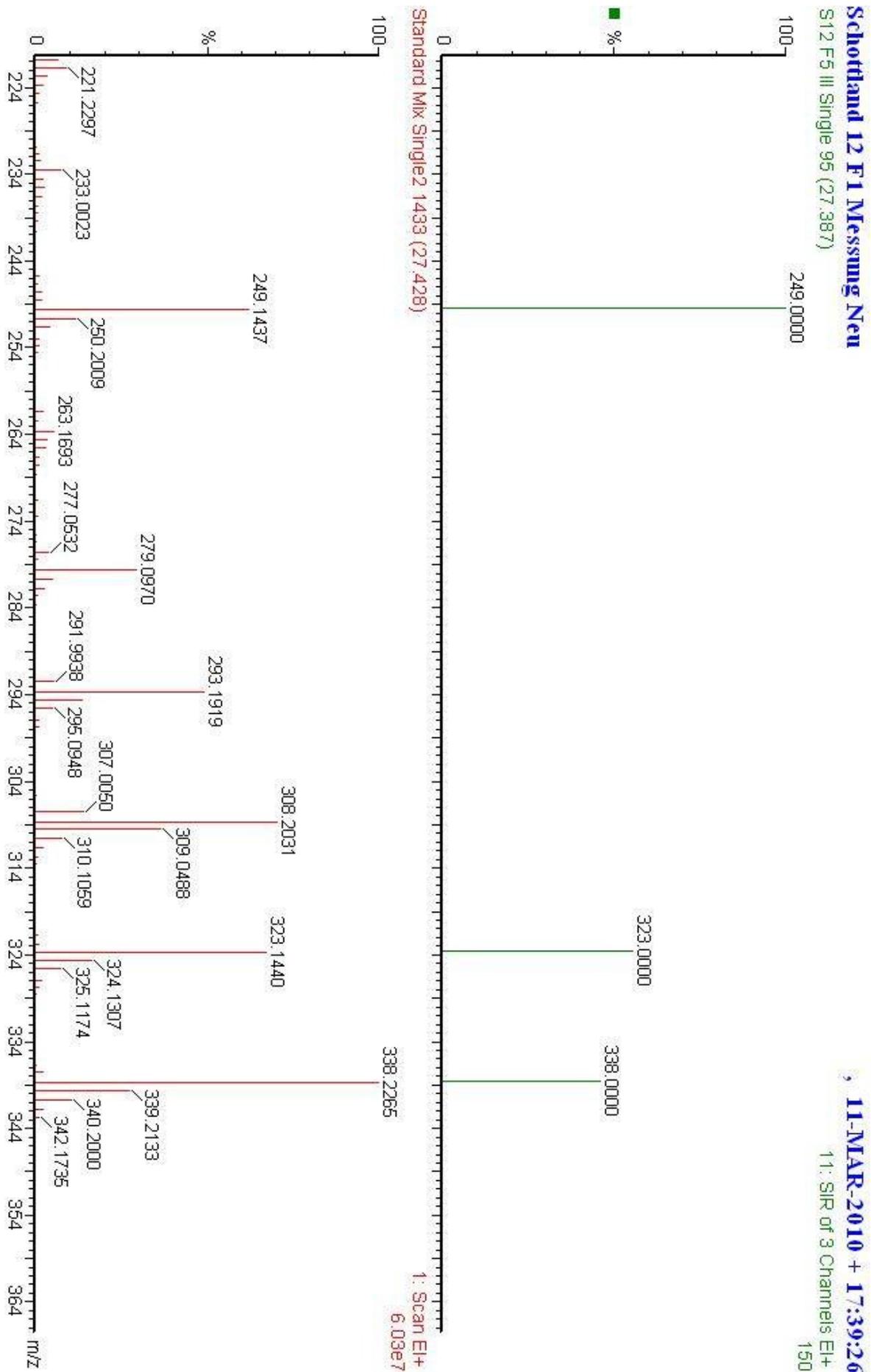


Abbildung 164 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ferulasäure in F5 von Schottland II

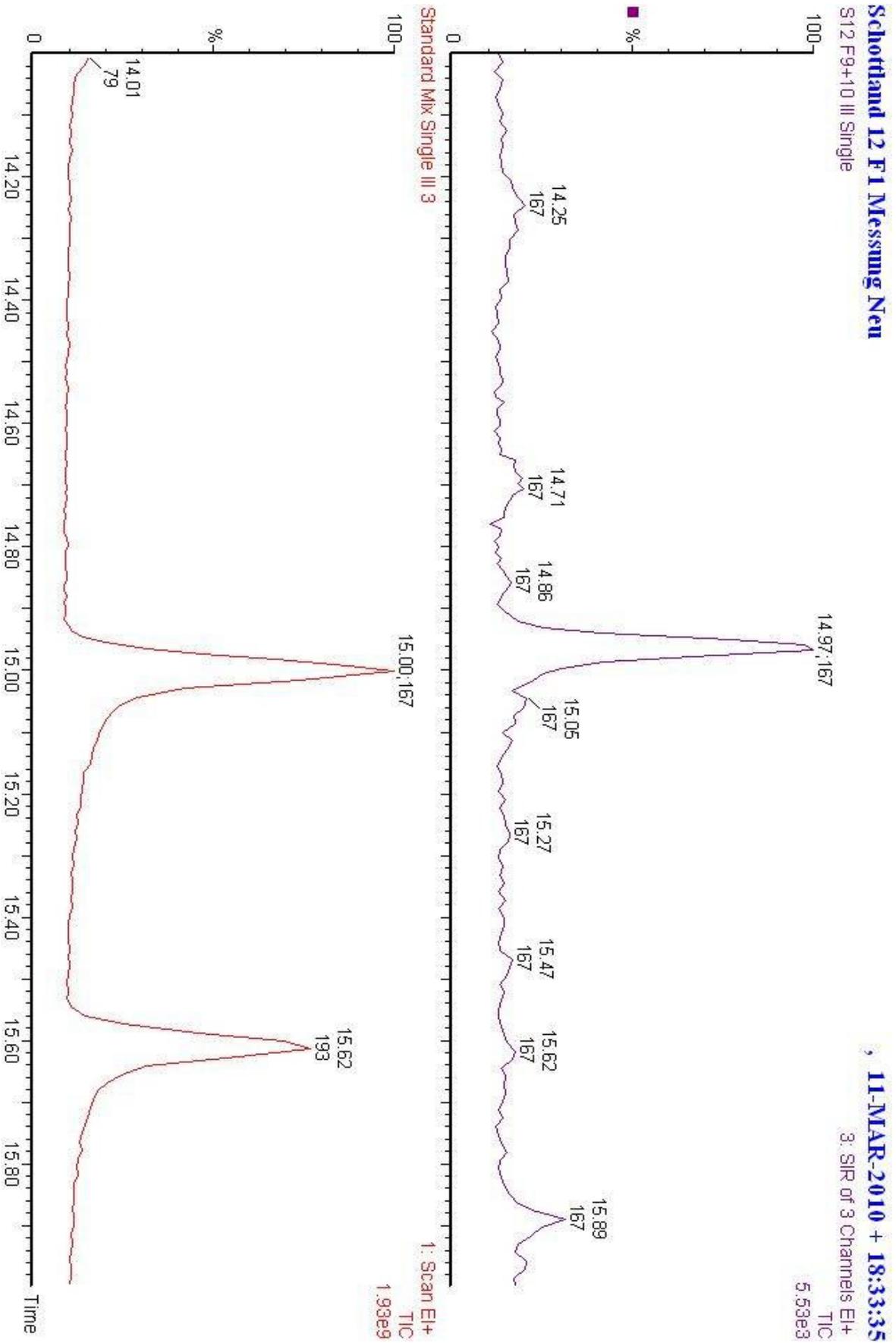


Abbildung 165 - Vergleich des MS Chromatogramms von Ethylvanillin in der Probe und im Standardgemisch in F10 von Schottland II

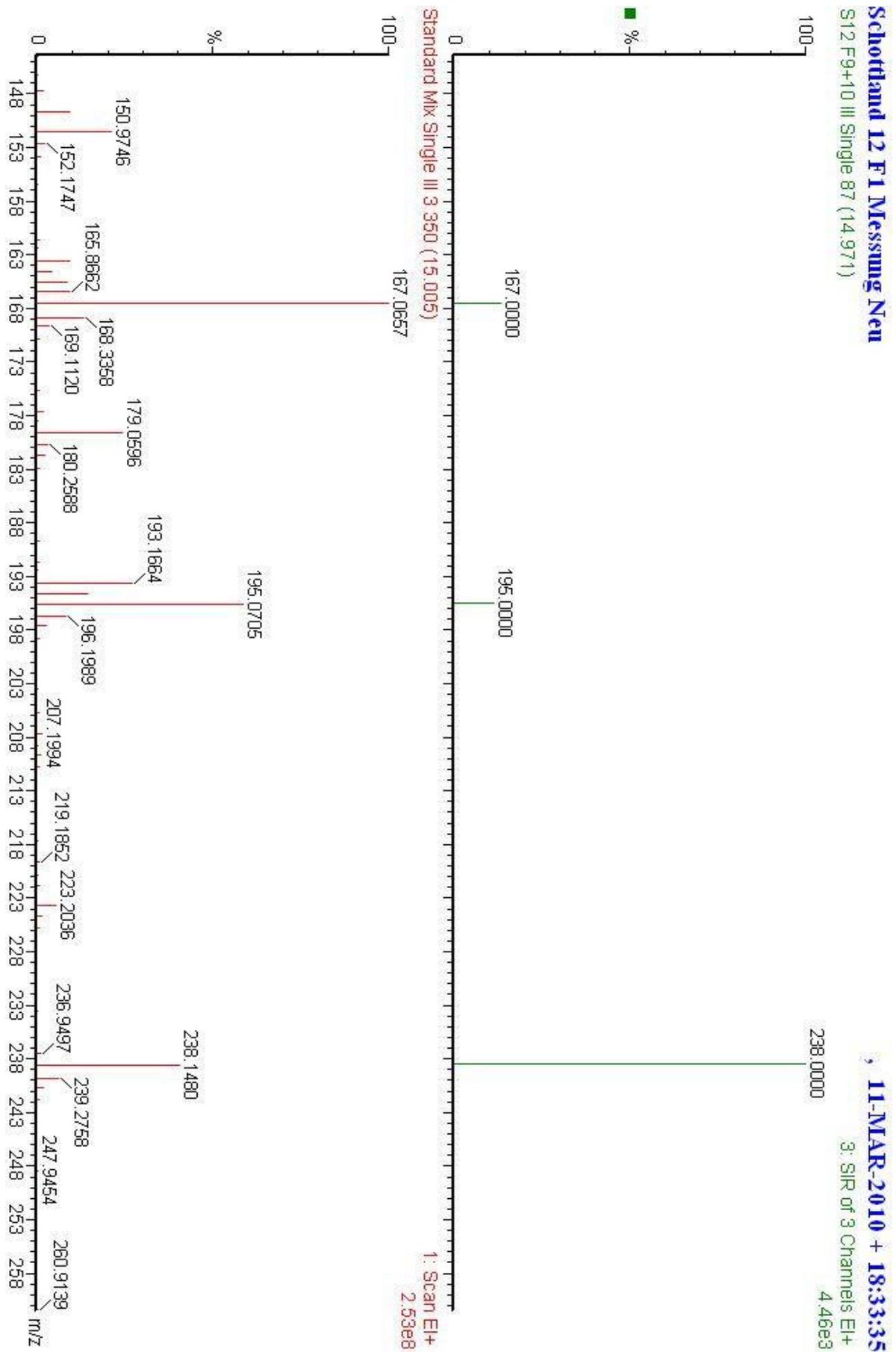


Abbildung 166 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ethylvanillin in F10 von Schottland II

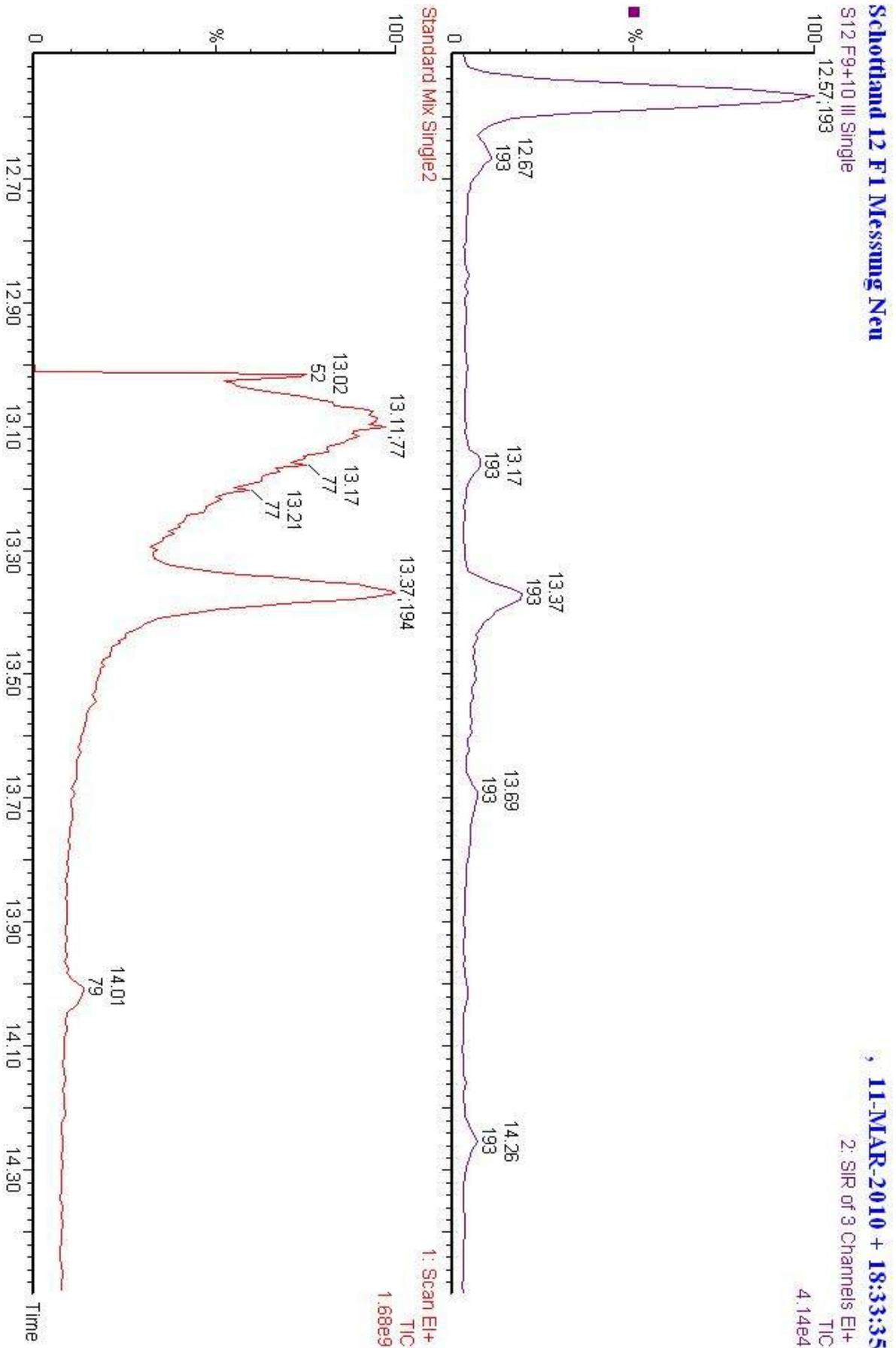


Abbildung 167 - Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillin in der Probe und im Standardgemisch in F10 von Schottland II

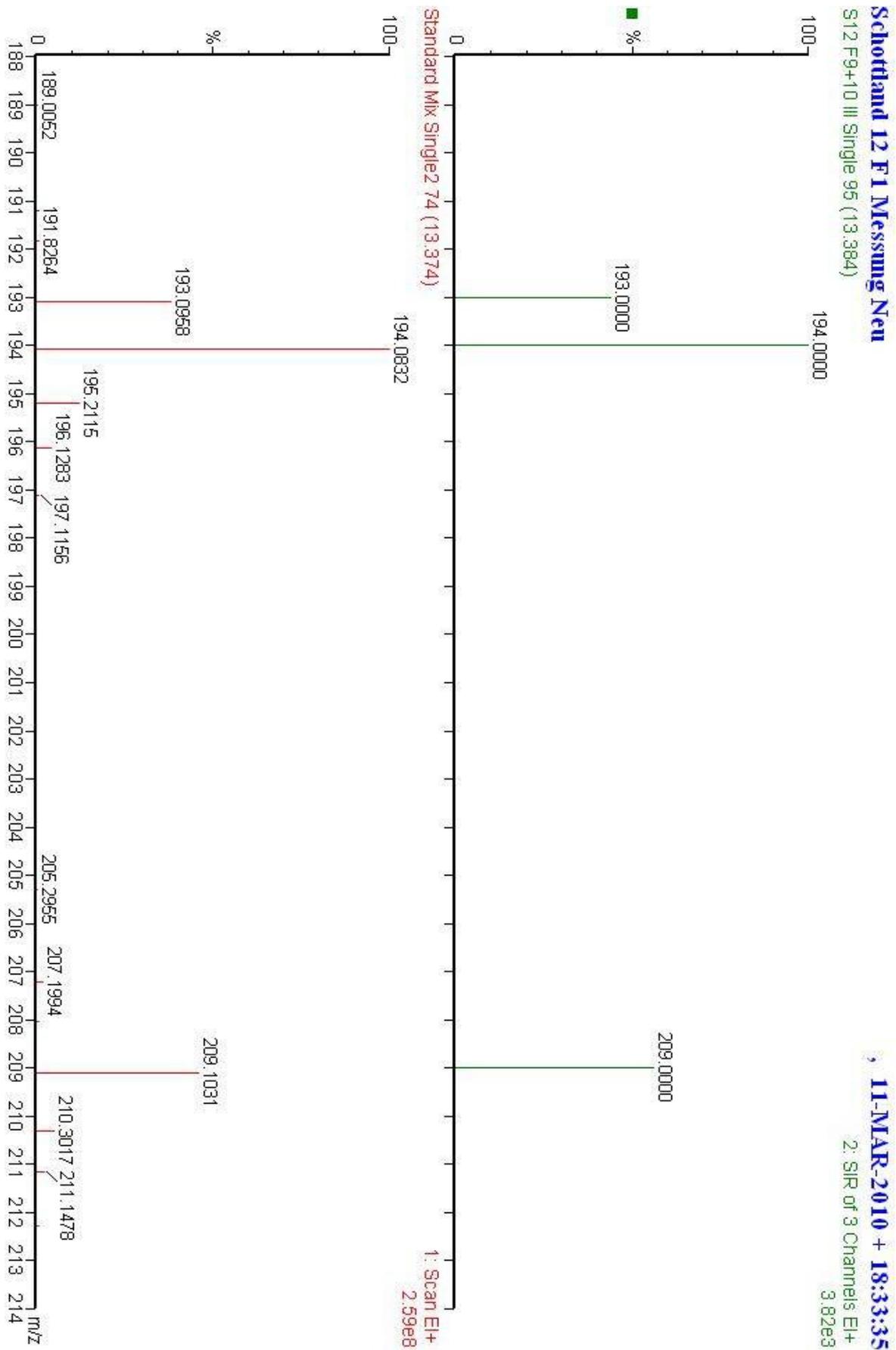


Abbildung 168 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillin in F10 von Schottland II

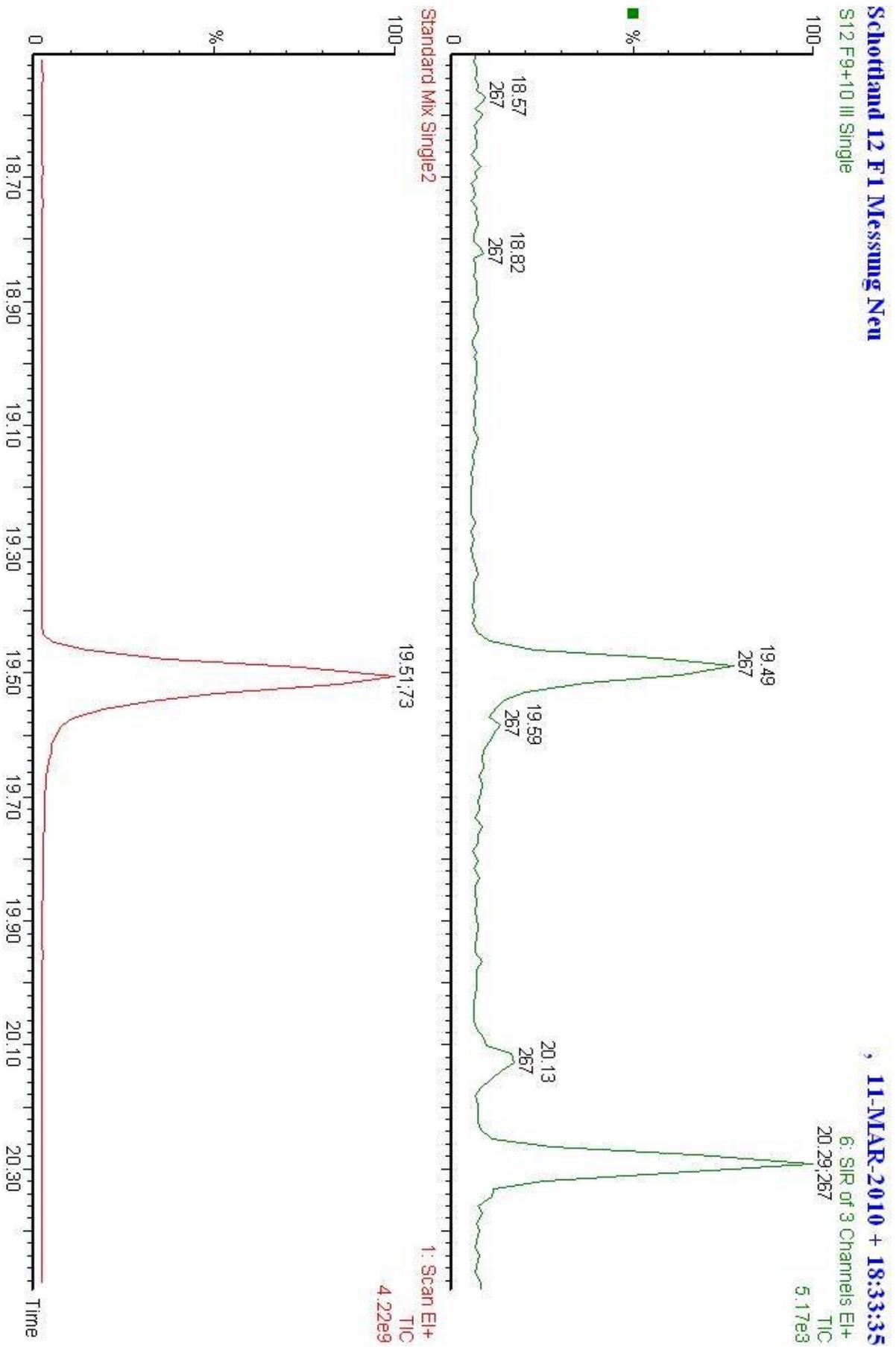


Abbildung 169 - Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillesäure in der Probe und im Standardgemisch in F10 von Schottland II

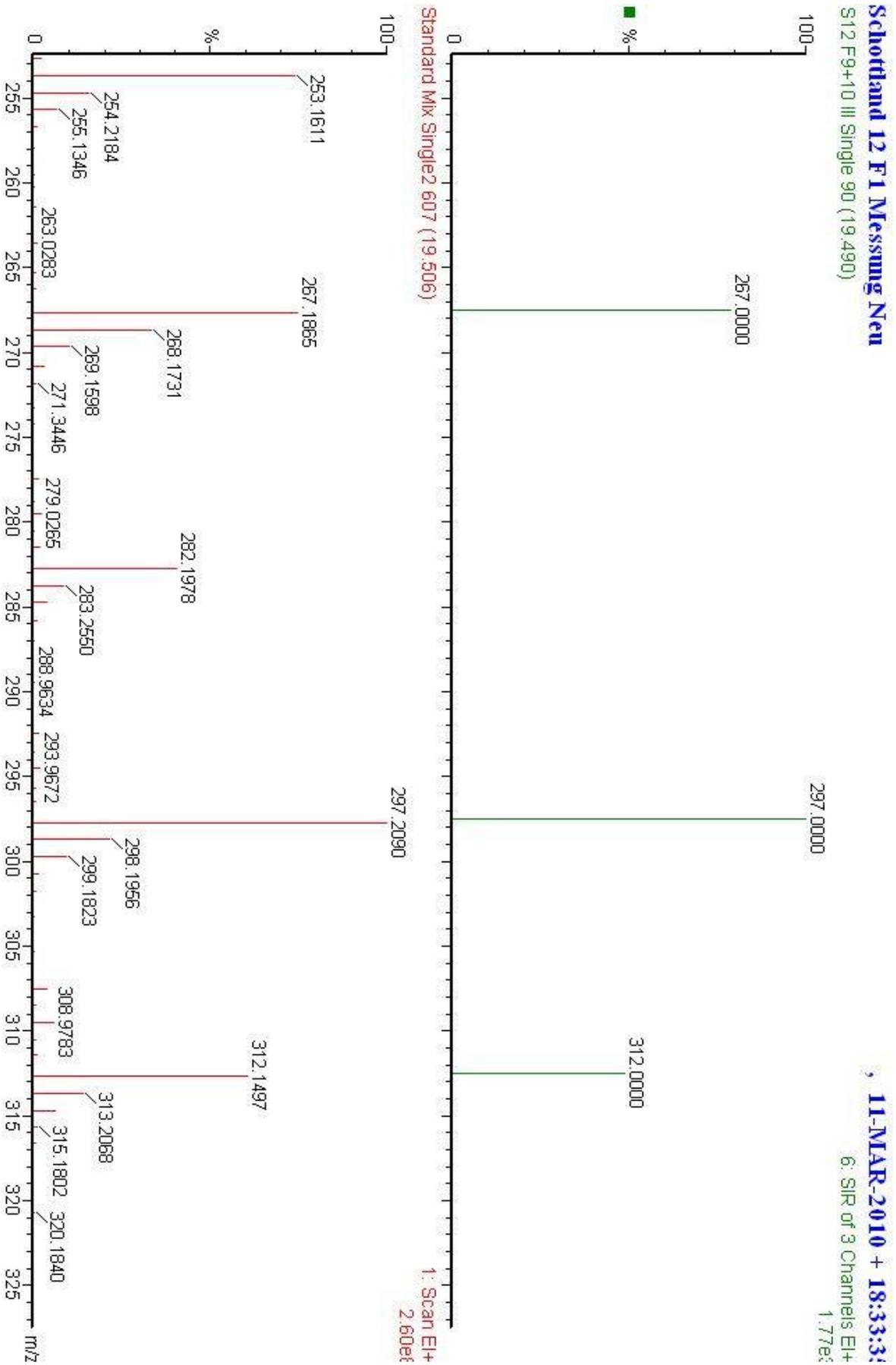


Abbildung 170 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillessäure in F10 von Schottland II

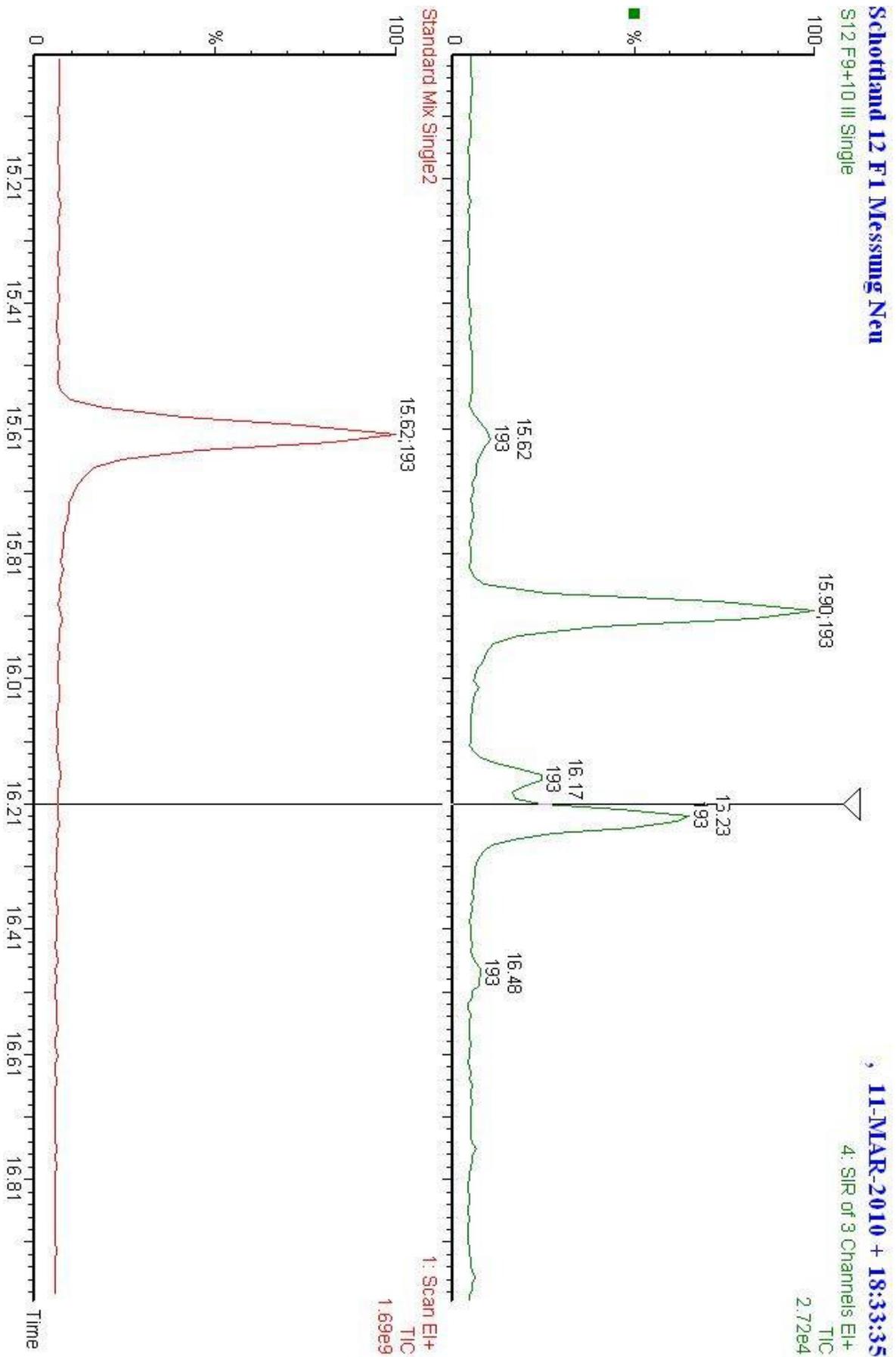


Abbildung 171 - Vergleich des MS Chromatogramms von Acetovanillon in der Probe und im Standardgemisch in F10 von Schottland II

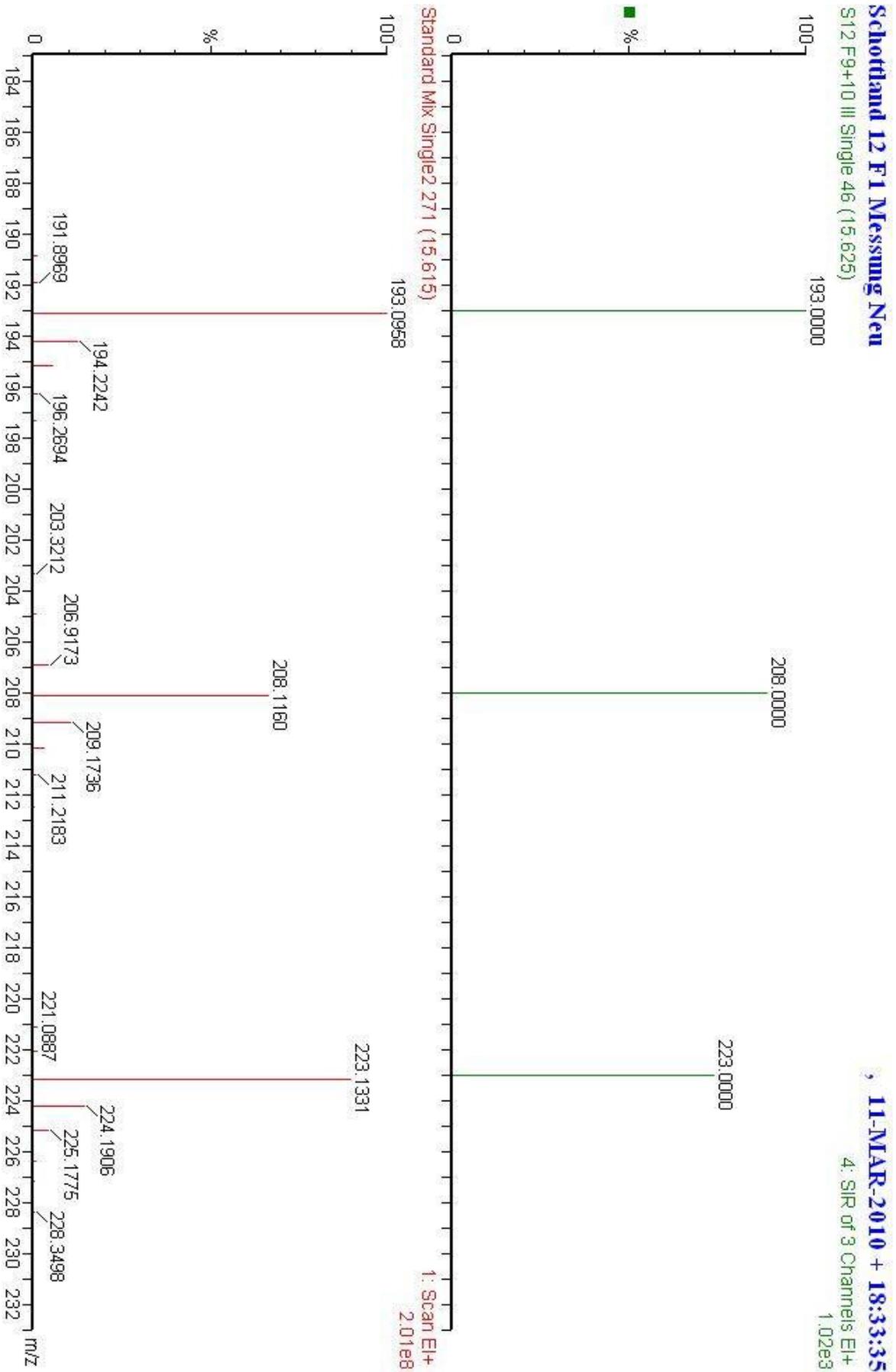


Abbildung 172 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetovanillon in F10 von Schottland II

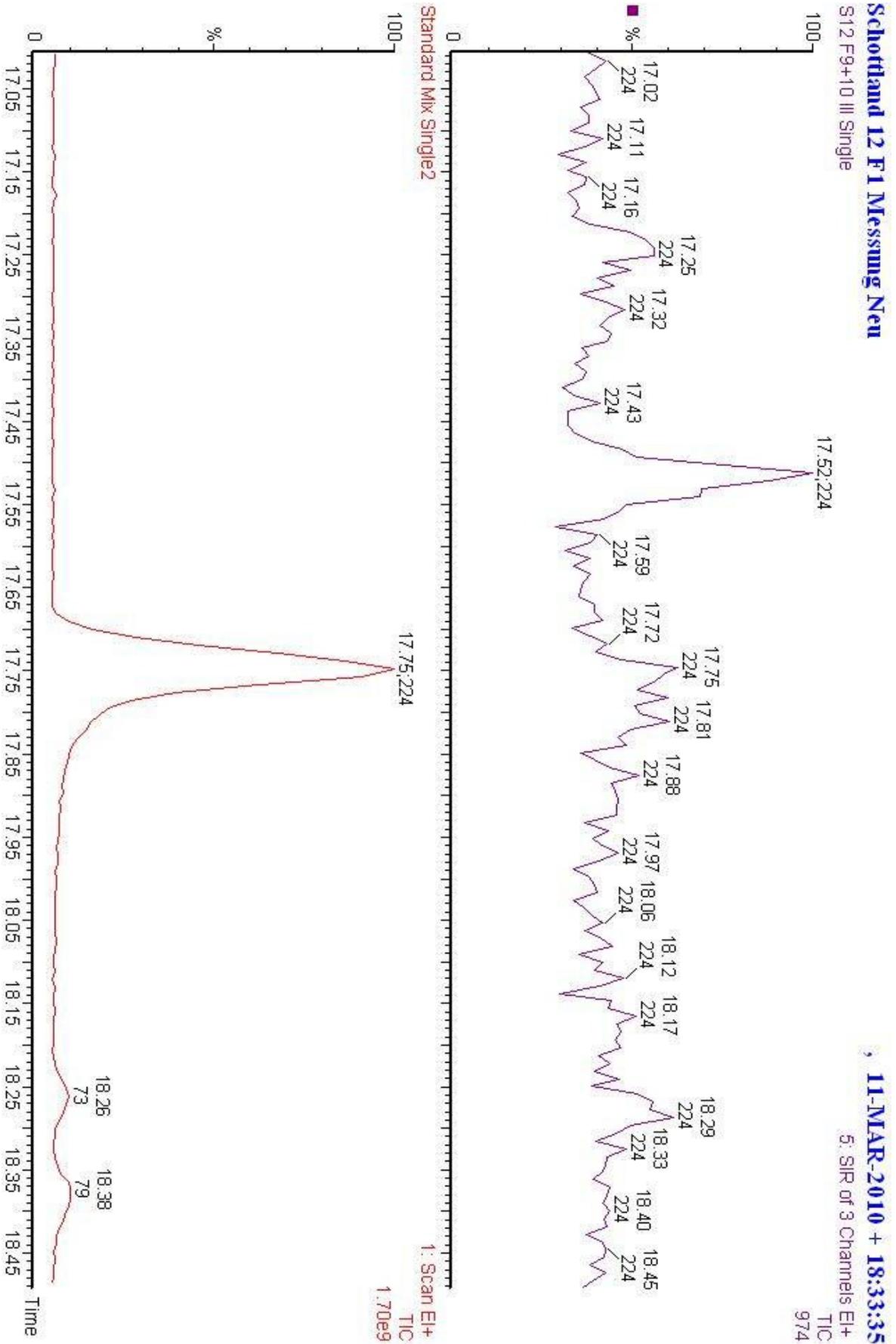


Abbildung 173 - Vergleich des MS Chromatogramms von Syringaldehyd in der Probe und im Standardgemisch in F10 von Schottland II

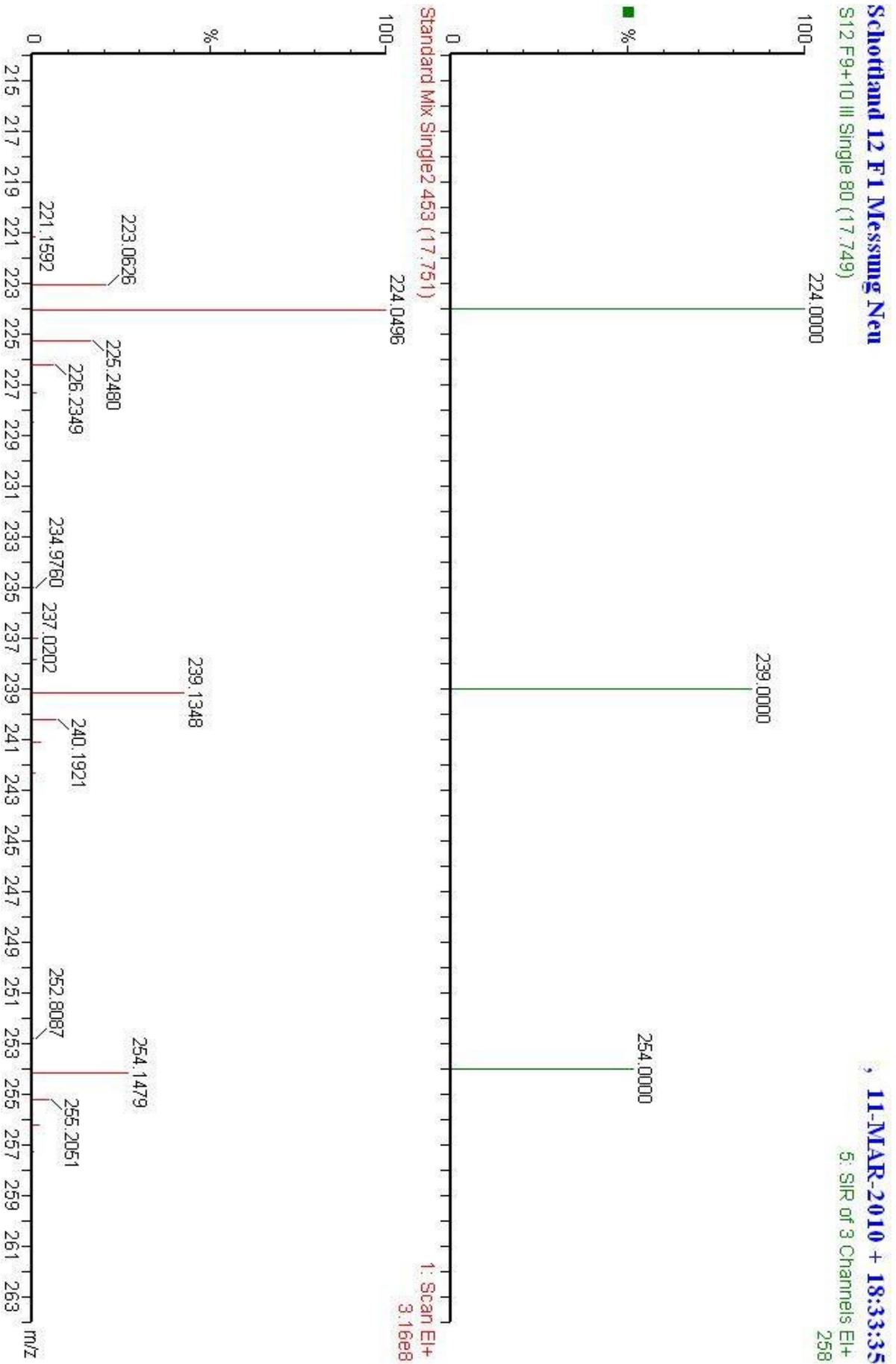


Abbildung 174 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringaaldehyd in F10 von Schottland II

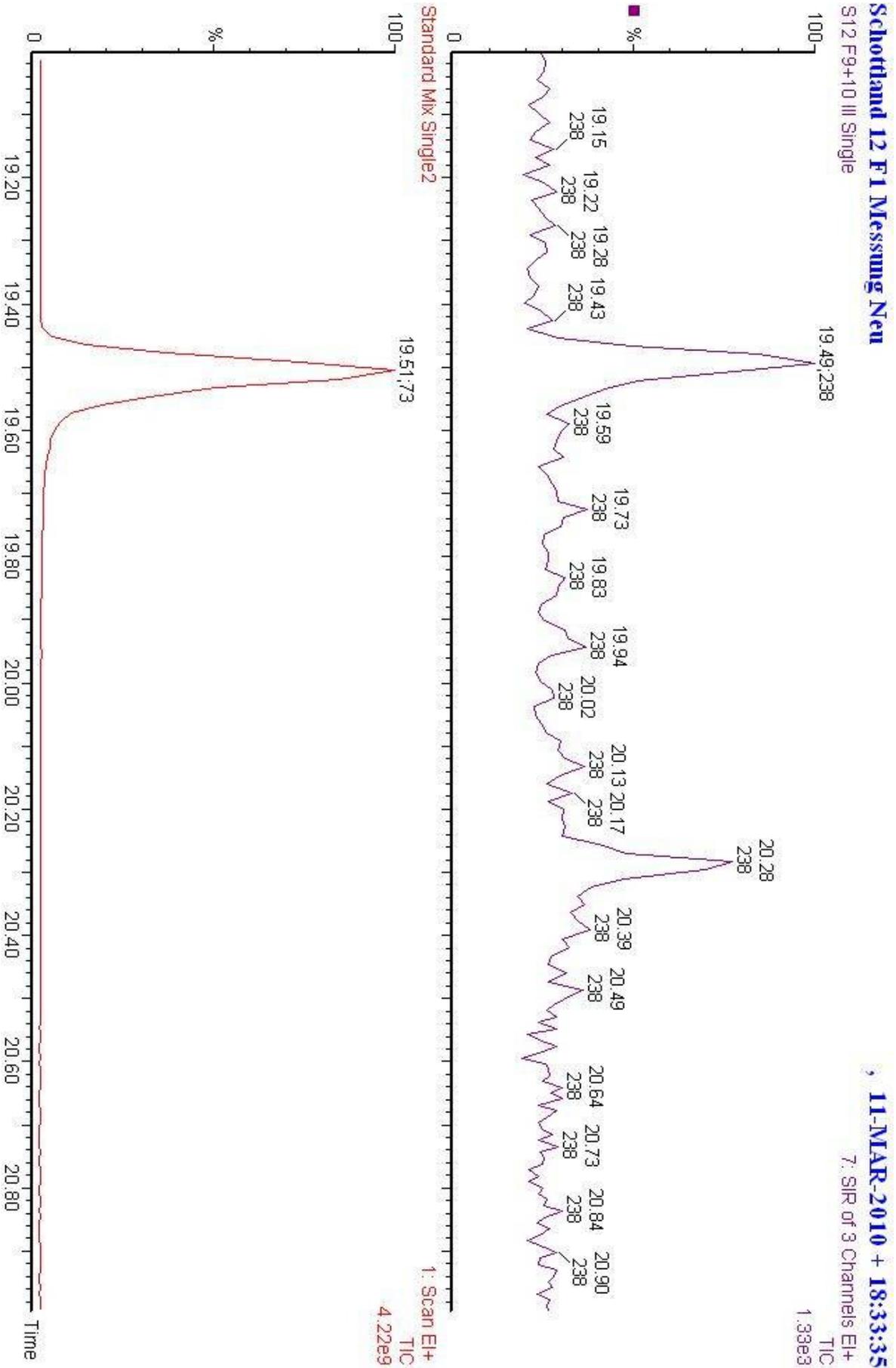


Abbildung 175 - Vergleich des MS Chromatogramms von Acetosyringon in der Probe und im Standardgemisch in F10 von Schottland II

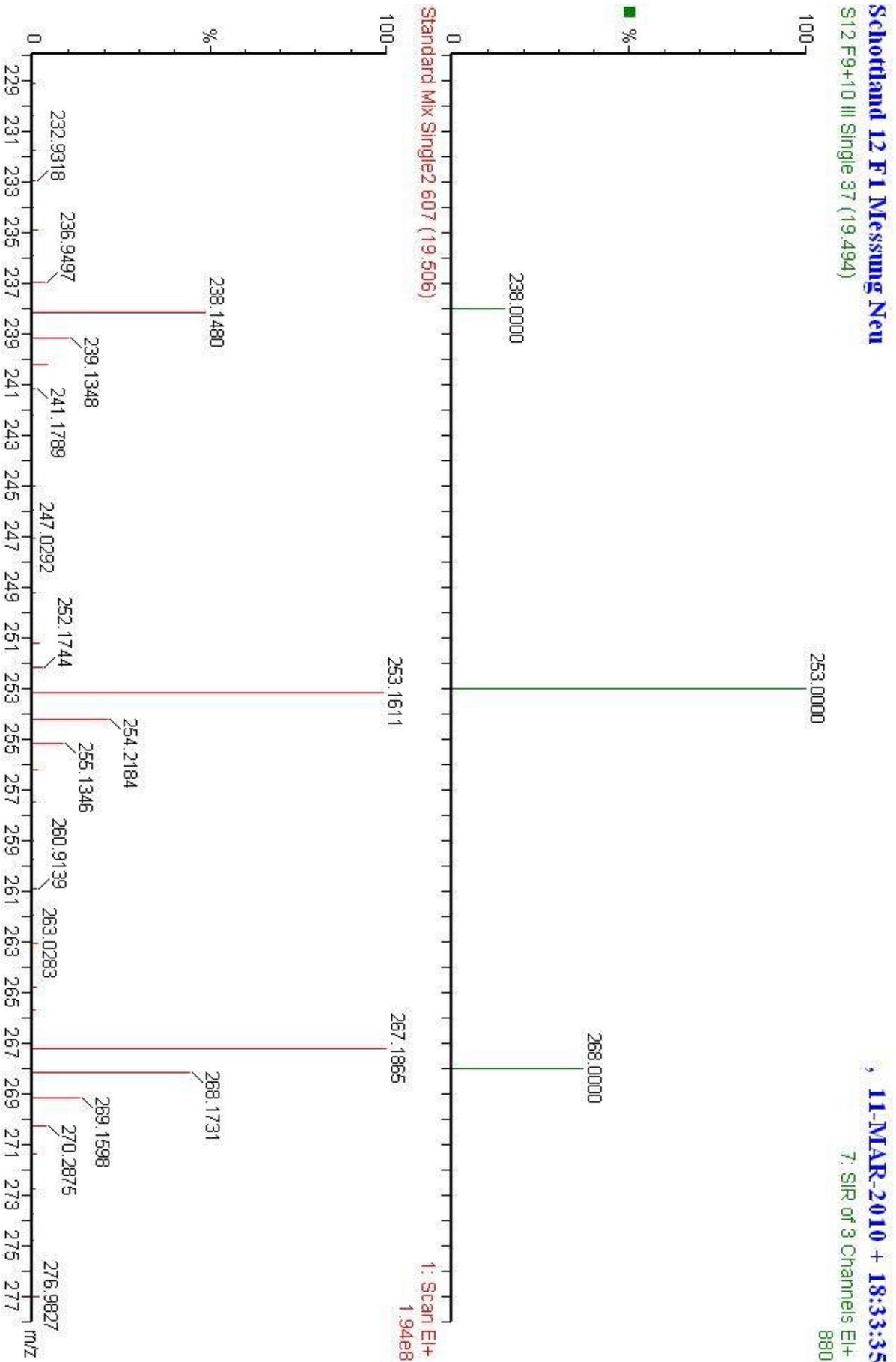


Abbildung 176 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetosyring in F10 von Schottland II

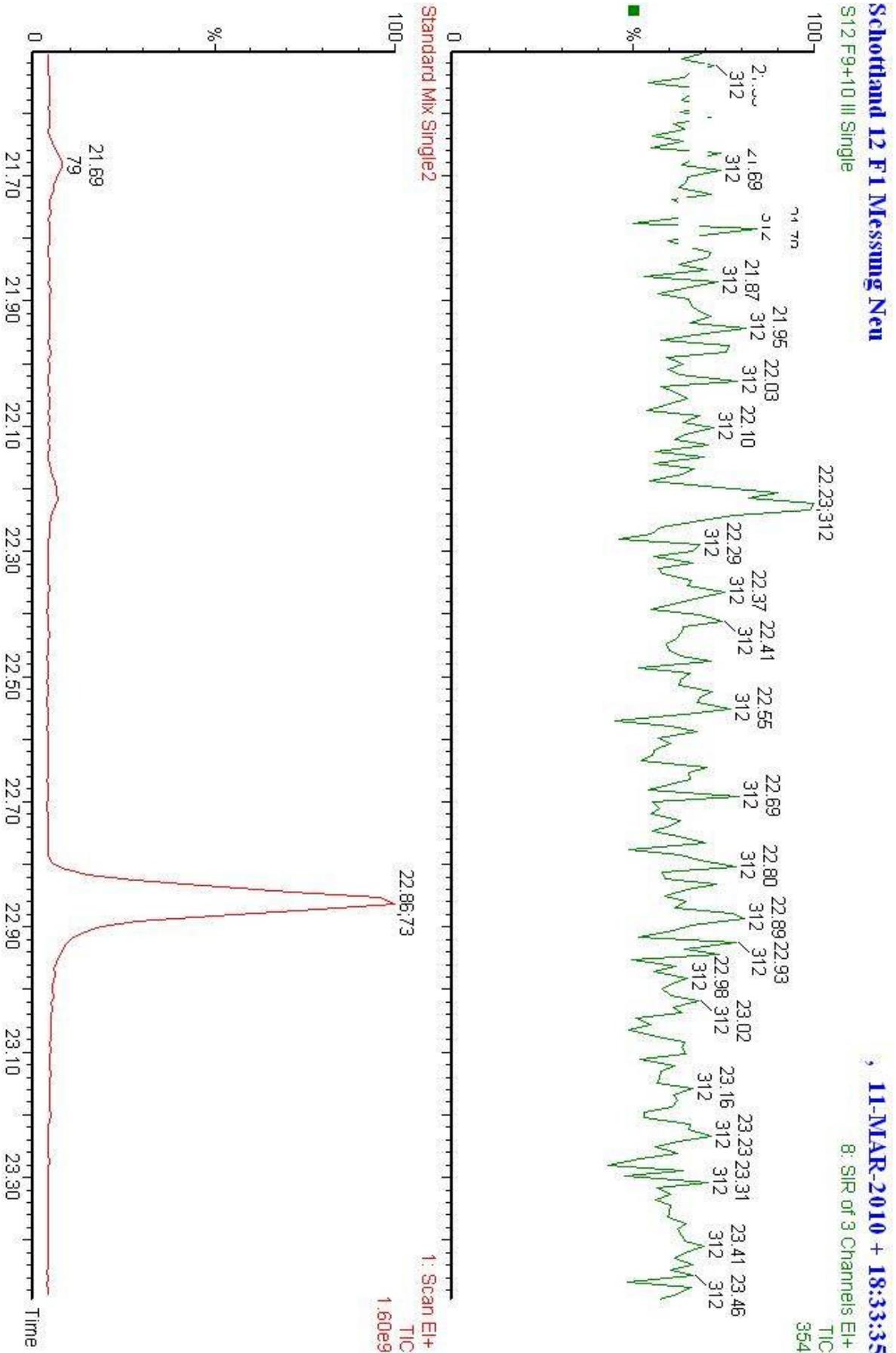


Abbildung 177 - Vergleich des MS Chromatogramms von Syringasäure in der Probe und im Standardgemisch in F10 von Schottland II

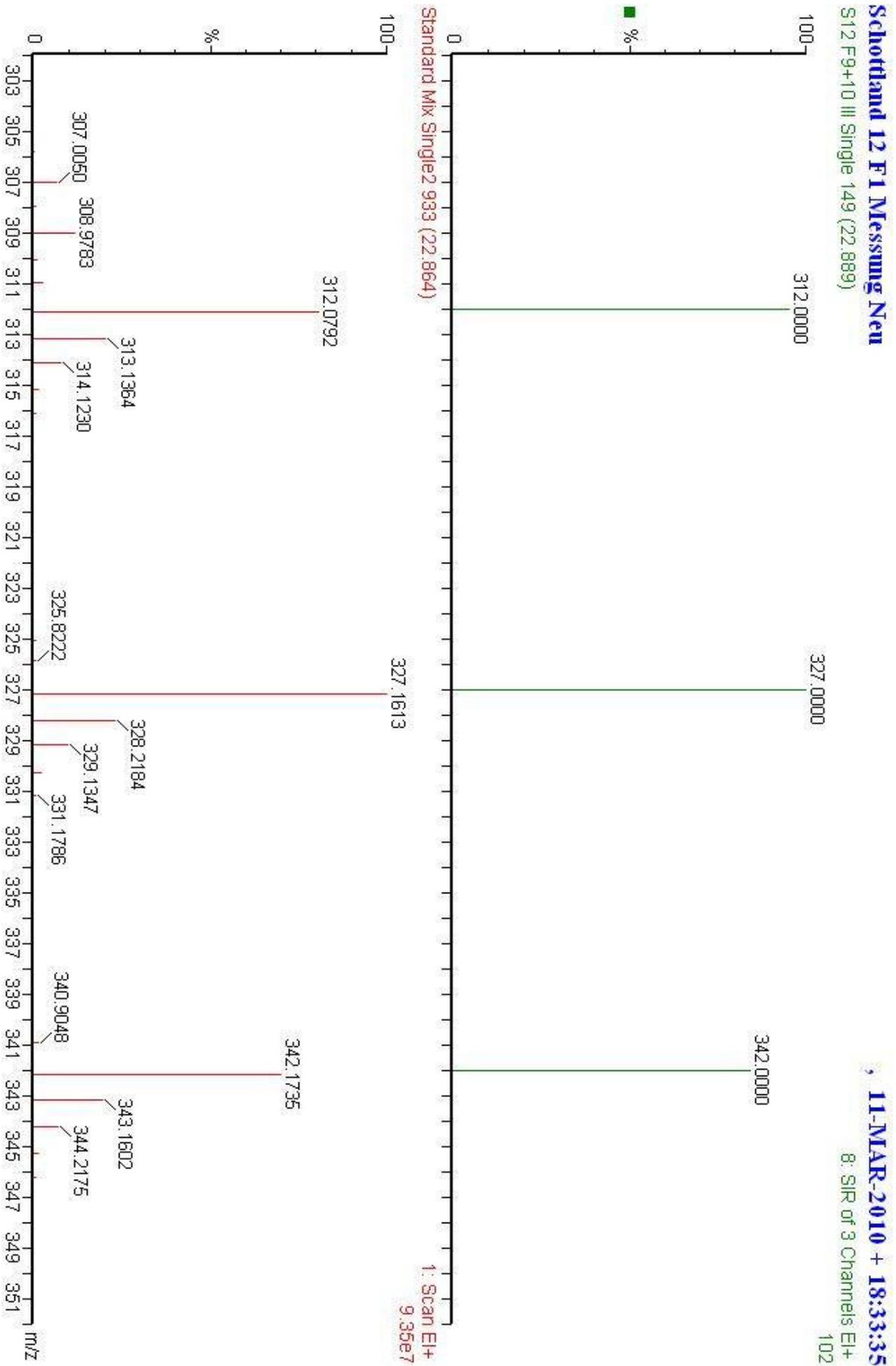


Abbildung 178 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringasäure in F10 von Schottland II

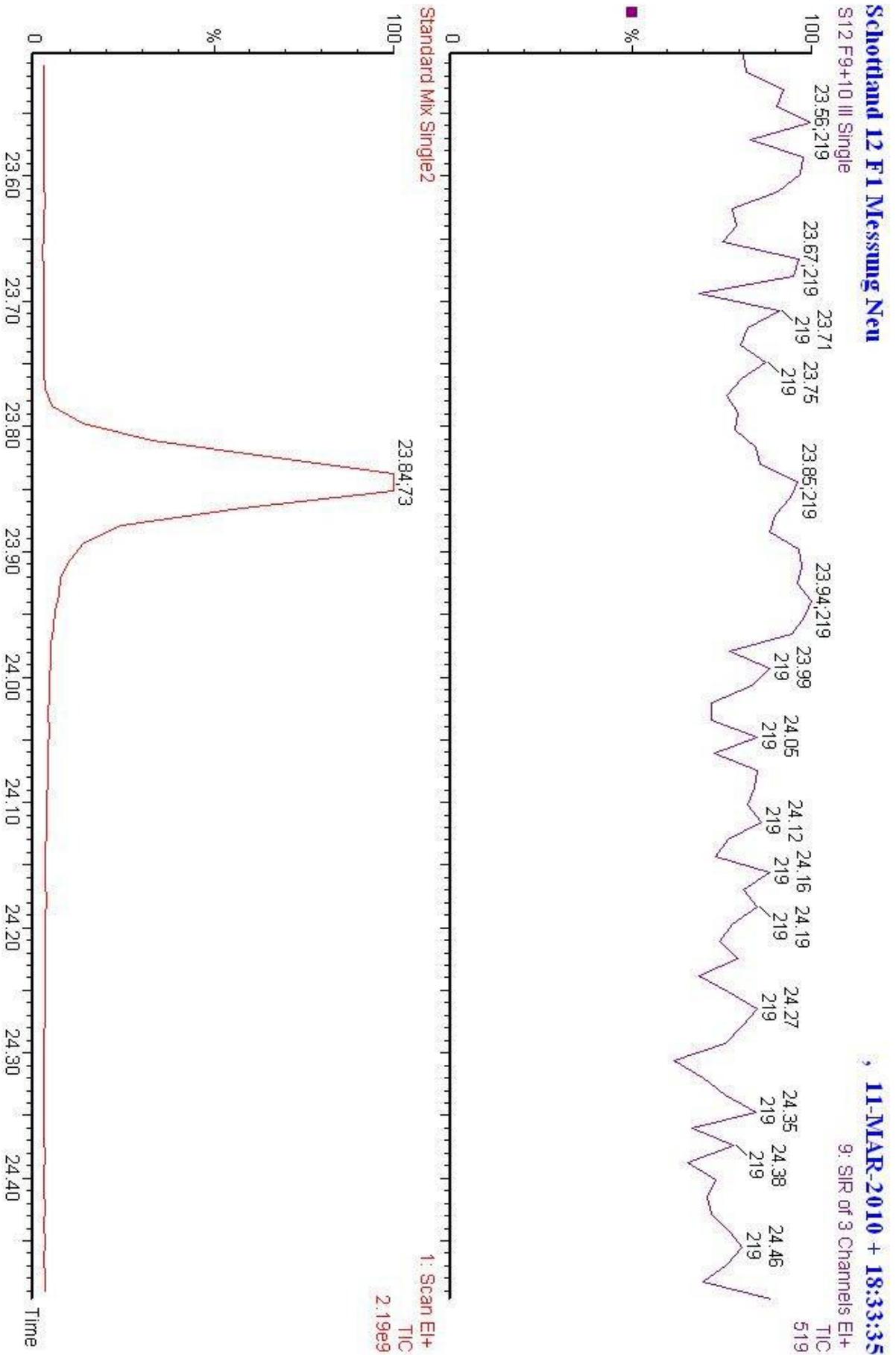


Abbildung 179 - Vergleich des MS Chromatogramms von p-Coumarinsäure in der Probe und im Standardgemisch in F10 von Schottland II

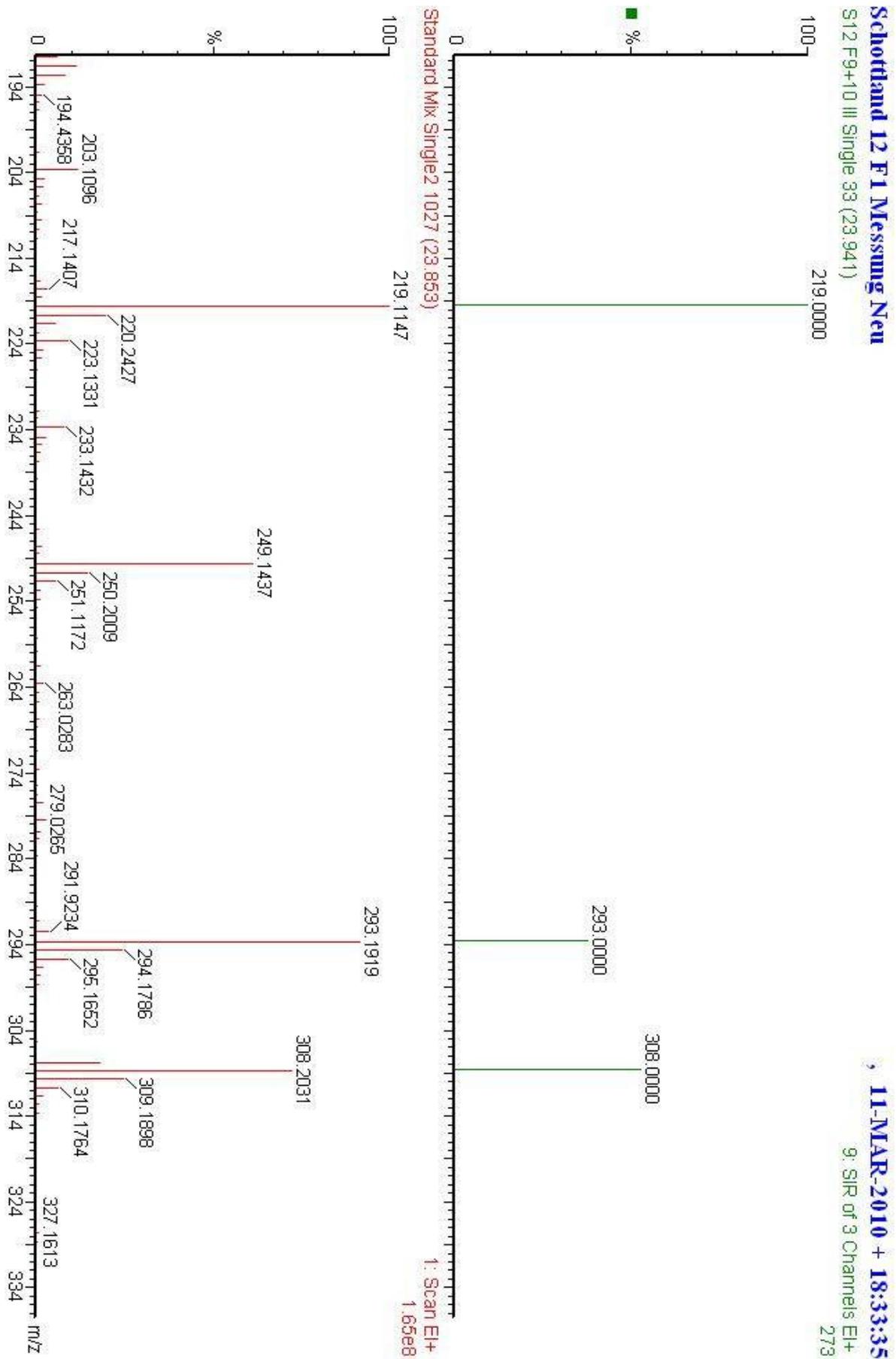


Abbildung 180 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von p-Coumarinsäure in F10 von Schottland II

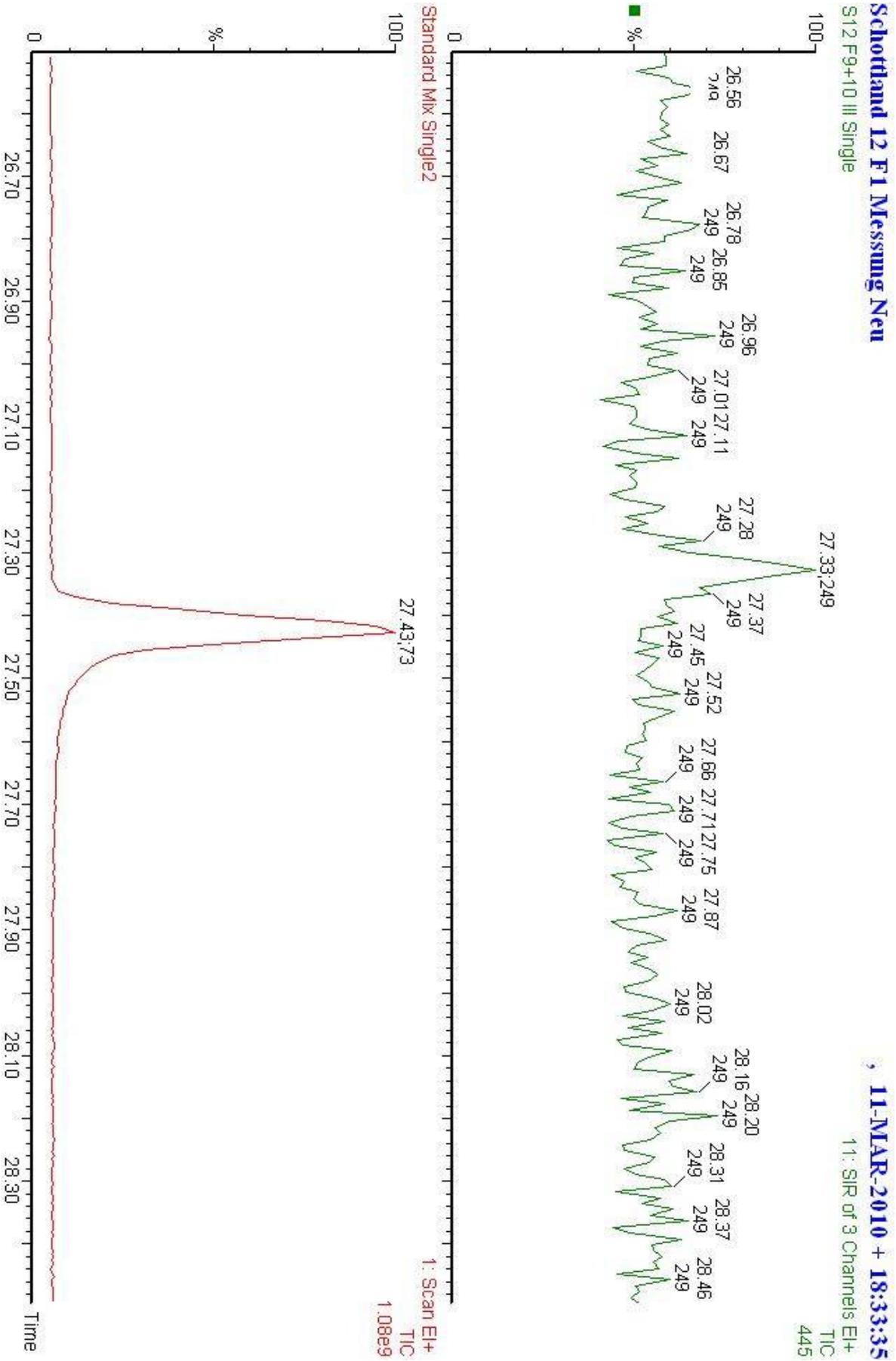


Abbildung 181 - Vergleich des MS Chromatogramms von Ferulasäure in der Probe und im Standardgemisch in F10 von Schottland II

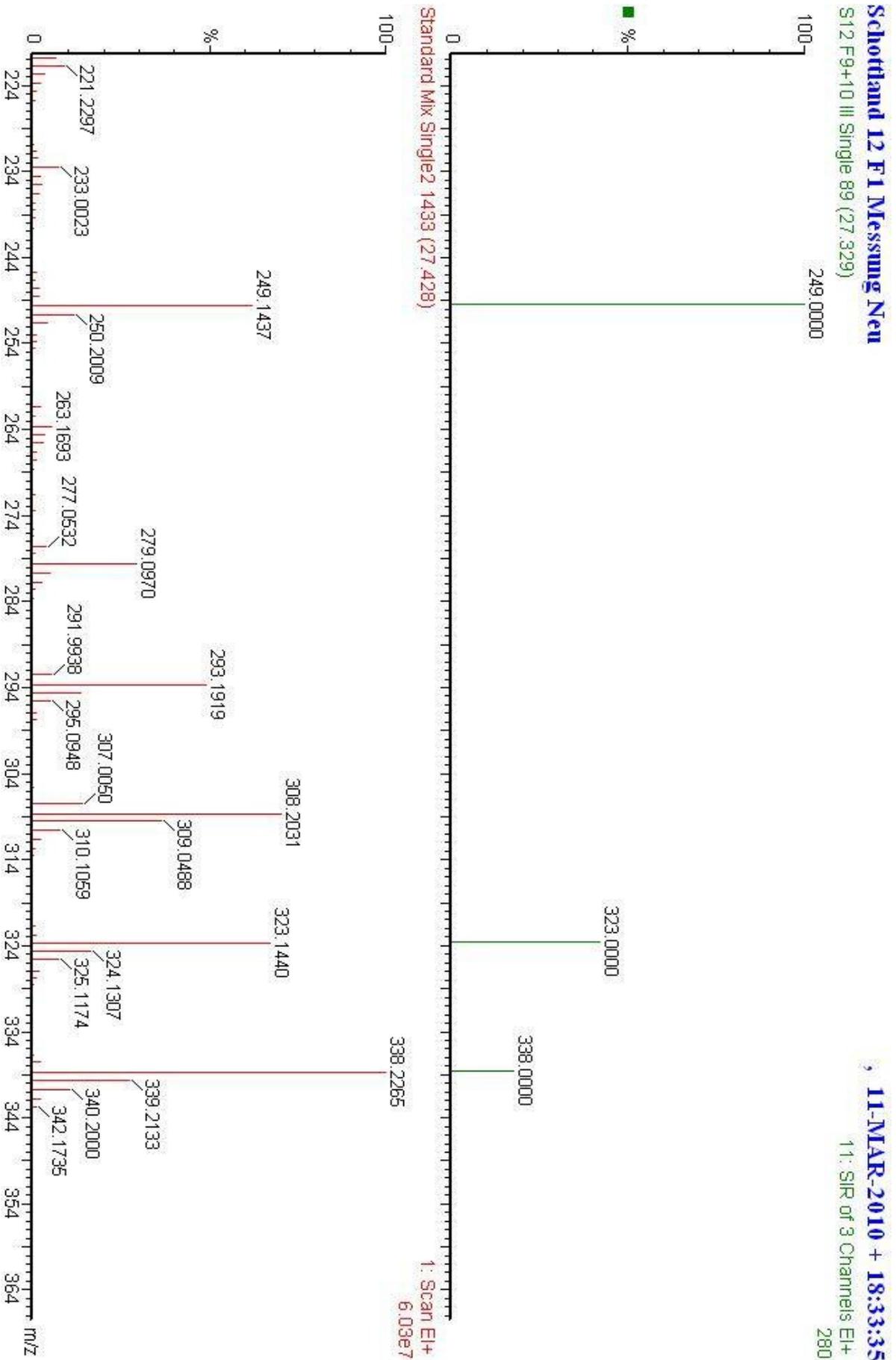


Abbildung 182 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ferulasäure in F10 von Schottland II

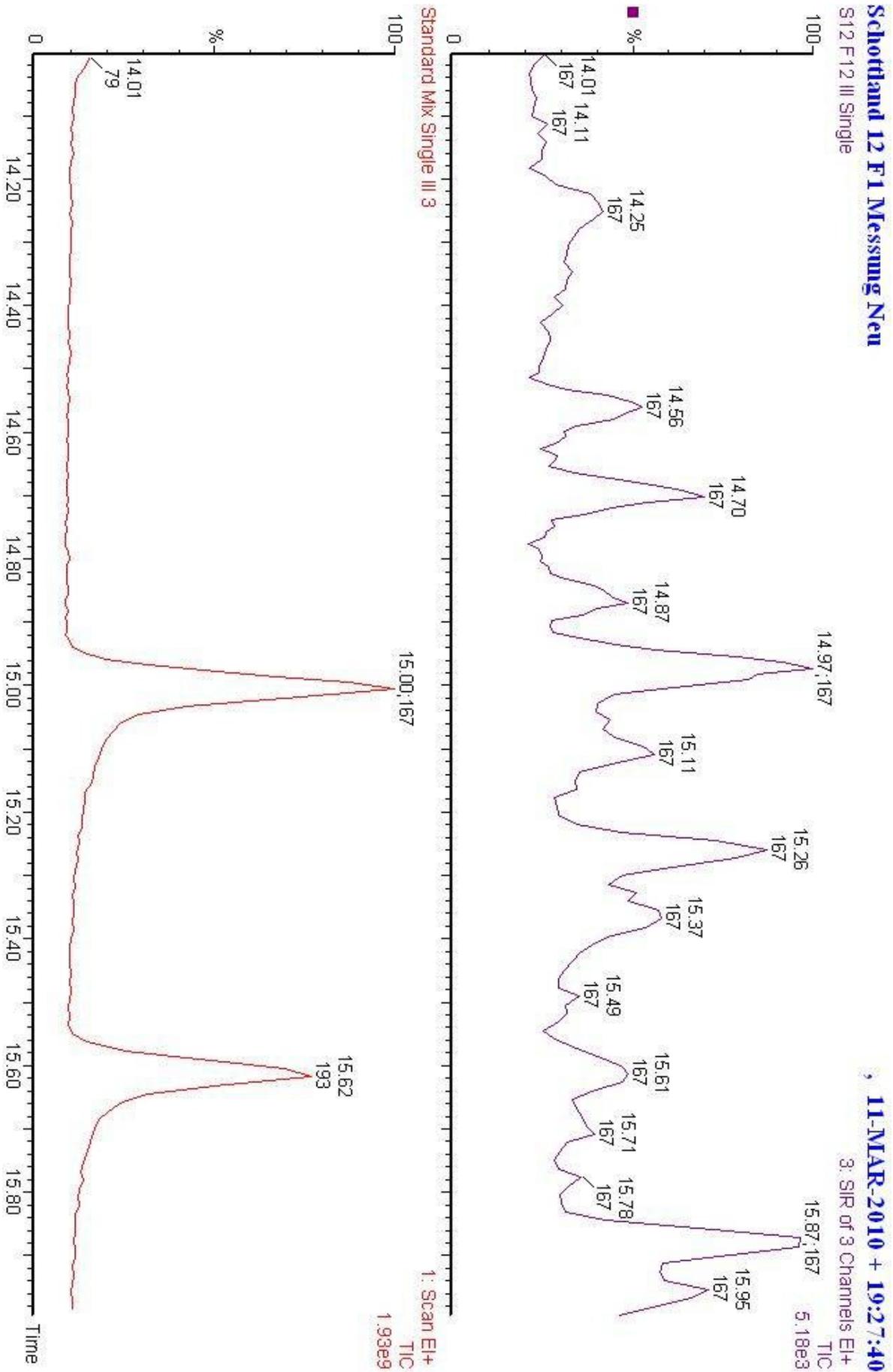


Abbildung 183 - Vergleich des MS Chromatogramms von Ethylvanillin in der Probe und im Standardgemisch in F12 von Schottland II

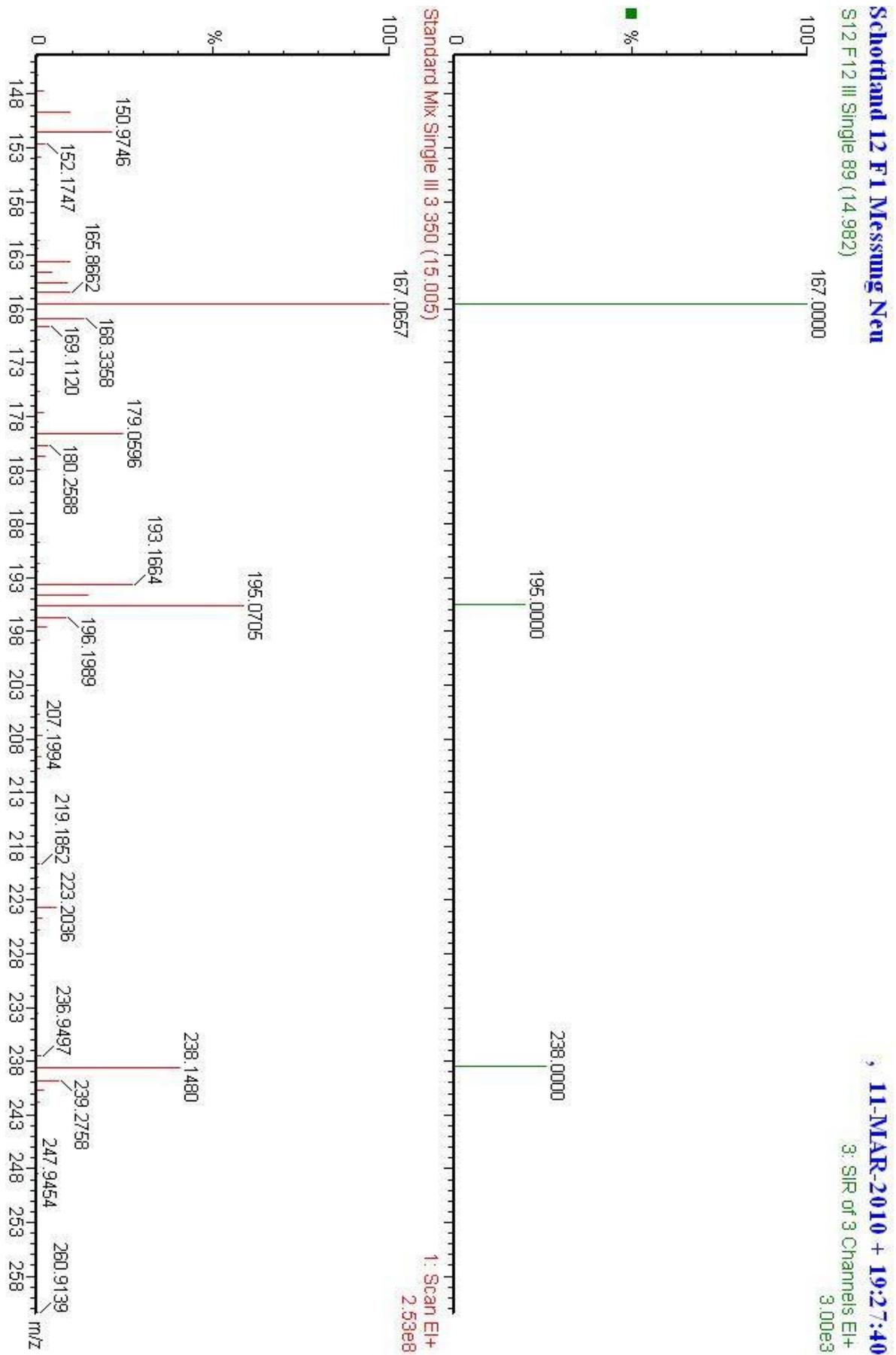


Abbildung 184 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ethylvanillin in F12 von Schottland II

Schottland 12 F1 Messung Neu

S12 F12 III Single

11-MAR-2010 + 19:27:40

2: SIR of 3 Channels EI+

TIC
2.62e5

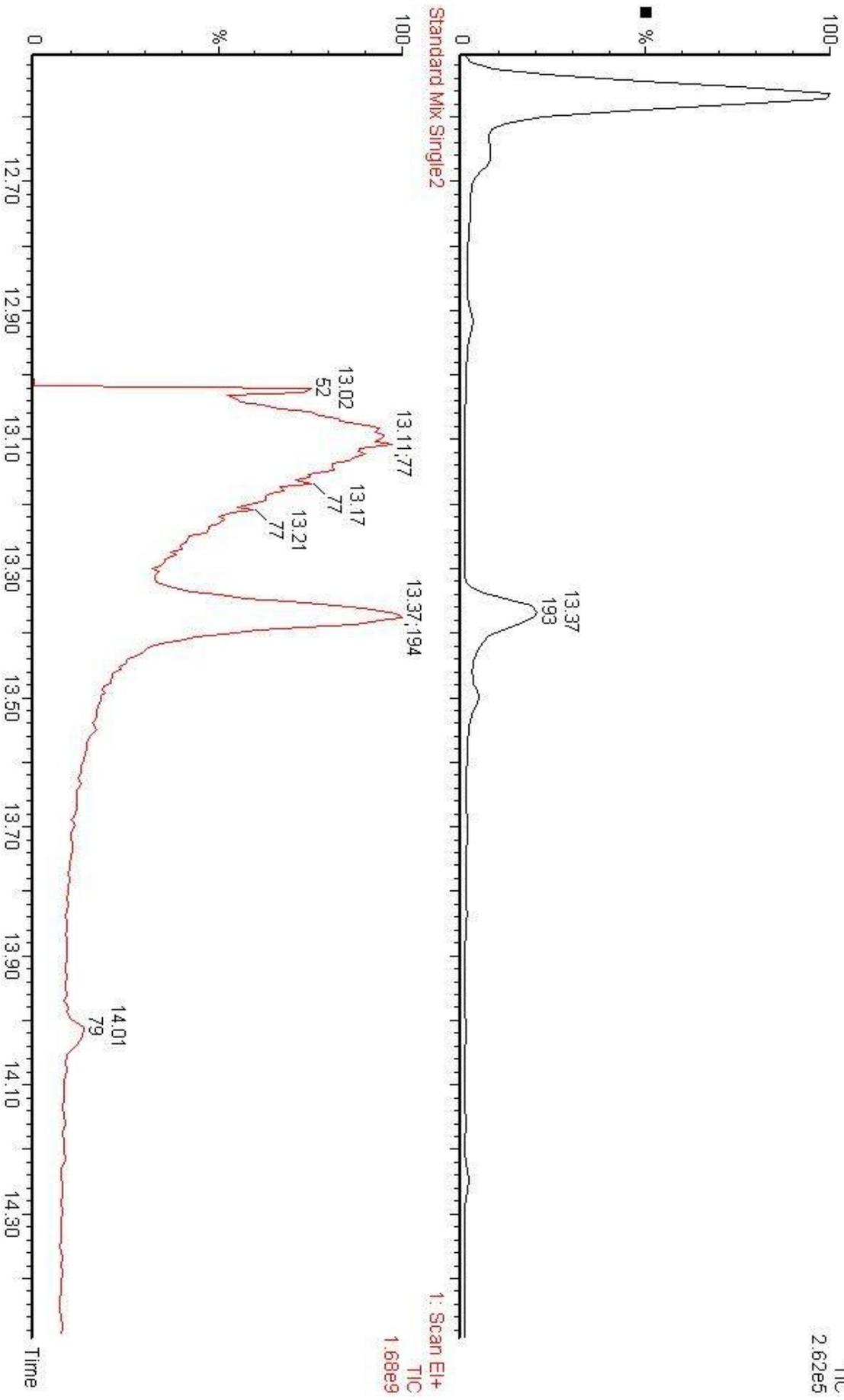


Abbildung 185 - Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillin in der Probe und im Standardgemisch in F12 von Schottland II

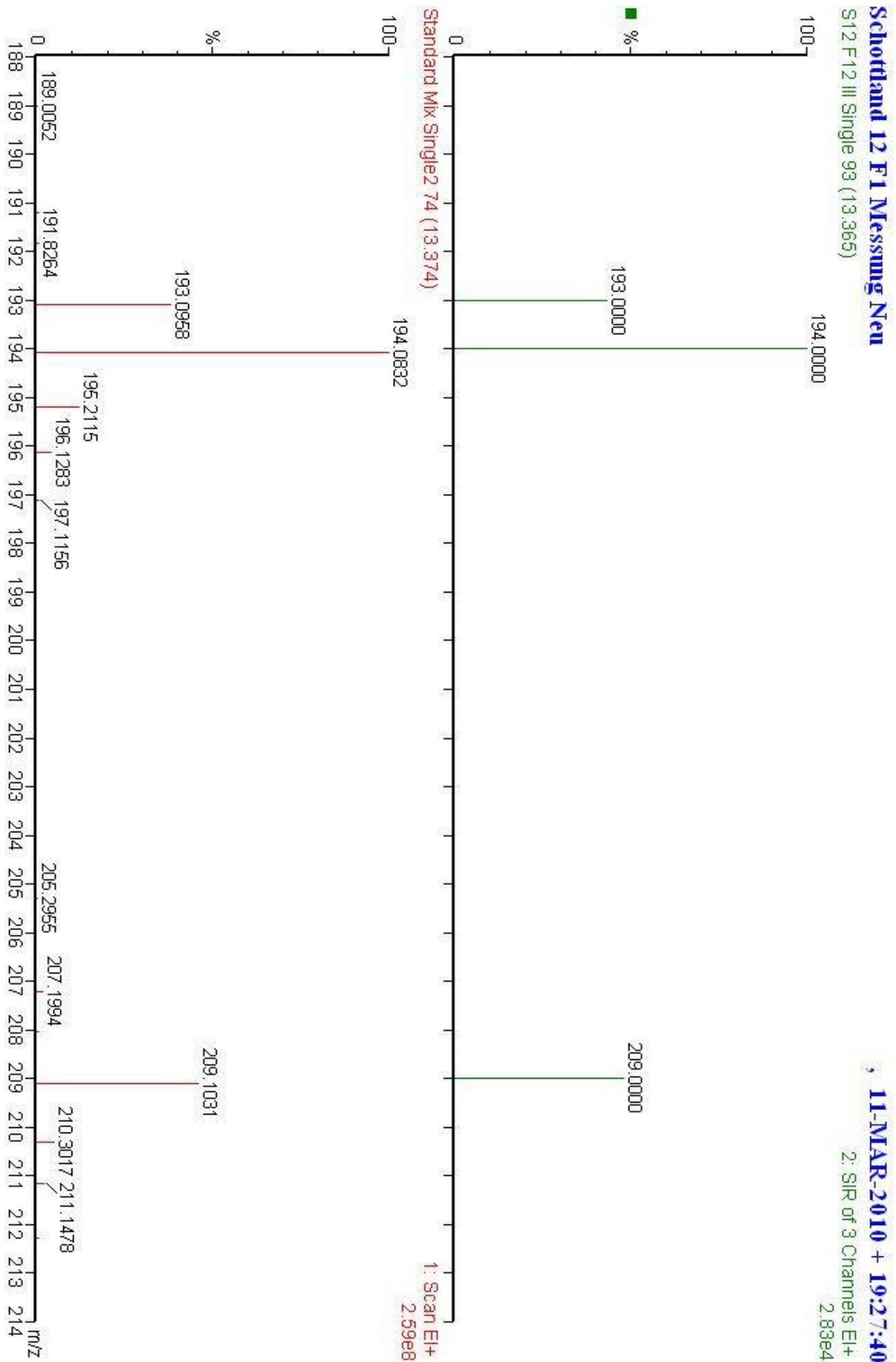


Abbildung 186 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillin in F12 von Schottland II

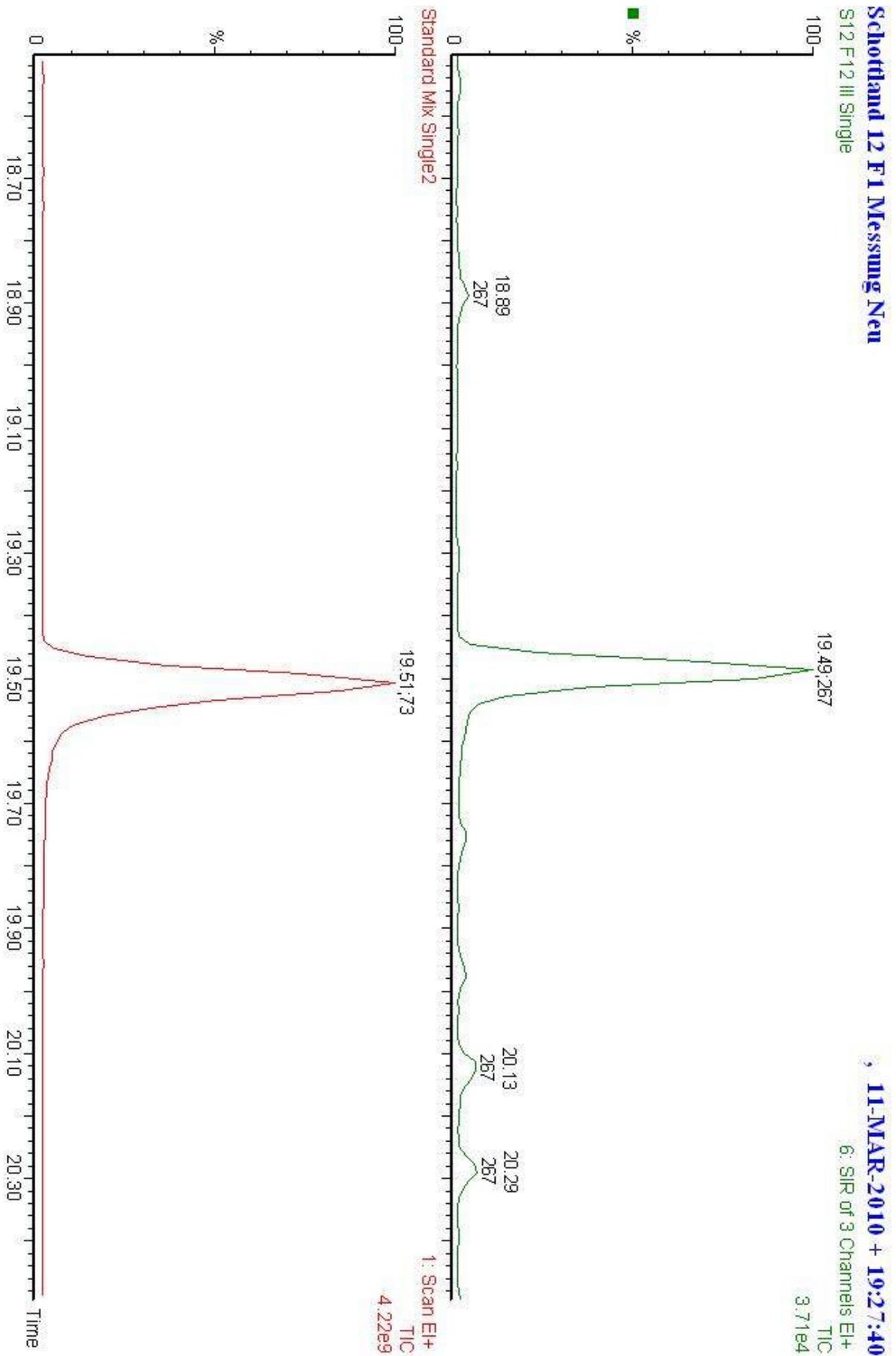


Abbildung 187 - Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillinsäure in der Probe und im Standardgemisch in F12 von Schottland II

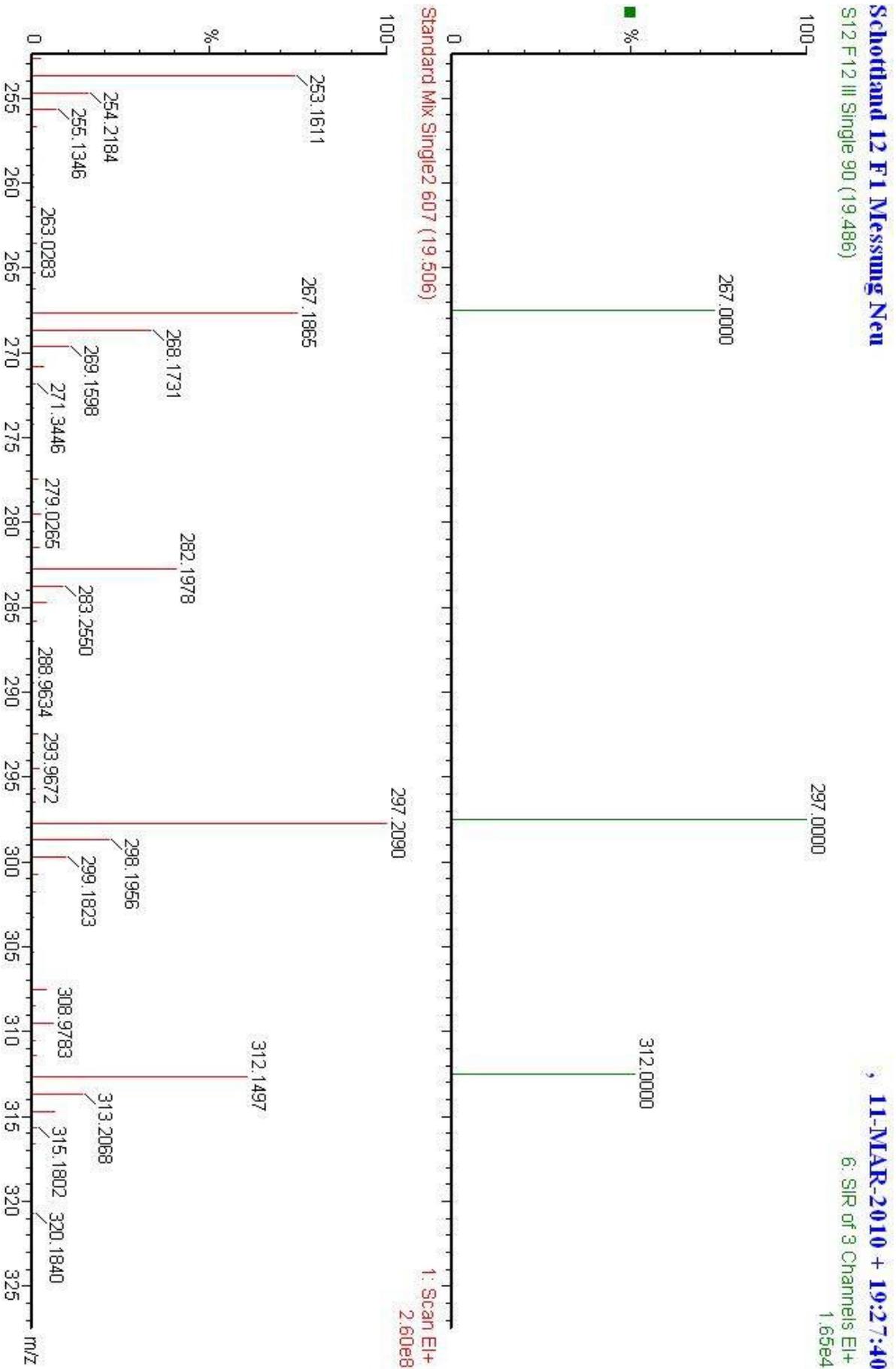


Abbildung 188 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillesäure in F12 von Schottland II

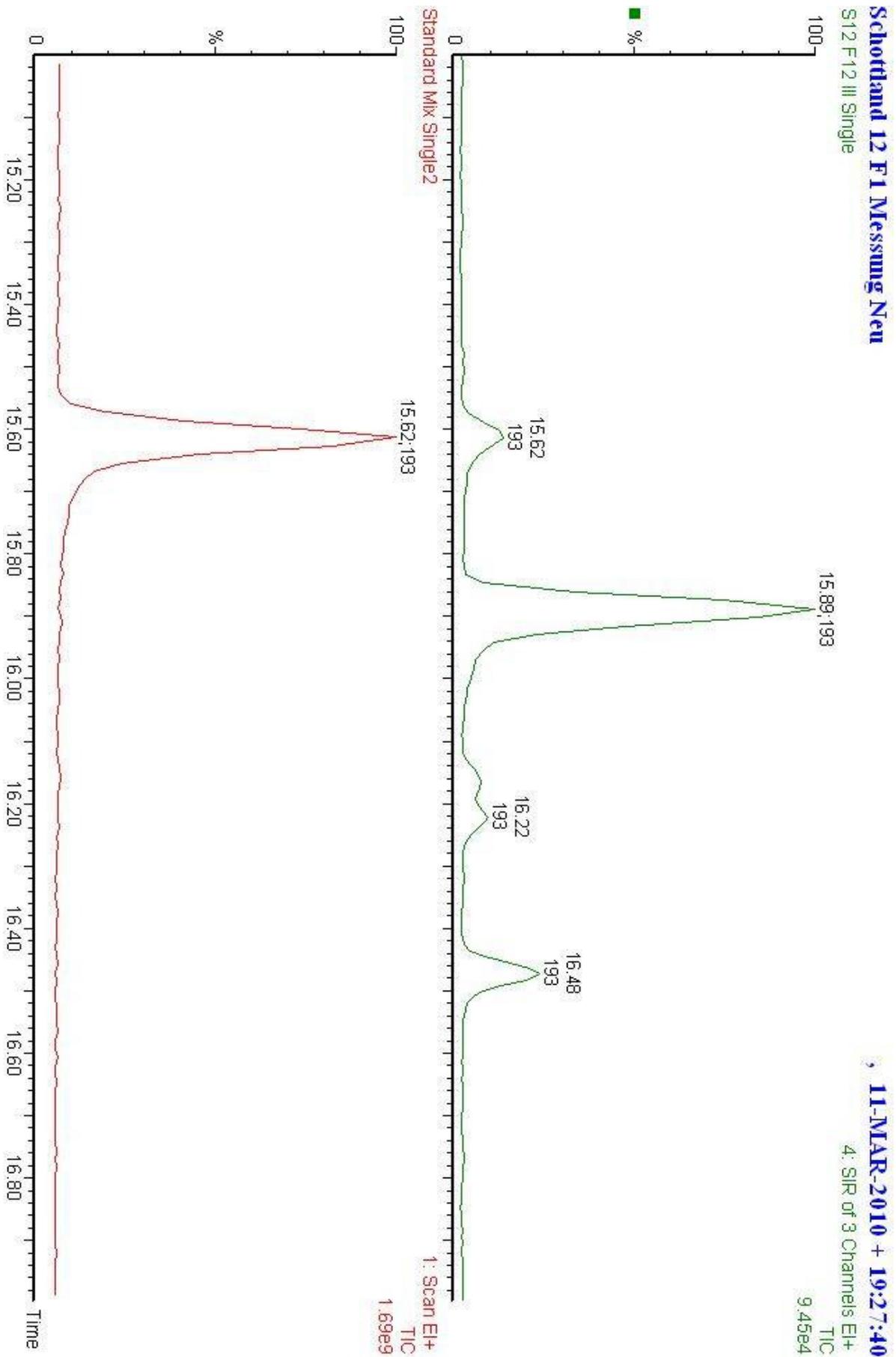


Abbildung 189 - Vergleich des MS Chromatogramms von Acetovanillon in der Probe und im Standardgemisch in F12 von Schottland II

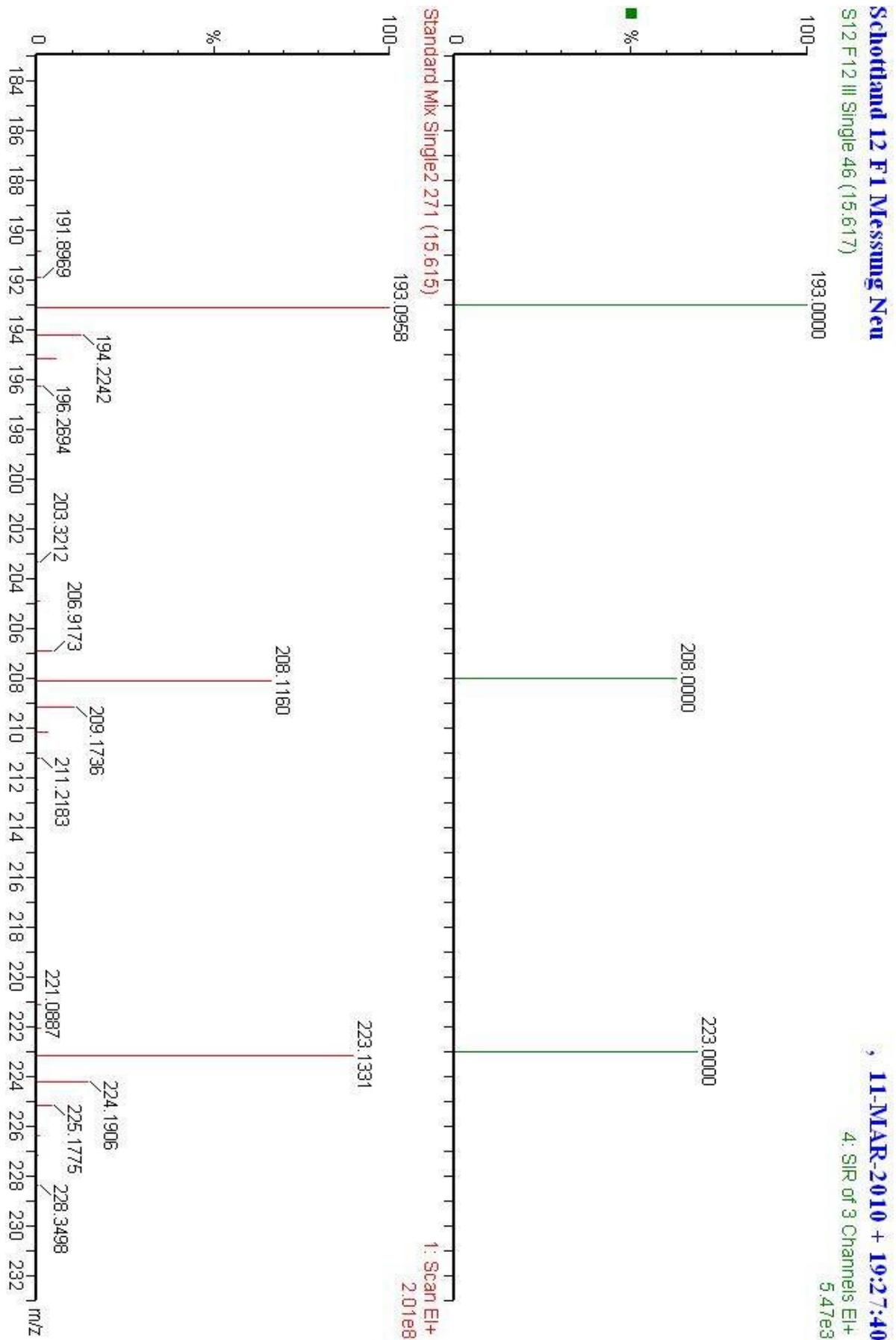


Abbildung 190 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetovanillon in F12 von Schottland II

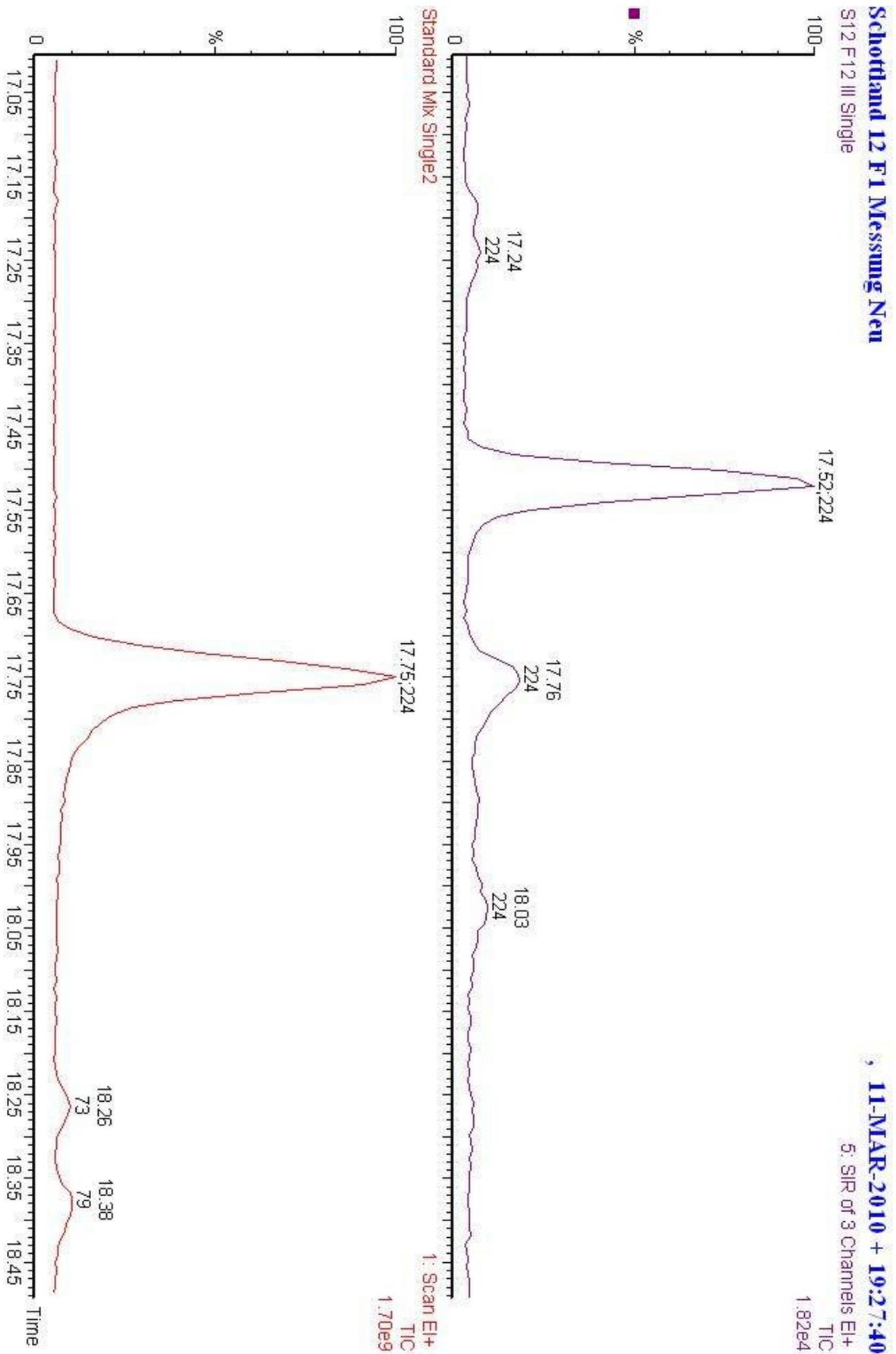


Abbildung 191 - Vergleich des MS Chromatogramms von Syringaldehyd in der Probe und im Standardgemisch in F12 von Schottland II

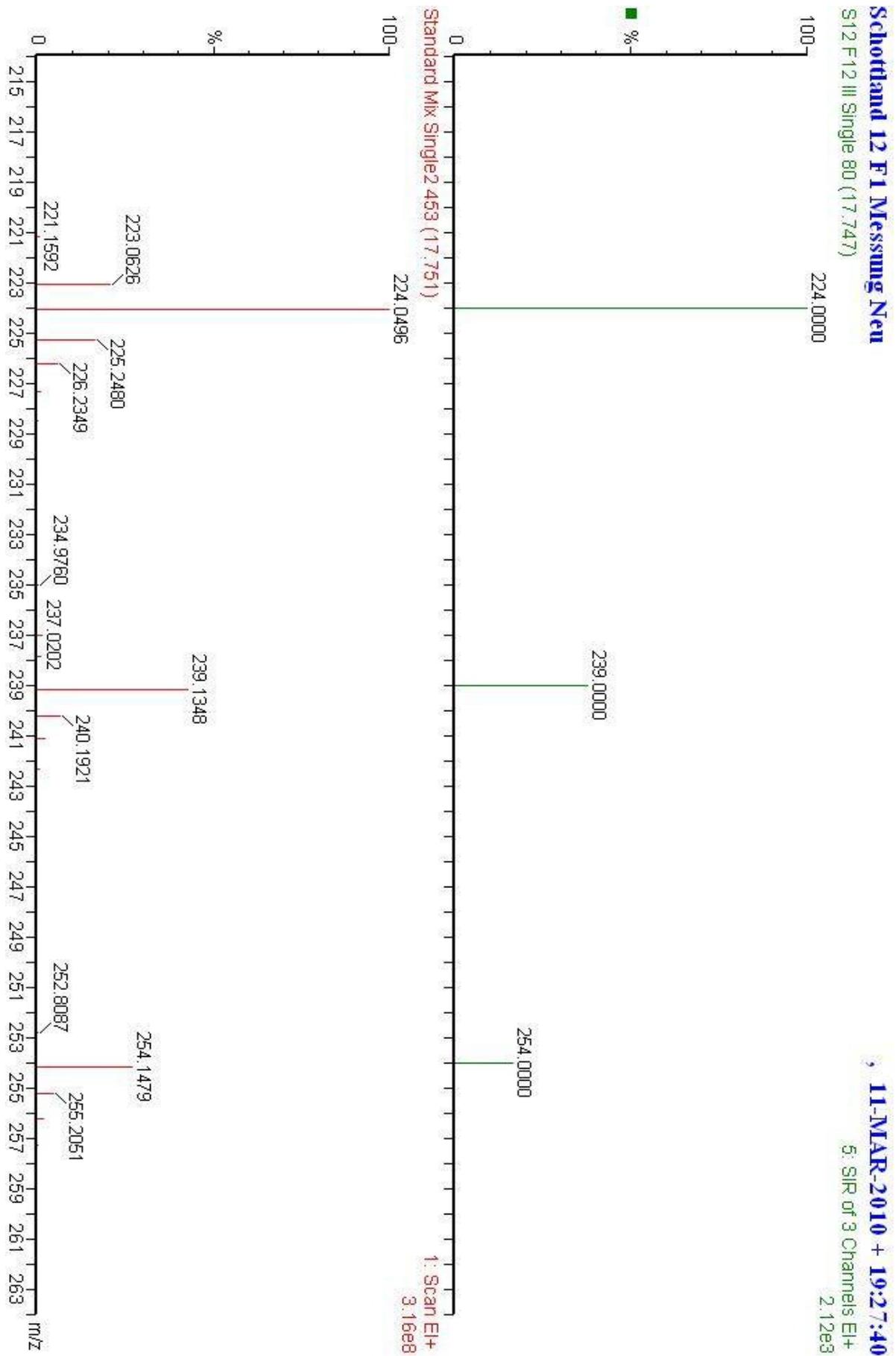


Abbildung 192 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringaaldehyd in F12 von Schottland II

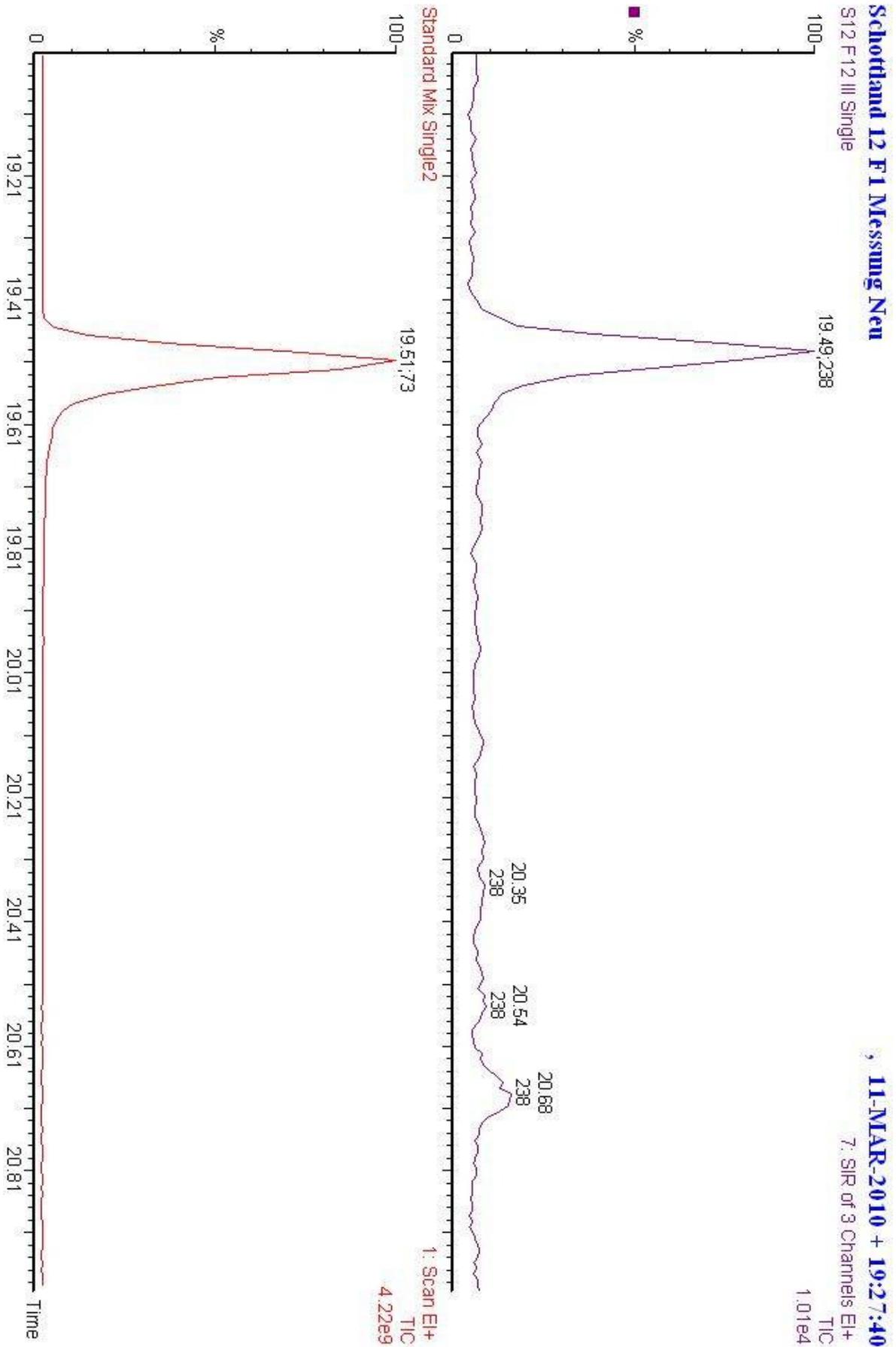


Abbildung 193 - Vergleich des MS Chromatogramms von Acetosyringon in der Probe und im Standardgemisch in F12 von Schottland II

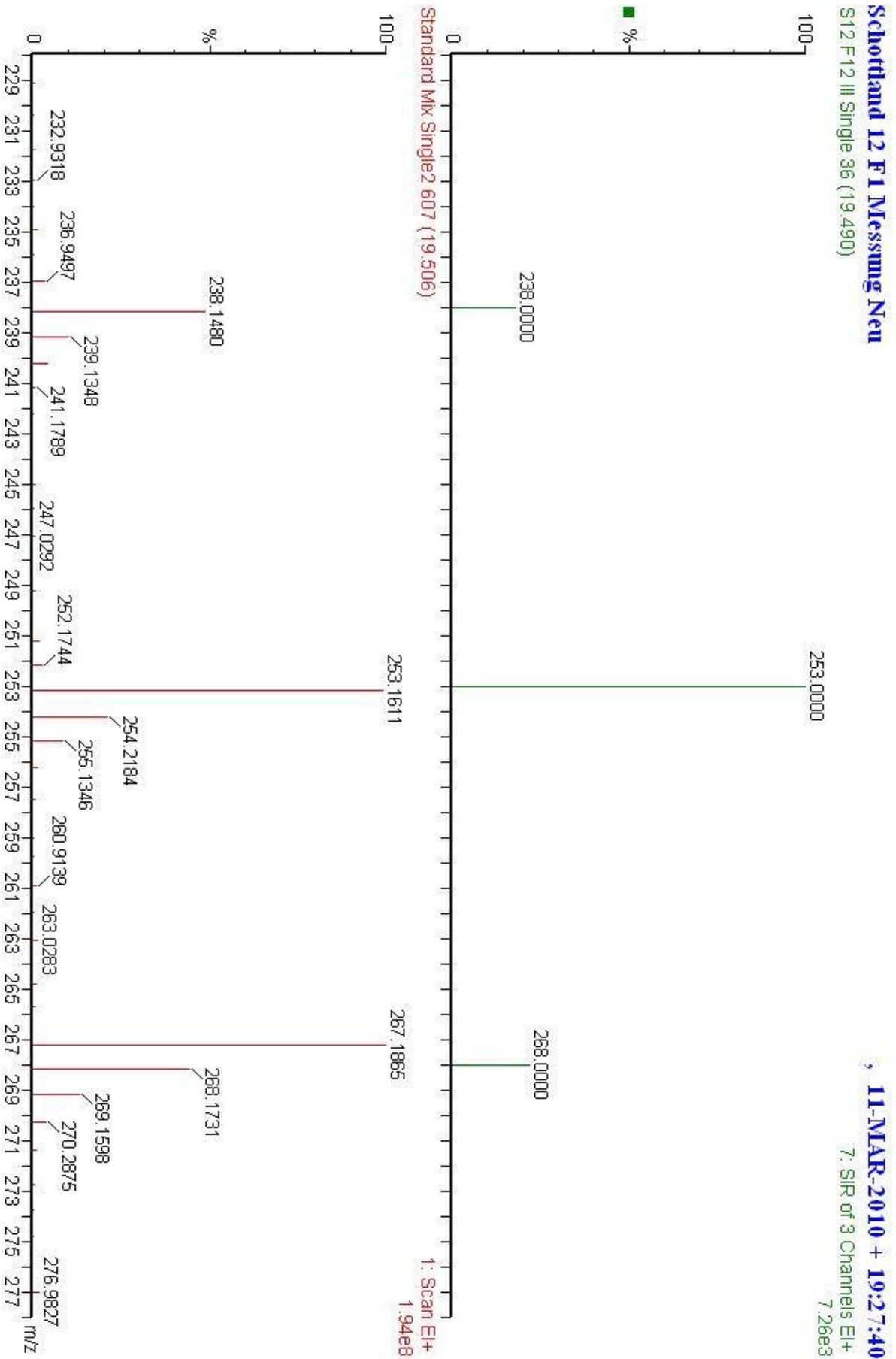


Abbildung 194 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetosyringine in F12 von Schottland II

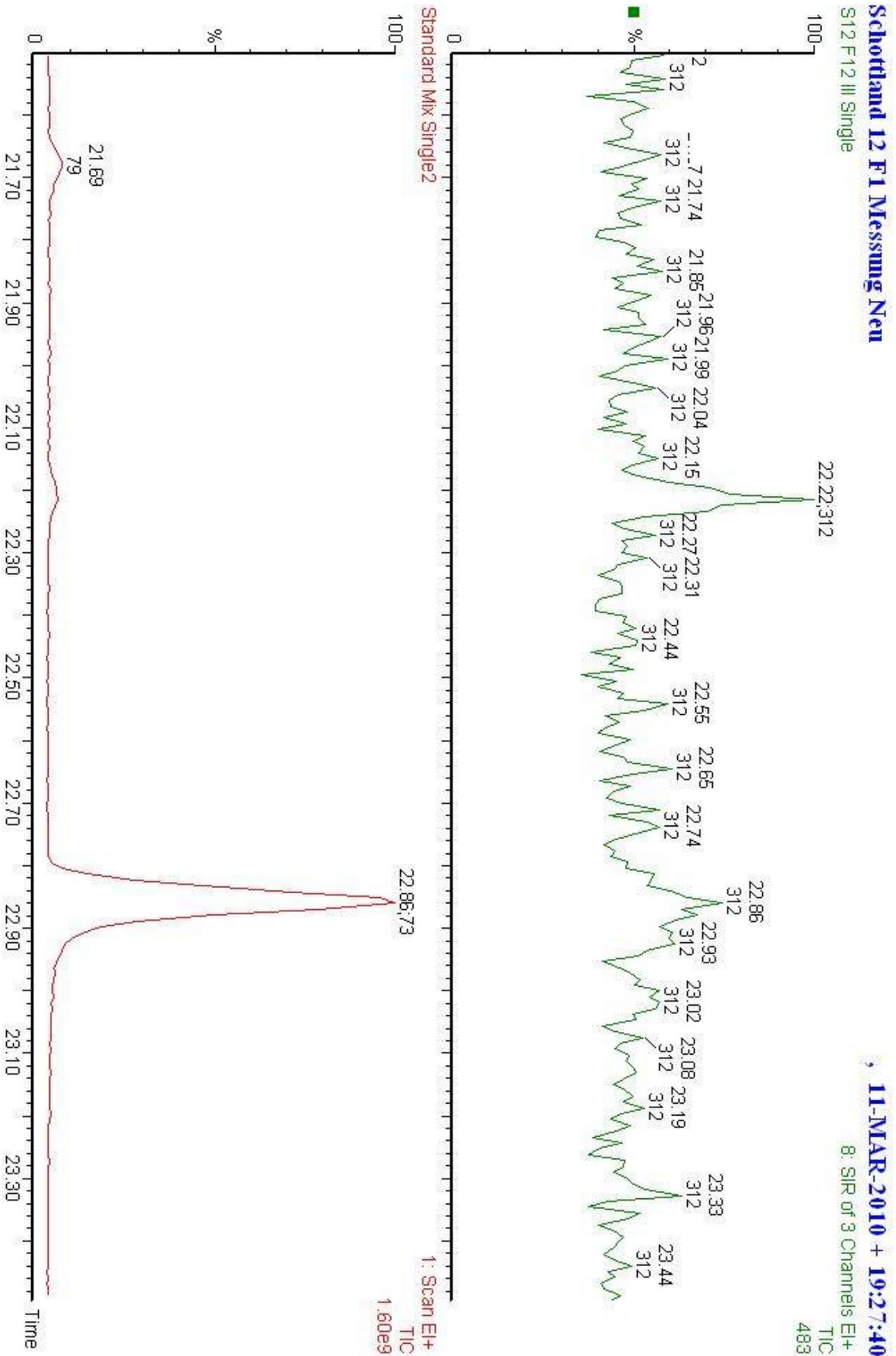


Abbildung 195 - Vergleich des MS Chromatogramms von Syringasäure in der Probe und im Standardgemisch in F12 von Schottland II

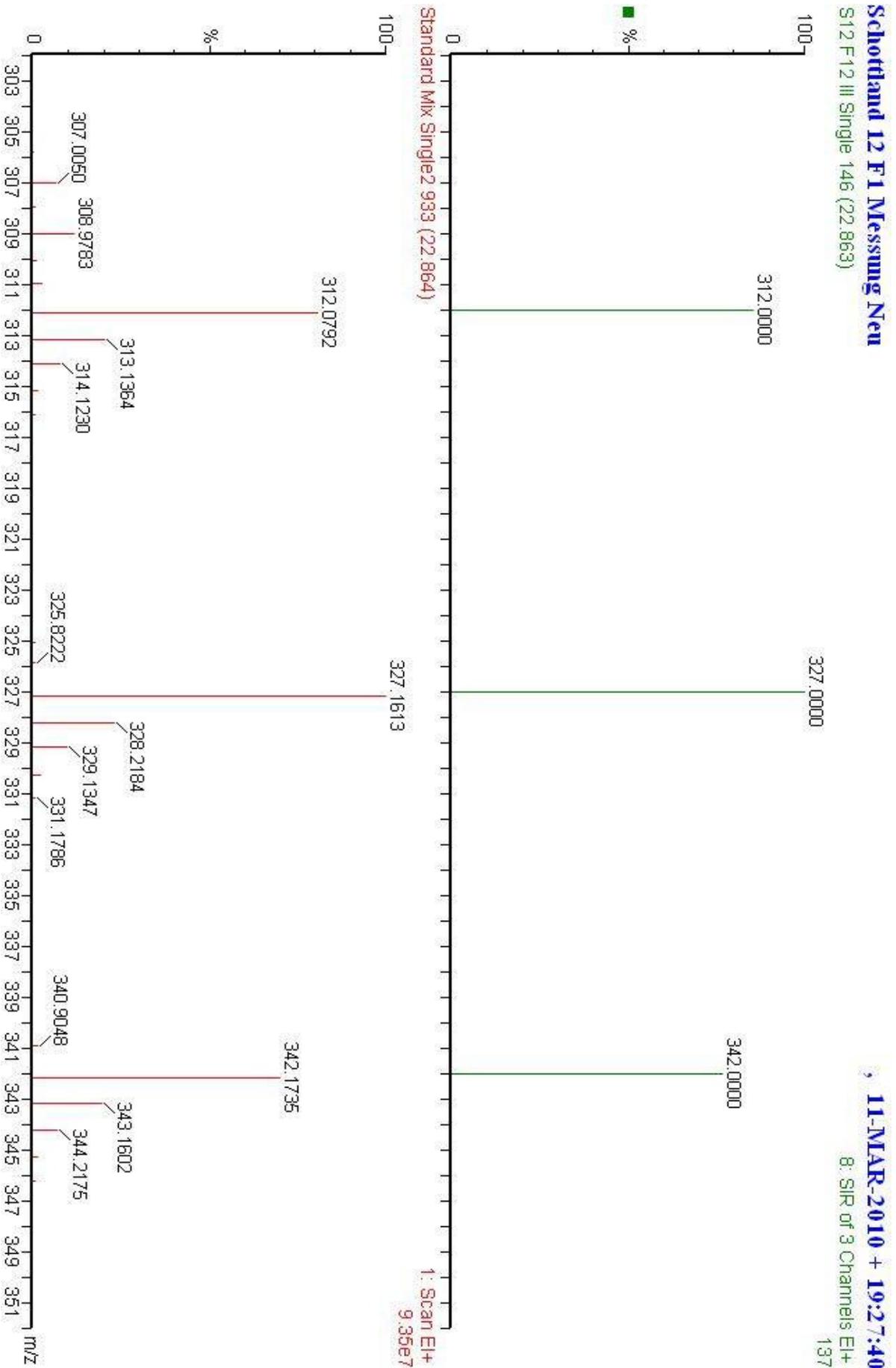


Abbildung 196 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringasäure in F12 von Schottland II

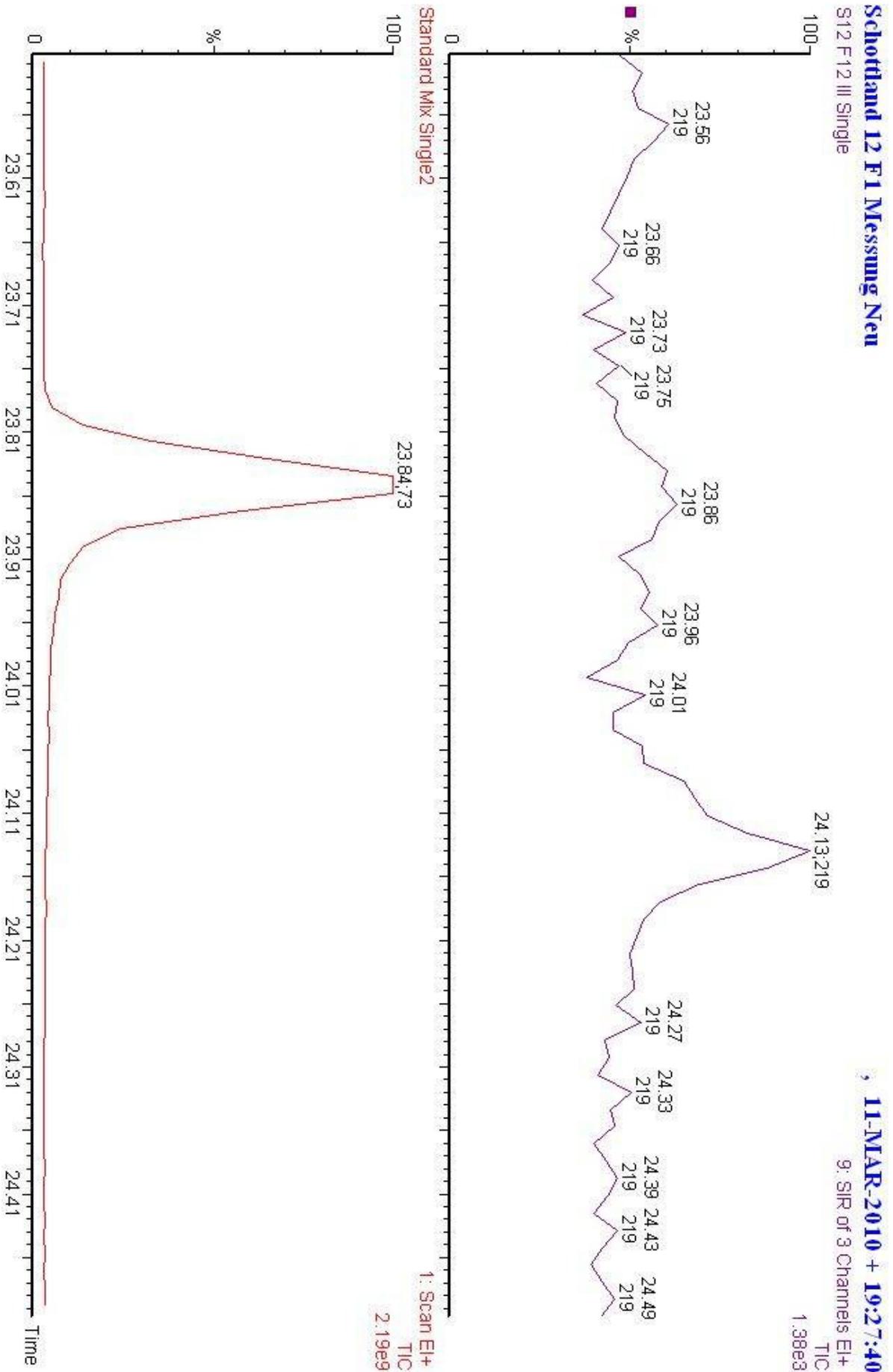


Abbildung 197 - Vergleich des MS Chromatogramms von p-Coumarinsäure in der Probe und im Standardgemisch in F12 von Schottland II

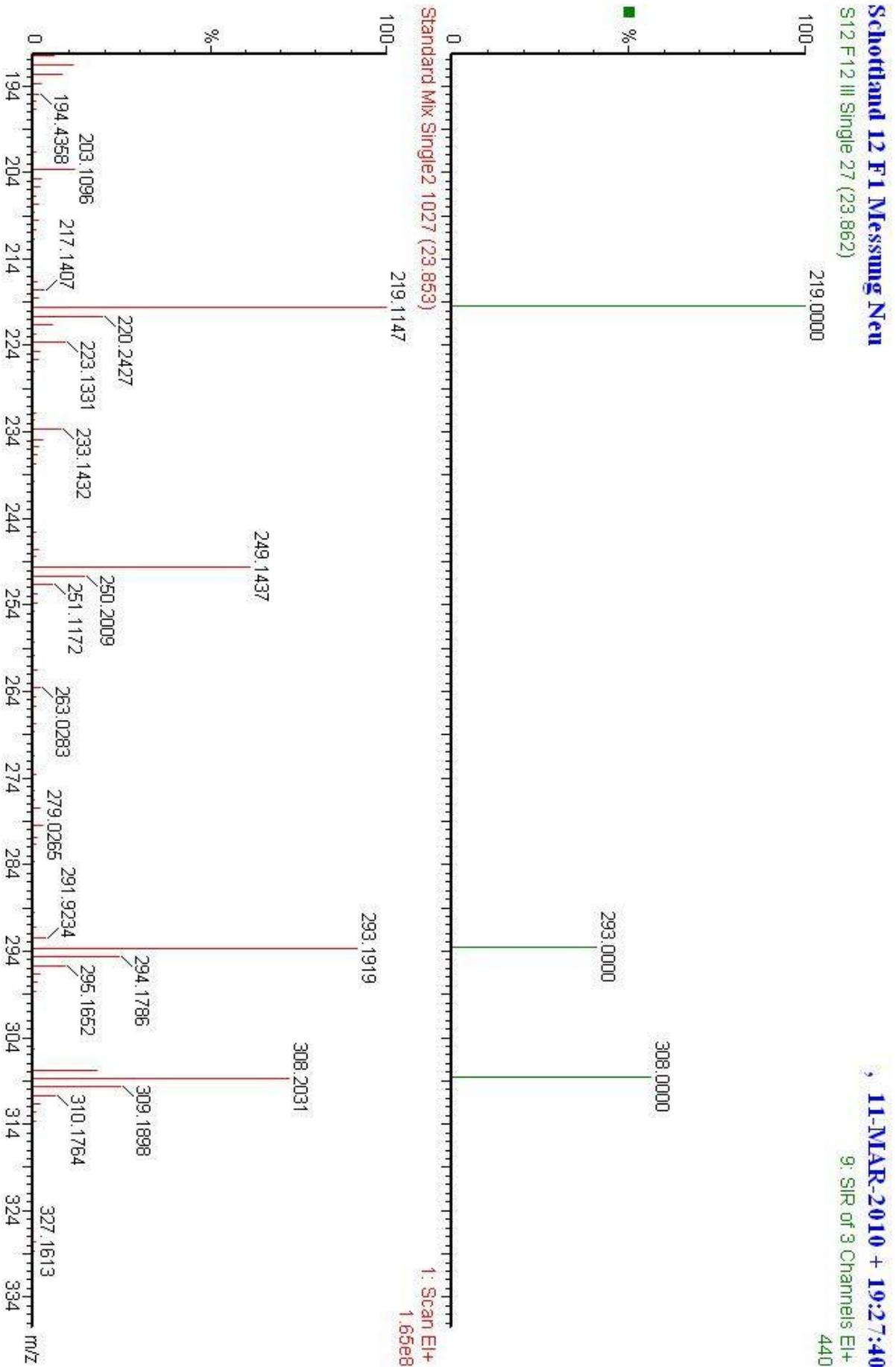


Abbildung 198 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von p-Coumarinsäure in F12 von Schottland II

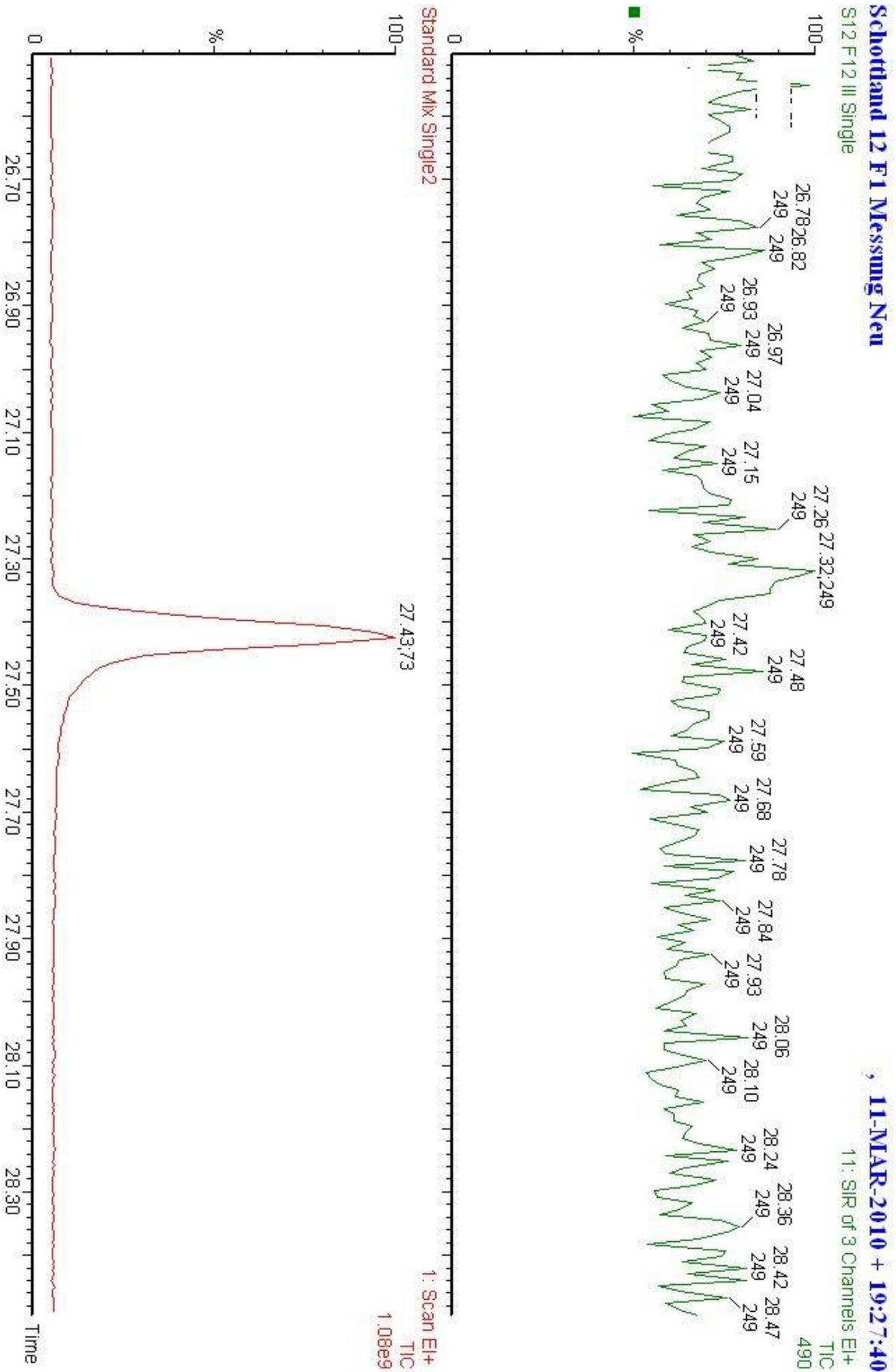


Abbildung 199 - Vergleich des MS Chromatogramms von Ferulasäure in der Probe und im Standardgemisch in F12 von Schottland II

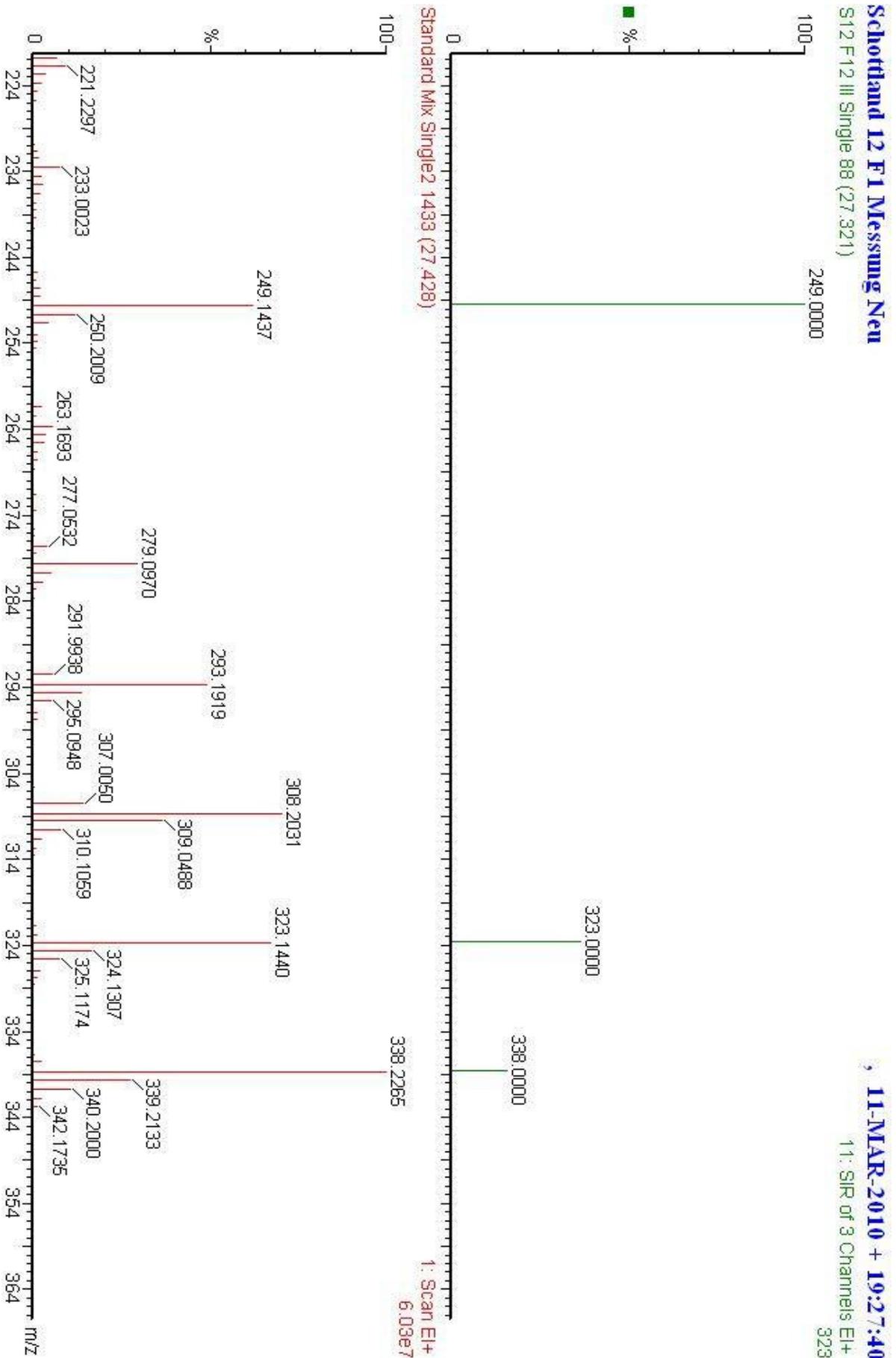


Abbildung 200 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ferulasäure in F12 von Schottland II

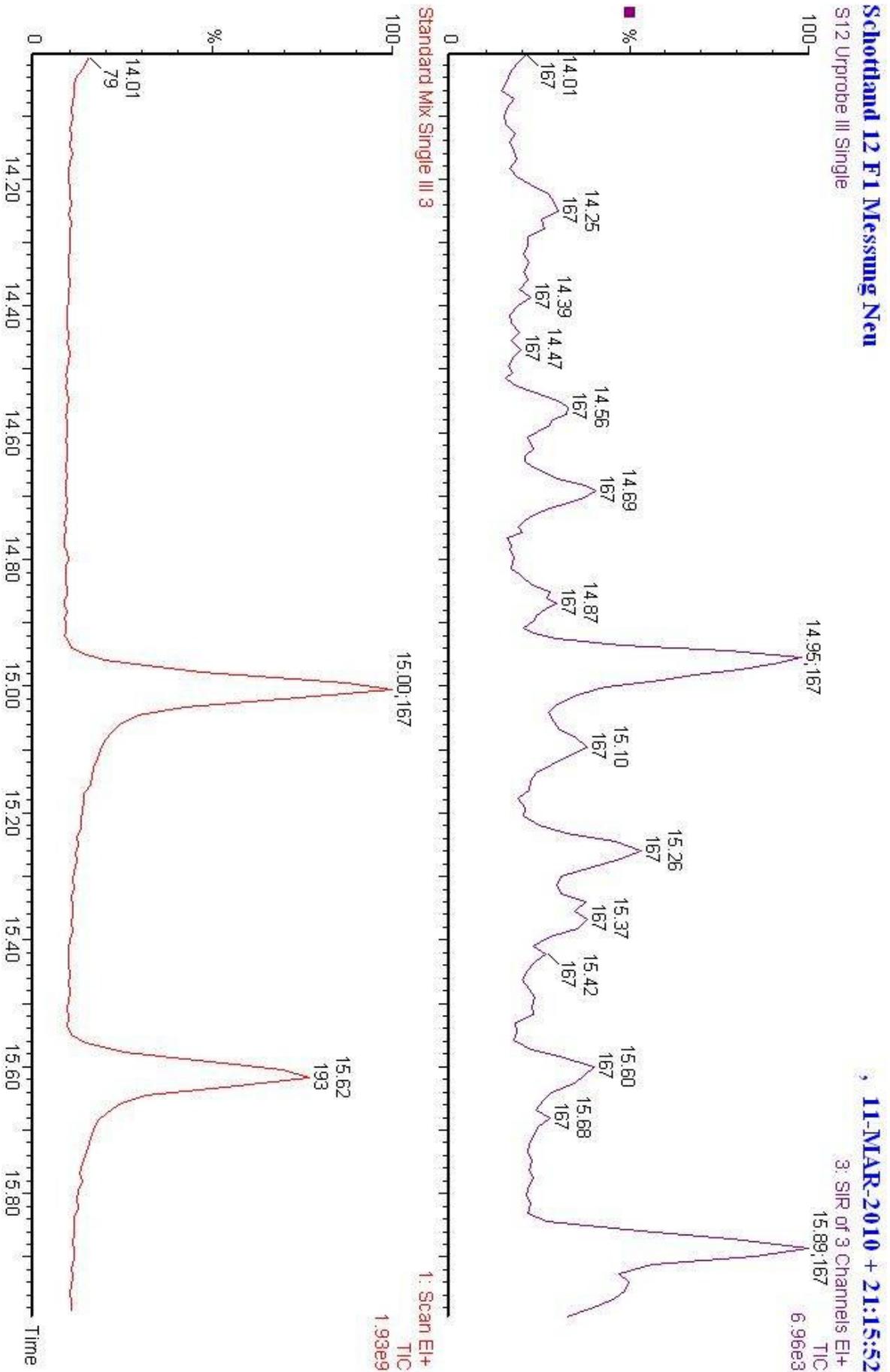


Abbildung 201 - Vergleich des MS Chromatogramms von Ethylvanillin in der Probe und im Standardgemisch in der Urprobe von Schottland II

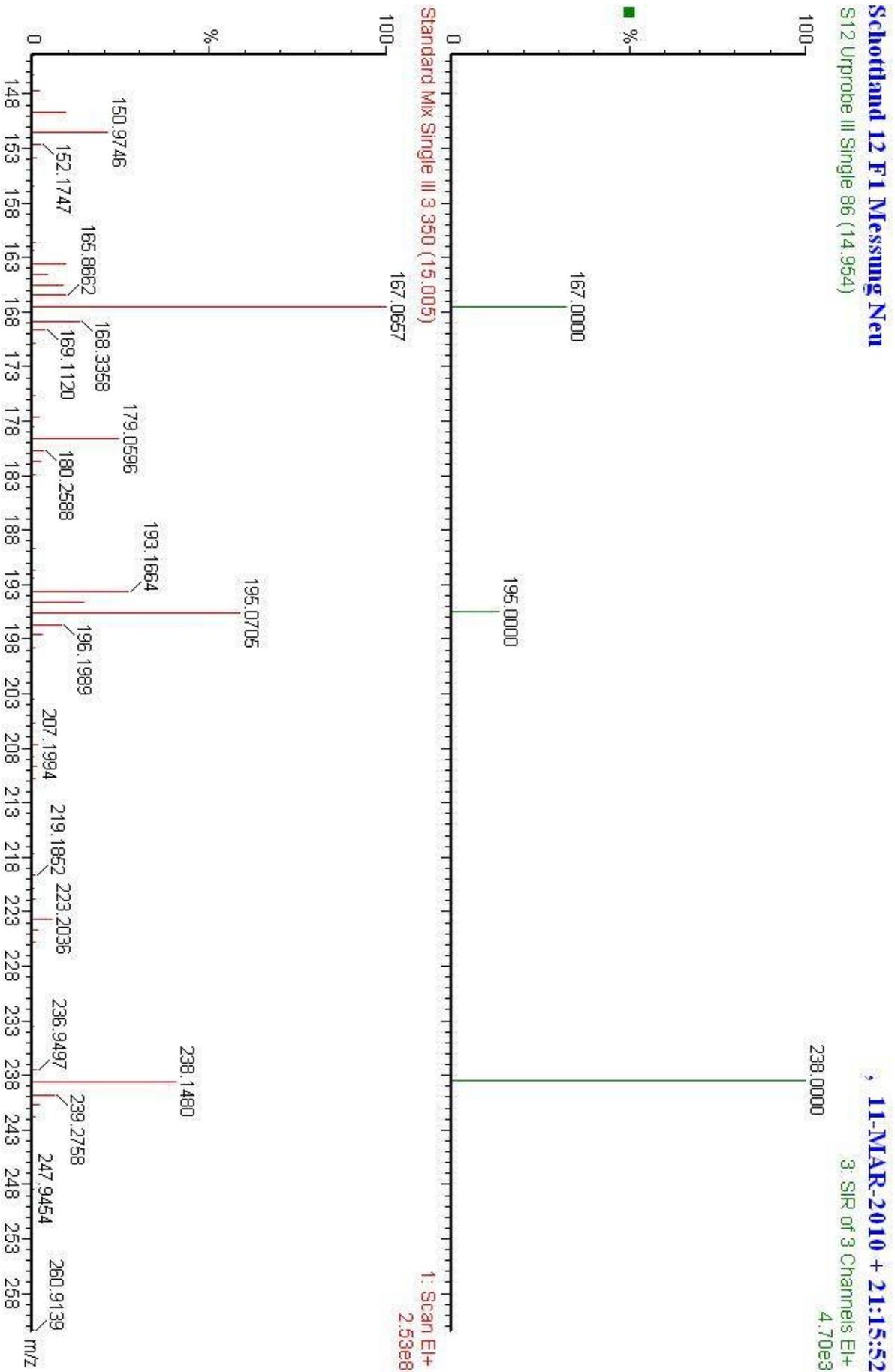


Abbildung 202 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ethylvanillin in der Urprobe von Schottland II

Schottland 12 F 1 Messung Neu

S12 Urprobe III Single

11-MAR-2010 + 21:15:52

2: SIR of 3 Channels EI+

TIC
2.00e5

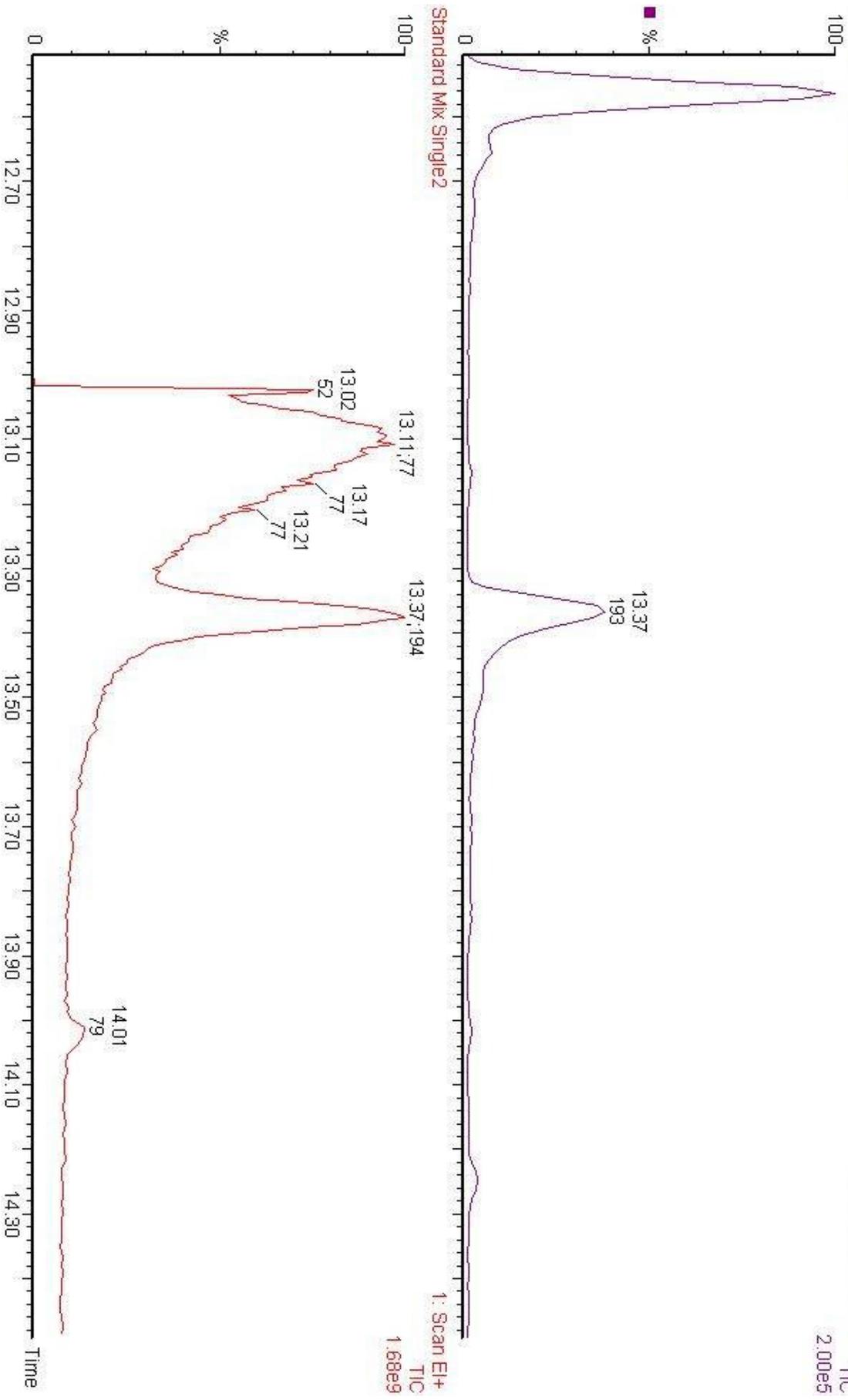


Abbildung 203 - Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillin in der Probe und im Standardgemisch in der Urprobe von Schottland II

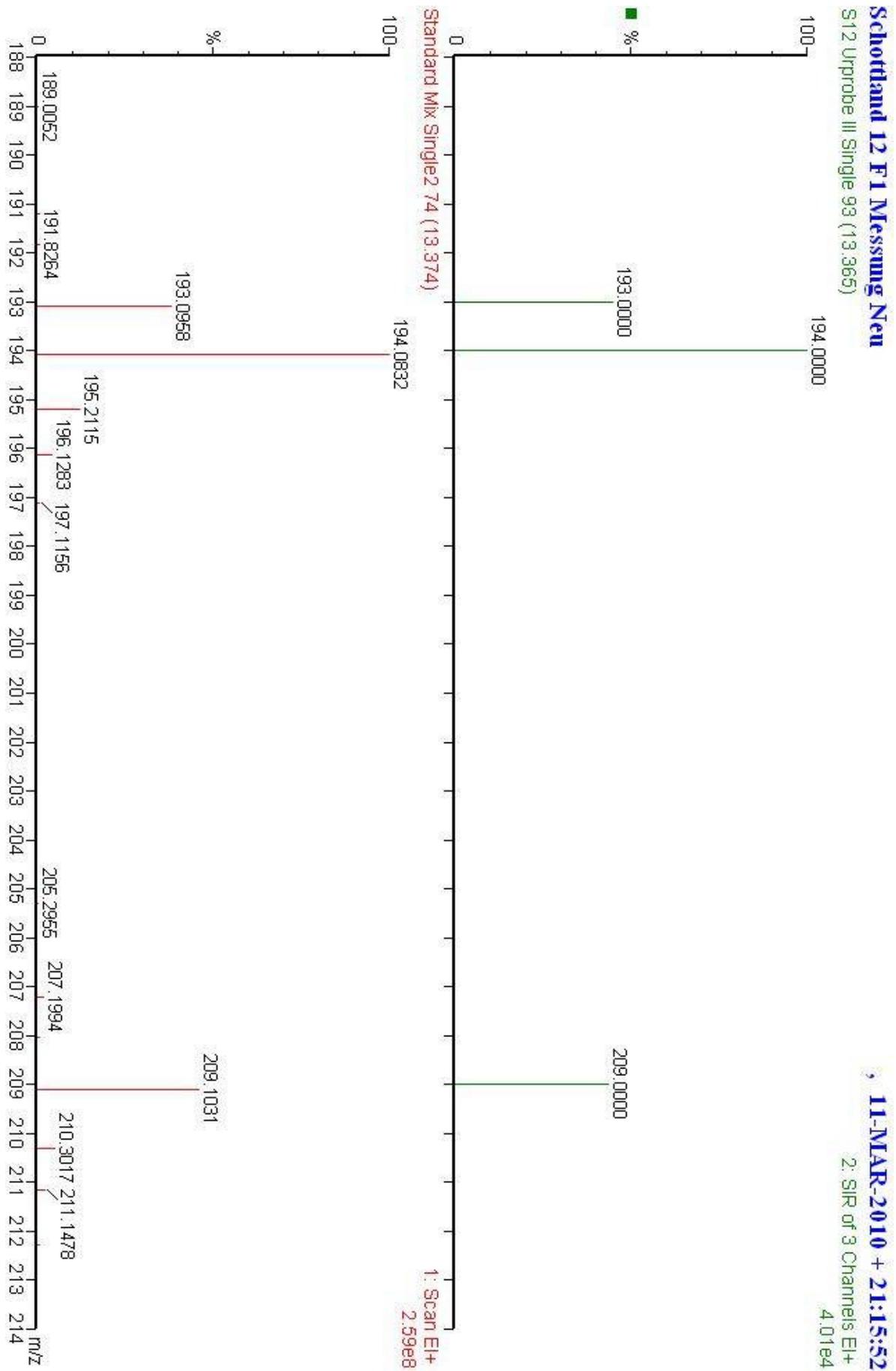


Abbildung 204 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillin in der Urprobe von Schottland II

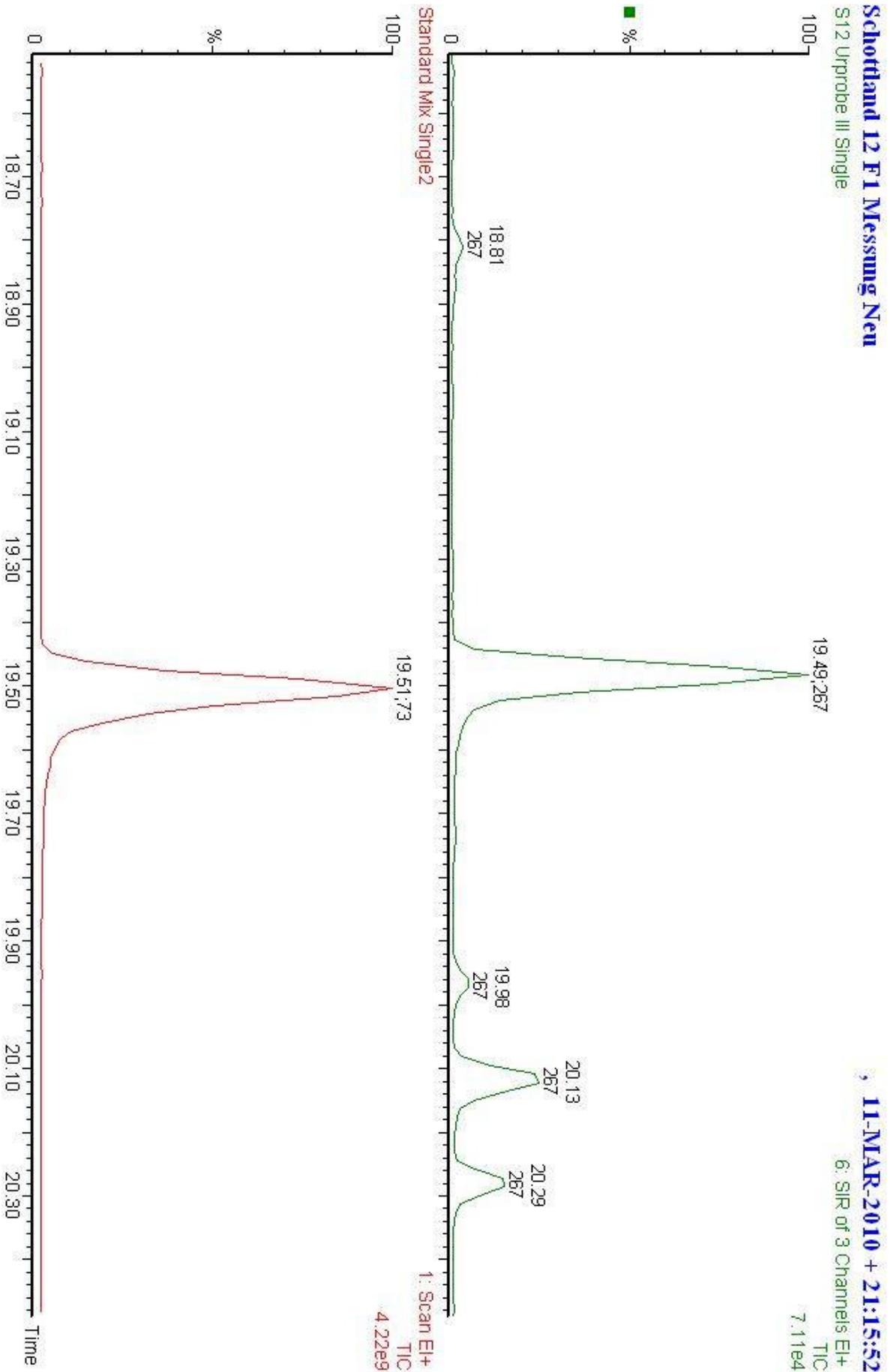


Abbildung 205 - Vergleich des MS Chromatogramms von Vanillesäure in der Probe und im Standardgemisch in der Urprobe von Schottland II

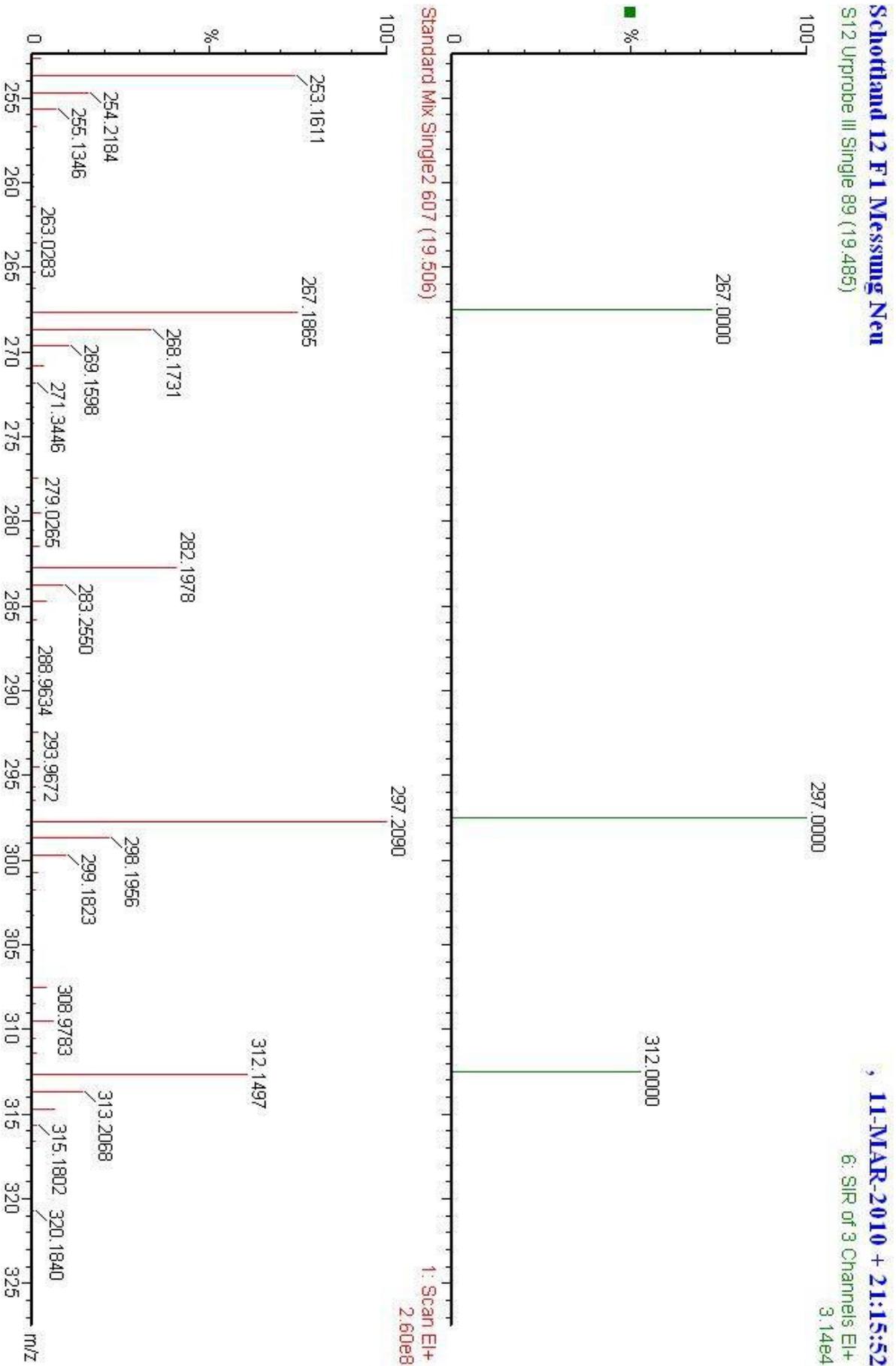


Abbildung 206 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Vanillesäure in der Urprobe von Schottland II

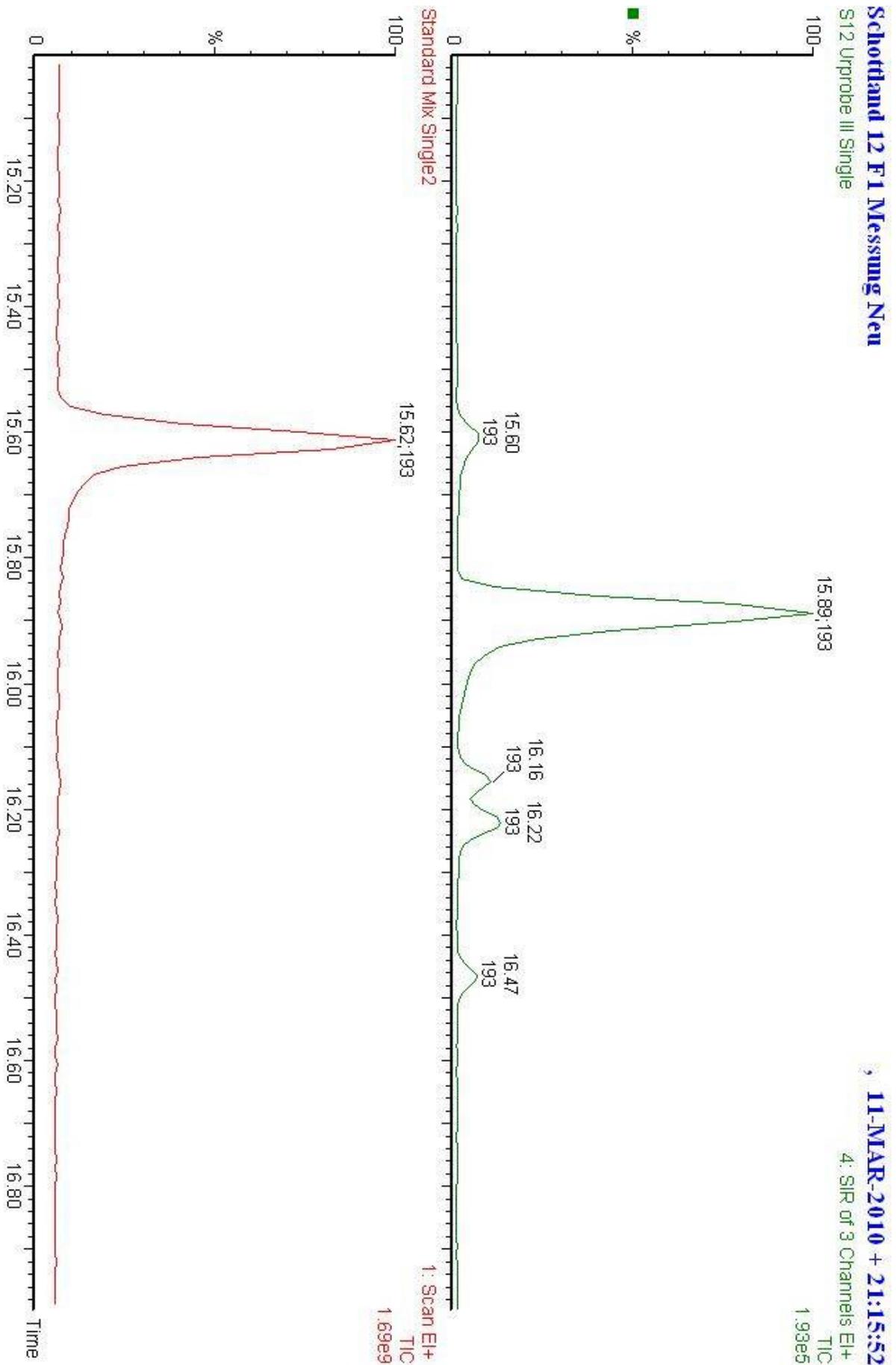


Abbildung 207 - Vergleich des MS Chromatogramms von Acetovanillon in der Probe und im Standardgemisch in der Urprobe von Schottland II

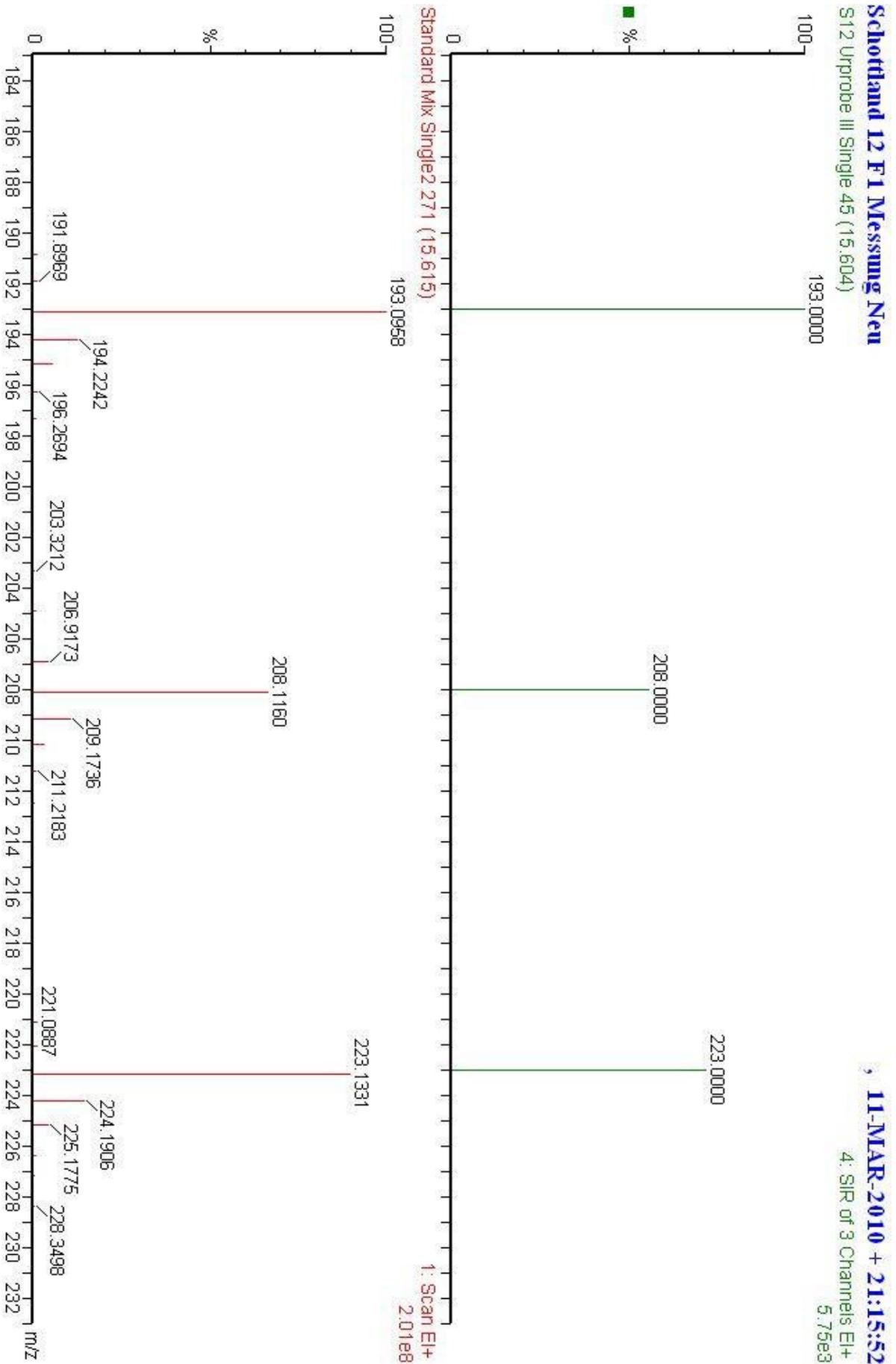


Abbildung 208 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetovanillon in der Urprobe von Schottland II

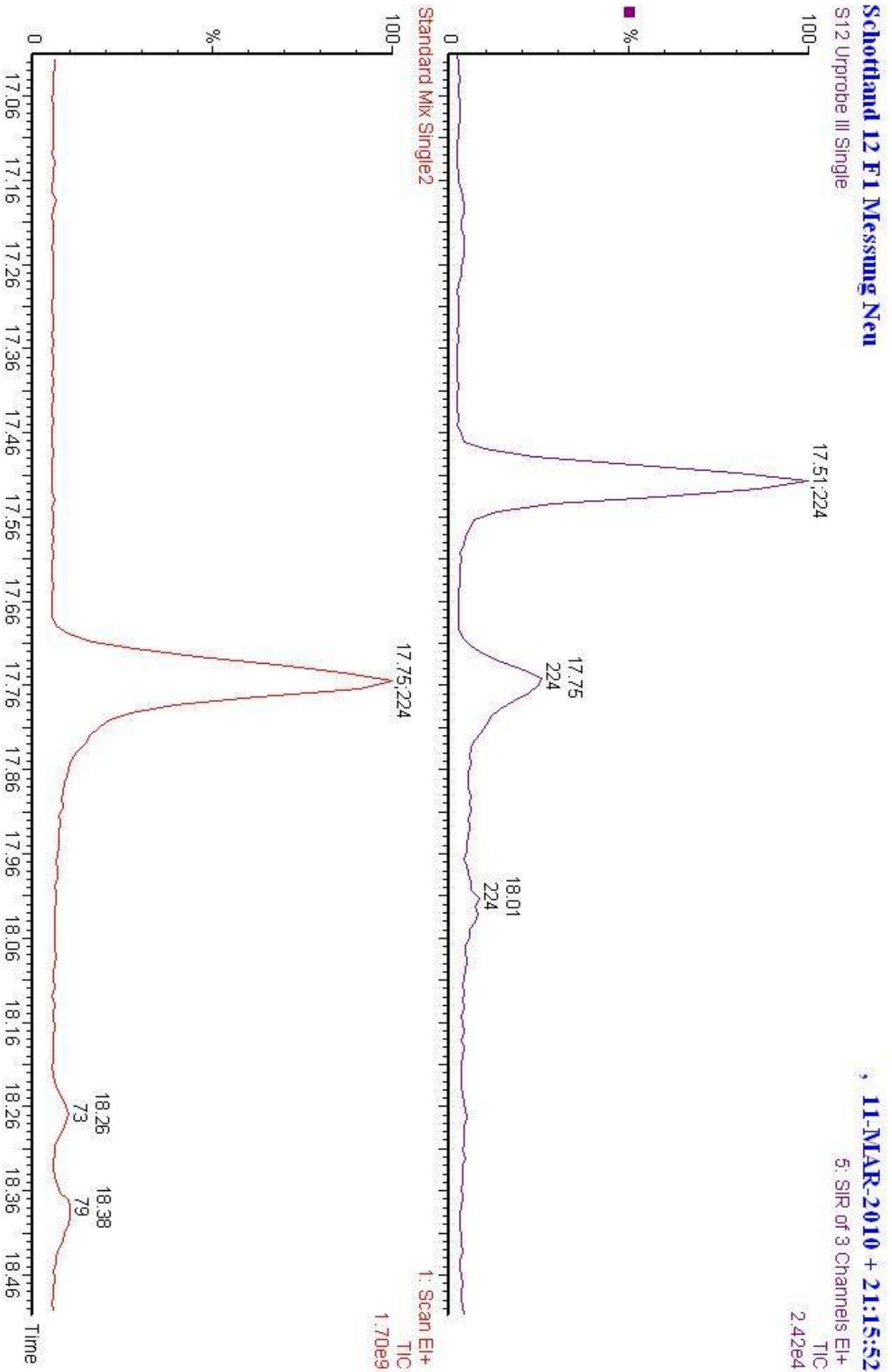


Abbildung 209 - Vergleich des MS Chromatogramms von Syringaldehyd in der Probe und im Standardgemisch in der Urprobe von Schottland II

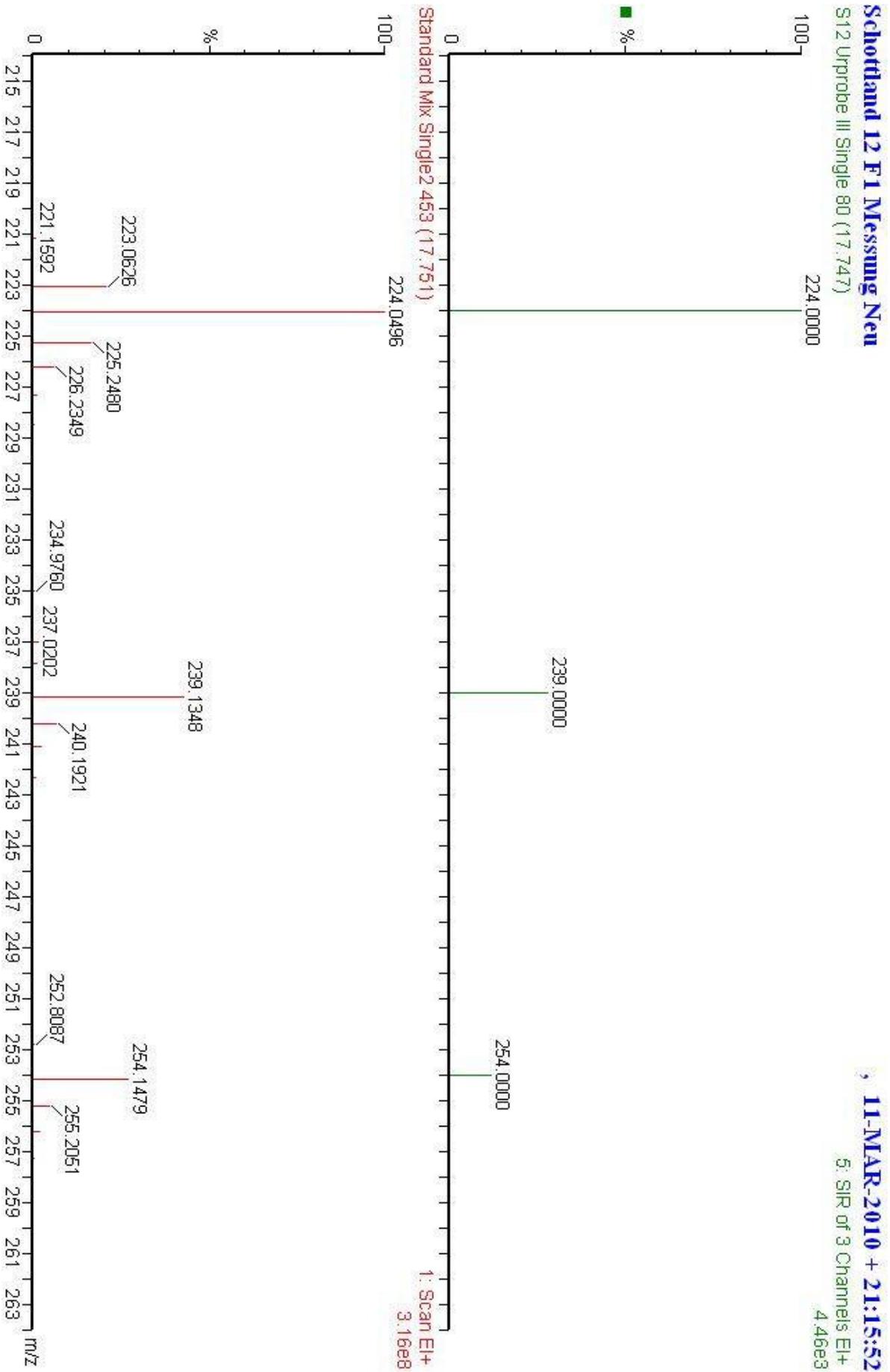


Abbildung 210 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringaldehyd in der Urprobe von Schottland II

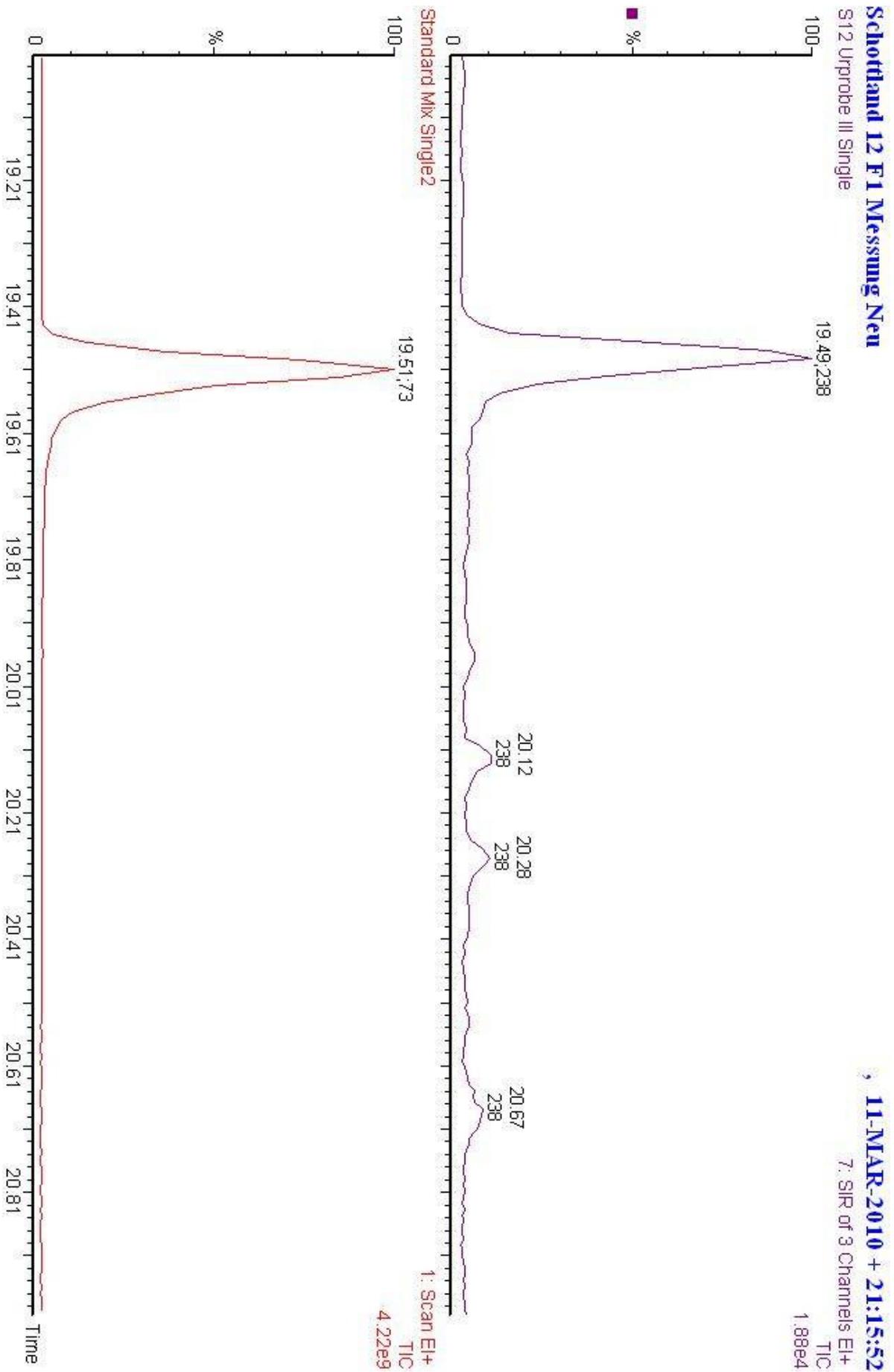


Abbildung 211 - Vergleich des MS Chromatogramms von Acetosyringon in der Probe und im Standardgemisch in der Urprobe von Schottland II

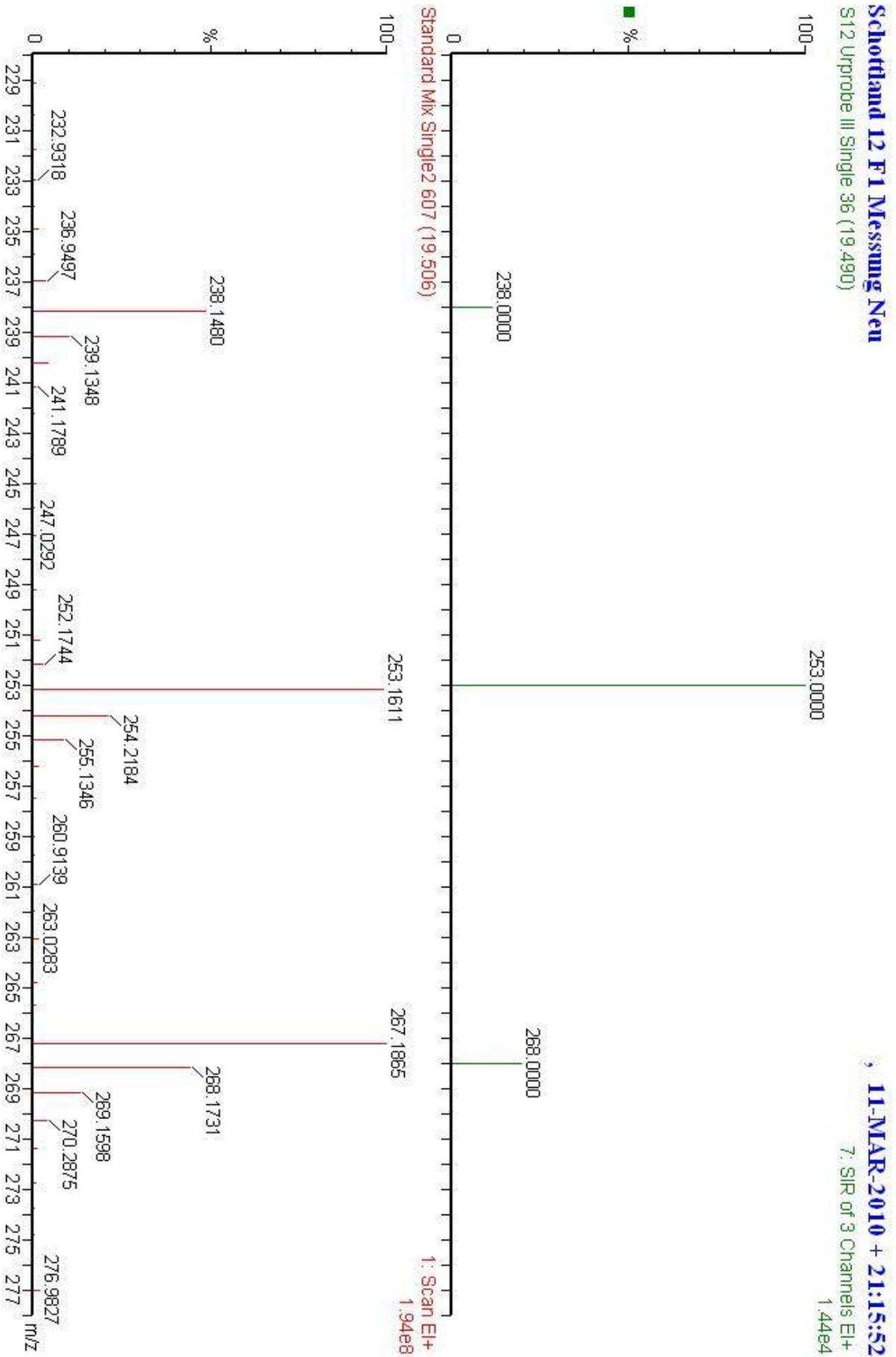


Abbildung 212 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Acetosyringon in der Urprobe von Schottland II

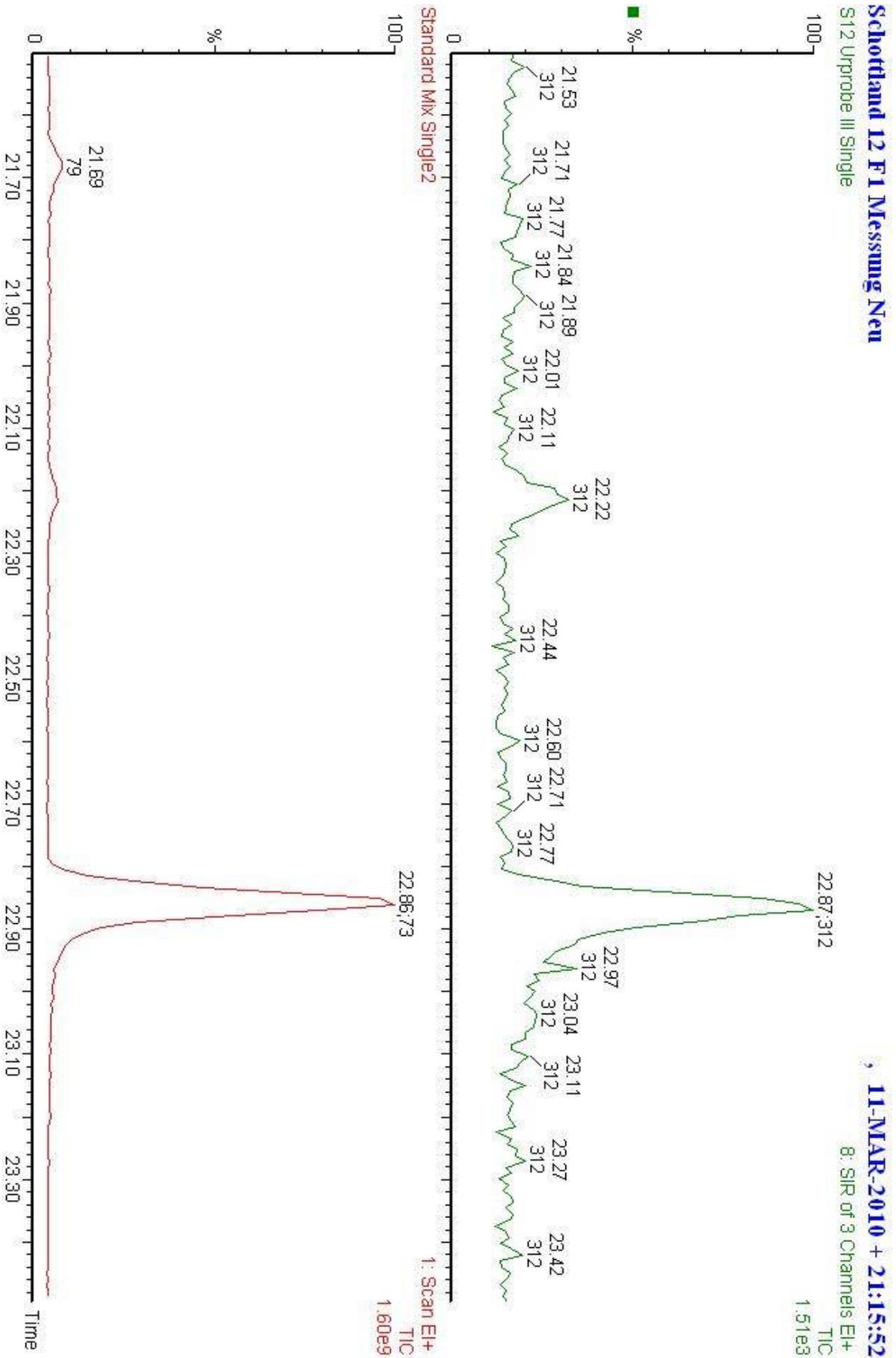


Abbildung 213 - Vergleich des MS Chromatogramms von Syringasäure in der Probe und im Standardgemisch in der Urprobe von Schottland II

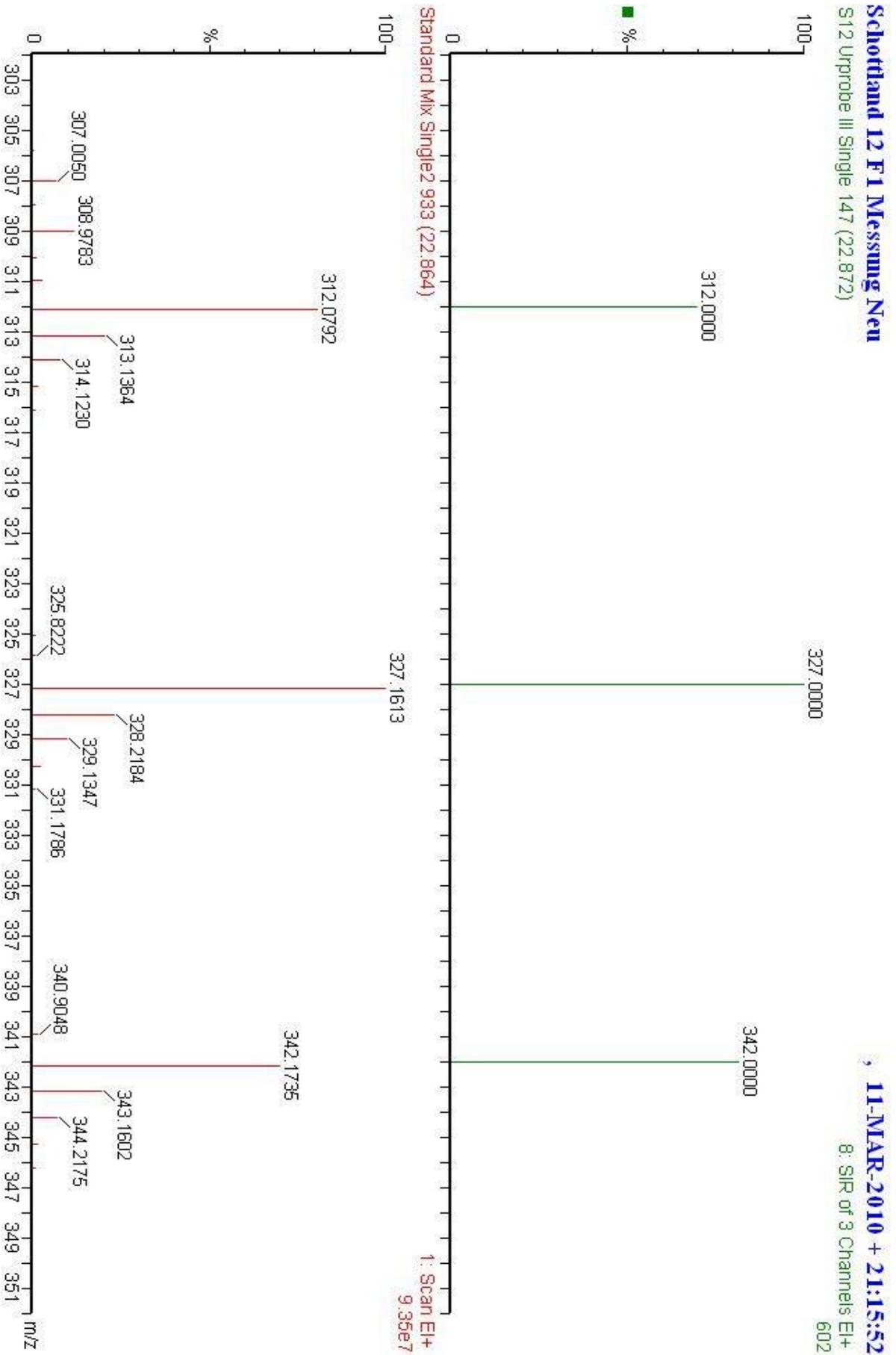


Abbildung 214 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Syringasäure in der Urprobe von Schottland II

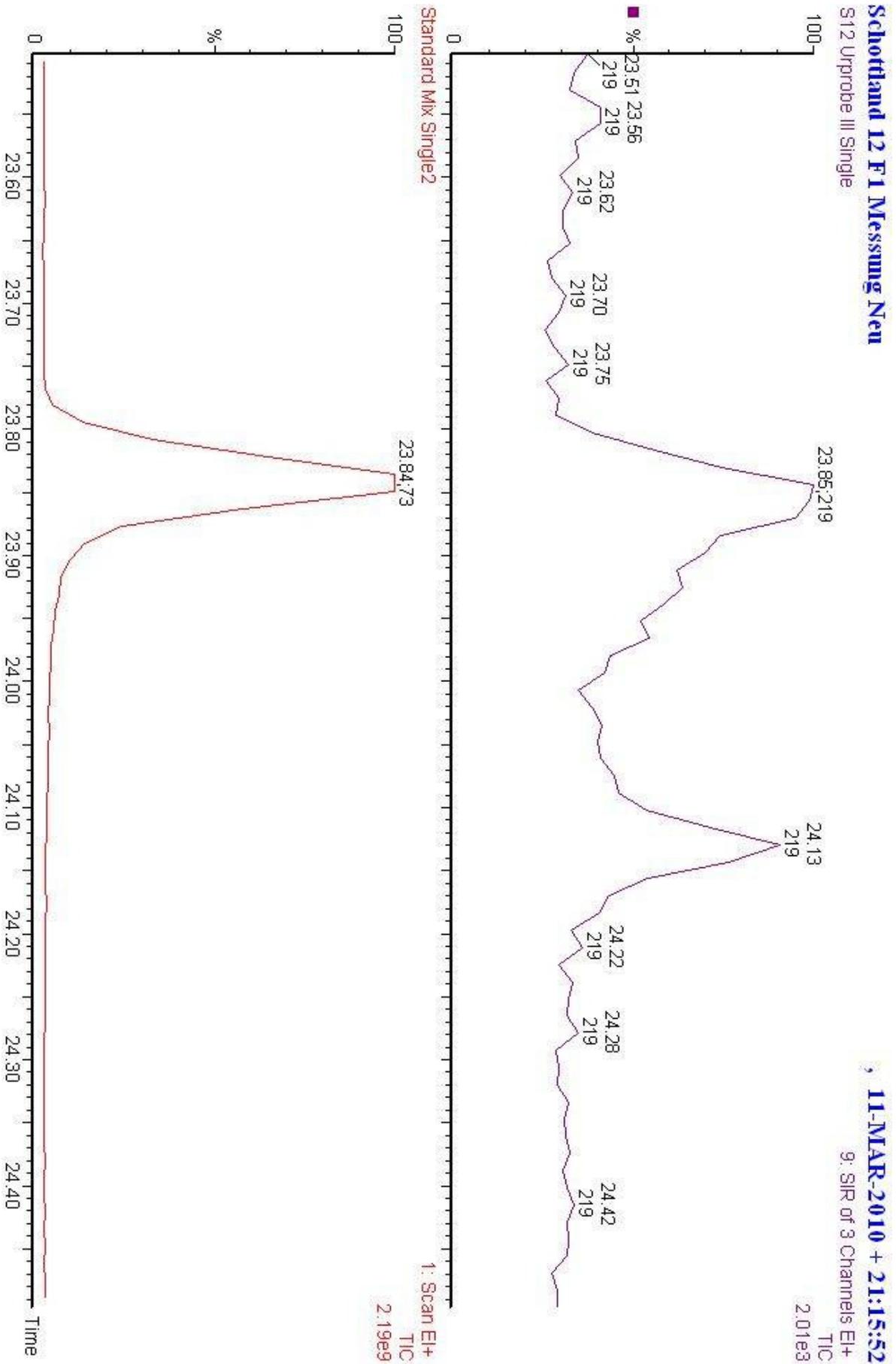


Abbildung 215 - Vergleich des MS Chromatogramms von p-Coumarinsäure in der Probe und im Standardgemisch in der Urprobe von Schottland II

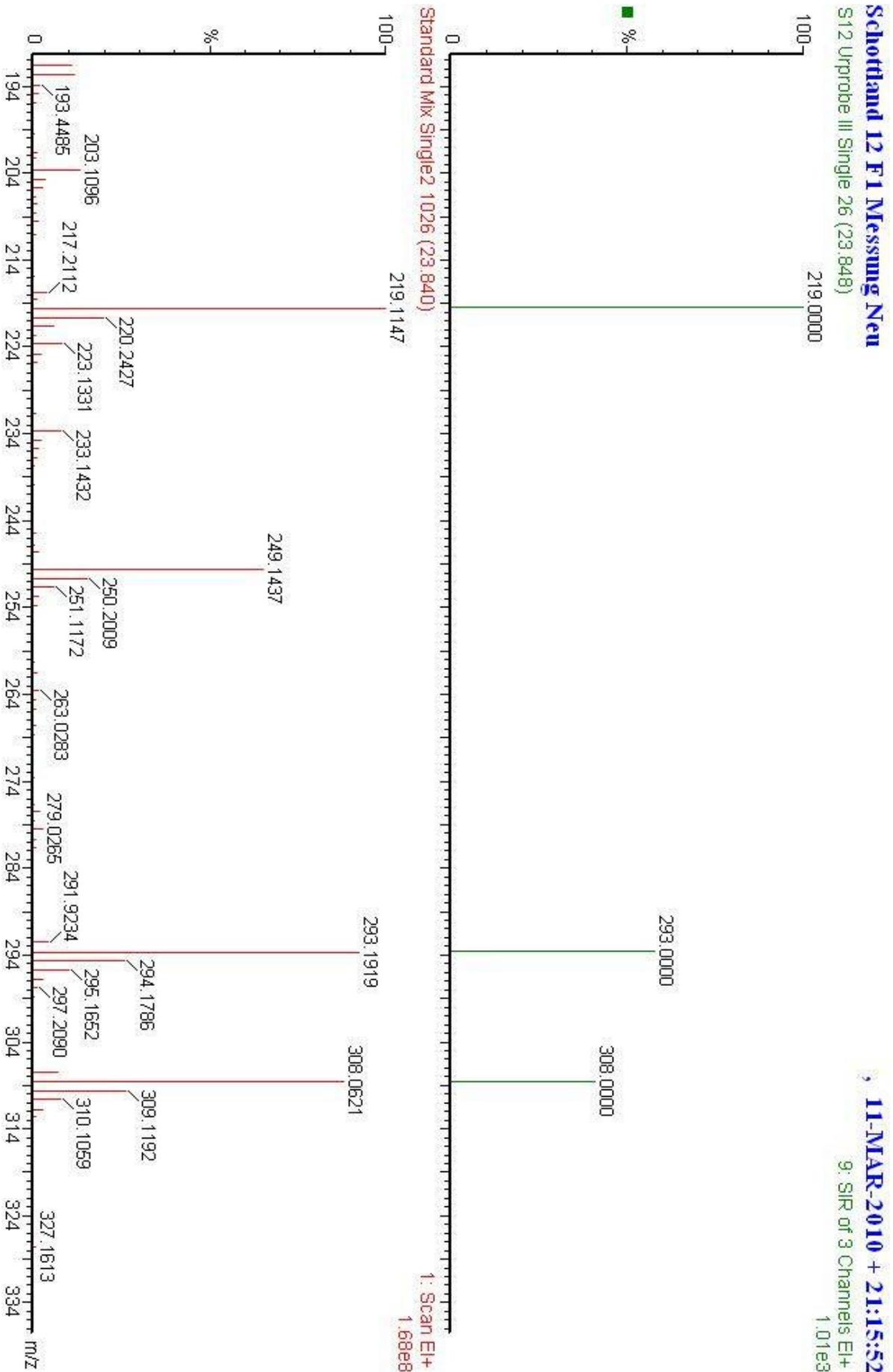


Abbildung 216 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von p-Coumarinsäure in der Urprobe von Schottland II

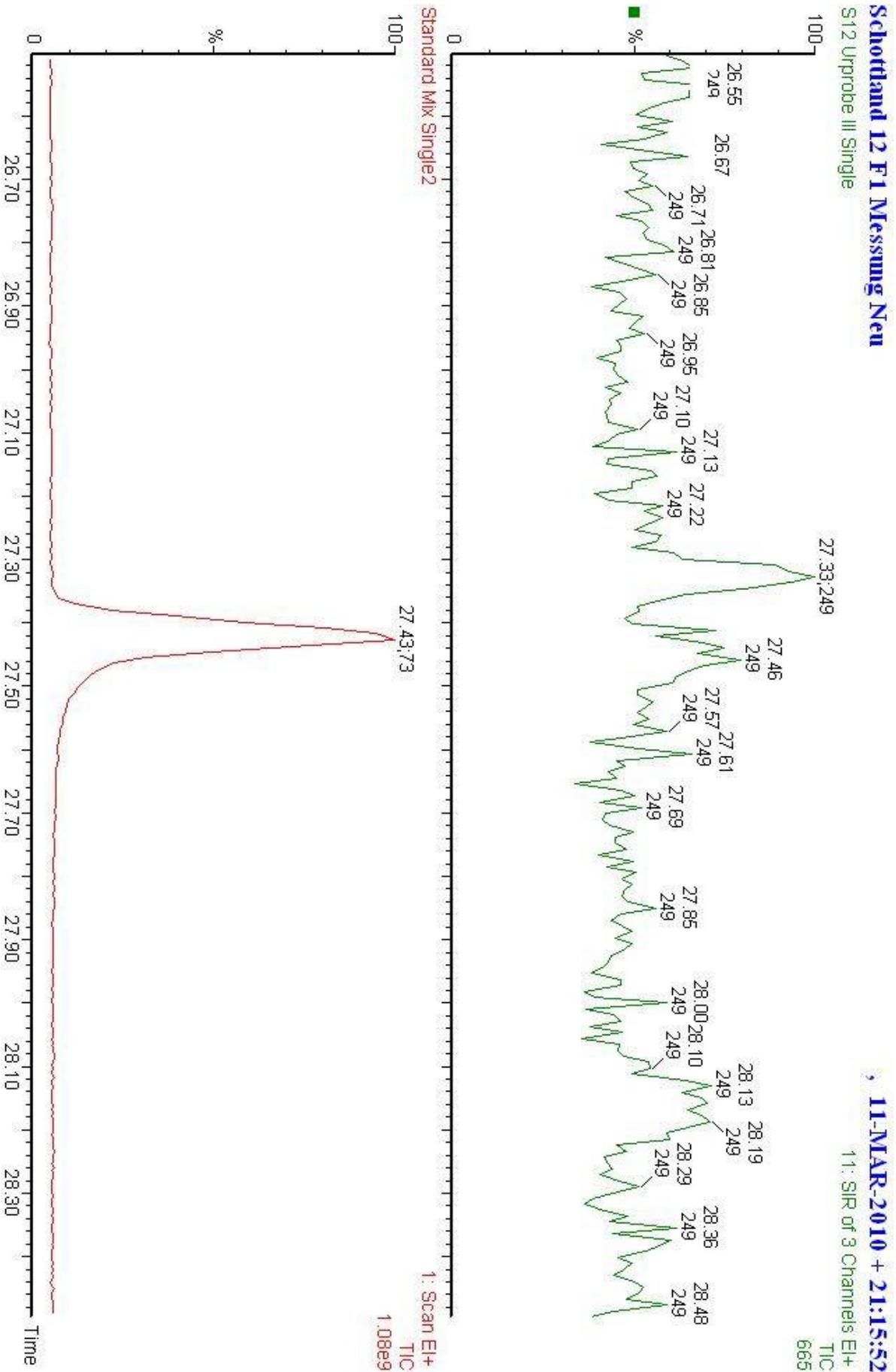


Abbildung 217- Vergleich des MS Chromatogramms von Ferulasäure in der Probe und im Standardgemisch in der Urprobe von Schottland II

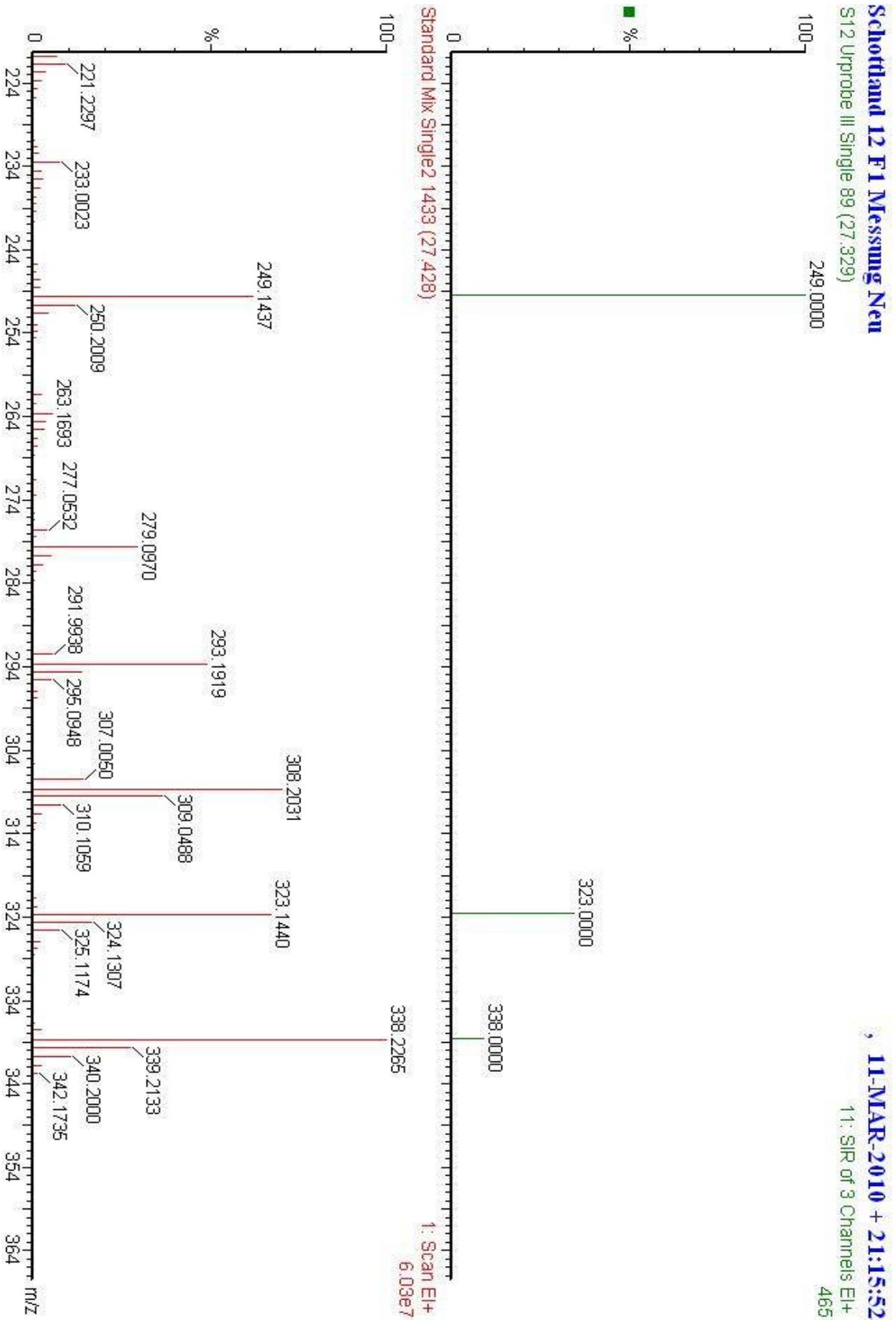


Abbildung 218 - Vergleich der detektierten Massen in der Probe und im Standardgemisch zum Zeitpunkt der übereinstimmenden Elutionszeiten von Ferulasäure in der Urprobe von Schottland II