

Band 37

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und
der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
der Universität Karlsruhe (TH)

**Alkalischer und solarinduzierter Abbau
von natürlicher organischer Materie**

Thomas Brinkmann

Herausgeber
Fritz H. Frimmel

Karlsruhe 2003

Thomas Brinkmann

Alkalischer und solarinduzierter Abbau von natürlicher organischer Materie

Herausgeber: Fritz H. Frimmel

Band 37

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)

Karlsruhe 2003

ISSN: 1612-118X

Lehrstuhl für Wasserchemie und DVGW-Forschungsstelle
am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)

Engler-Bunte-Ring 1

D-76131 Karlsruhe

Tel.: +49-(0)721-608-2580

Fax: +49-(0)721-699154

E-mail: fritz.frimmel@ciw.uni-karlsruhe.de

<http://www.wasserchemie.uni-karlsruhe.de>

Dieses Werk wird durch das deutsche Urheberrechtsgesetz und internationale Verträge urheberrechtlich geschützt. © 2003 Prof. Dr. F. H. Frimmel. Alle Rechte vorbehalten. All rights reserved.

Alkalischer und solarinduzierter Abbau von natürlicher organischer Materie

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
an der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
der Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Thomas Brinkmann

aus Warendorf

Tag des Kolloquiums:	17.01.2003
Referent:	Prof. Dr. Dr. F. H. Frimmel
Korreferent:	Prof. Dr. A. M. Braun

Sie haben einfach keine Zeit, Kitsch oder auch nur Durchschnittliches zu lesen: Sie schaffen in Ihrem Leben nicht einmal sämtliche Bände der Hochliteratur!

Arno Schmidt

Vorwort

Die Entstehung dieser Arbeit war nur durch die Unterstützung und Mitarbeit vieler Menschen möglich, denen ich an dieser Stelle ganz herzlich danken möchte.

Herrn Prof. Fritz H. Frimmel danke ich für die Möglichkeit, meine Dissertation am Lehrstuhl für Wasserchemie anfertigen zu können. Ich habe die gute instrumentelle Ausstattung sowie die liberale und für Kritik offene Gangart am Institut sehr genossen.

Für die Übernahme des Korreferats und die damit verbundenen anregenden Diskussionen danke ich Prof. André M. Braun.

Frau Dr. Gudrun Abbt-Braun danke ich für die Bereitstellung der Huminstoffe, die Hilfe im institutionellen Alltag und die sehr angenehme Zusammenarbeit bei den verschiedenen Projekten.

Ein dickes Dankeschön für die angenehme Atmosphäre am EBI geht an meine Kolleginnen und Kollegen. Durch ihre tatkräftige Mithilfe ist die Nutzung vieler verschiedener analytischer Techniken möglich geworden. Im einzelnen bedanke ich mich bei Axel Heidt (Huminstoffanreicherung), Dr. Michael Kumke (UV/VIS-Spektroskopie beim alkalischen Abbau von DOM), Tusnelda Doll und Dr. Andreas J. Schindelin (UV-Sonnensimulator), Philip Hörsch (bioverfügbarer gelöster organischer Kohlenstoff), Gabi Koliopoulos und Ulrich Reichert (Größenausschlußchromatographie), Dr. Ulrich Lankes (NMR-Spektroskopie), Ulrich Reichert und Reinhard Sembritzki (Elementaranalyse), Elly Karle (Kohlenhydrate) sowie Dr. Karlien Vercammen (Fluoreszenzspektroskopie).

Ewa Kaleta und Daniel Sartorius haben im Rahmen eines Praktikums und einer Diplomarbeit zu dieser Arbeit wesentlich beigetragen, wofür ich ihnen ganz herzlich danke. Sie haben es geschafft, mich aus der Ecke des promovierenden Einzelkämpfers herauszuholen.

Für ein immer offenes Ohr bei den Hochs und Tief meines Doktorandendaseins (und davon gab es eine Menge) danke ich meinen Büromitstreitern Dr. Andreas Gorenflo und Margit Müller.

Frau Priv.-Doz. Dr. Barbara Sulzberger danke ich für die Einladung zu einem einwöchigen Forschungsaufenthalt in die Arbeitsgruppe Aquatische Photochemie an der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG, Dübendorf/Zürich, Schweiz) und die stimulierenden Diskussionen. Frau Dr. Edith Kaiser danke ich für die intensiven Gespräche und die Betreuung sowie Hansueli Laubscher für die Unterstützung bei den Experimenten.

Bei Ulrich Becksmann vom Forschungszentrum Umwelt (FZU) der Universität Karlsruhe bedanke ich mich für die Möglichkeit, die Phytokammer im Technikum nutzen zu können.

Für die Einführung in das Textsatzsystem \LaTeX und die damit verbundene Zeitersparnis und Nervenschonung danke ich Dr. Daniel Schmitt und Dr. Klaus Braune.

Für die mitunter mühsame Korrektur dieser Arbeit bedanke ich mich bei Dr. Daniel Schmitt, Dr. Jutta Jahnel, Dr. Ulrich Lankes und Dr. Christian Zwiener.

Das Titelphoto zeigt einen kleinen Tümpel mit Braunwasser im Sonnenlicht. Es wurde in der Nähe des Hohlohsees im Nordschwarzwald aufgenommen und mir freundlicherweise von Axel Heidt zur Verfügung gestellt.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Graduiertenkollegs 366 „Grenzflächenphänomene in aquatischen Systemen und wässrigen Phasen“ und des Schwerpunktprogramms ROSIG (Refraktäre organische Säuren im Gewässer) sowie des Deutschen Vereins für das Gas- und Wasserfach (DVGW) gefördert. Durch ein Reisestipendium der International Humic Substances Society (IHSS) war es mir möglich, einige Ergebnisse dieser Arbeit auf der IHSS-Tagung im Juli 2002 in Boston vorzustellen.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meinen Eltern Bernhard und Margret Brinkmann, die mich während meines Studiums und meiner Doktorarbeit zu jeder Zeit voll unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung	2
2	Stand des Wissens	5
2.1	Gelöste organische Materie (DOM)	5
2.2	Physikalisch-chemische Charakterisierung von DOM	7
2.2.1	Überblick	7
2.2.2	UV/VIS-Spektroskopie	7
2.2.3	Fluoreszenzspektroskopie	8
2.2.4	NMR-Spektroskopie	9
2.2.5	Größenausschlußchromatographie	10
2.3	Abbau von gelöster organischer Materie	12
2.3.1	Überblick	12
2.3.2	Organisch-chemische Reaktionen mit Hydroxidionen	12
2.3.3	Alkalischer Abbau von gelöster organischer Materie	13
2.4	Grundlagen der solaren Photochemie	15
2.4.1	Lichtabsorption	15
2.4.2	Sonnenlicht	17
2.4.3	Aktinometrie	21
2.5	Photochemie in Oberflächenwässern	21
2.5.1	Überblick	21
2.5.2	Photochemie von DOM: Reaktive Spezies	22
2.5.3	Photochemie von Eisen-Komplexen	25
2.5.4	Photochemie von Kupfer-Komplexen	29
2.5.5	Photochemie von Nitrat und Nitrit	31
2.5.6	Solarinduzierter Abbau von gelöster organischer Materie	32
2.6	Analytik aliphatischer Carbonsäuren	41
2.6.1	Ionenchromatographie (IC)	41
2.6.2	Nicht-lineare Kalibrierfunktionen in der IC	41
2.6.3	Kapillarelektrophorese	43

3	Experimenteller Teil	45
3.1	Substanzen	45
3.1.1	Chemikalien	45
3.1.2	Gelöste organische Materie	45
3.2	Analytische Methoden	47
3.2.1	pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffkonzentration . . .	47
3.2.2	Gelöster organischer Kohlenstoff	47
3.2.3	Biologisch verwertbarer, gelöster organischer Kohlenstoff . . .	48
3.2.4	Elementgehalte	49
3.2.5	UV/VIS-Spektroskopie	49
3.2.6	Fluoreszenzspektroskopie	50
3.2.7	NMR-Spektroskopie	50
3.2.8	Größenausschlußchromatographie	51
3.2.9	Ionenchromatographie	51
3.2.10	Kapillarelektrophorese	53
3.3	Alkalischer Abbau von DOM	54
3.3.1	Durchführung	54
3.3.2	Probenvorbereitung	55
3.4	Solarinduzierter Abbau von DOM	57
3.4.1	Probenvorbereitung	57
3.4.2	Bestrahlungsversuche	57
3.4.3	Aktinometrie	59
4	Analytik niedermolekularer Carbonsäuren	61
4.1	Ionenchromatographie (IC)	61
4.2	Nicht-lineare Kalibrierfunktionen in der IC	64
4.2.1	Theoretische Überlegungen	64
4.2.2	Versuchsergebnisse	73
4.2.3	Vergleich von Experiment und Theorie	77
4.3	Kapillarelektrophorese	82
4.4	Probenvorbereitung für die Analytik	84
4.5	Zusammenfassung	86
5	Alkalischer Abbau von DOM	89
5.1	Basisparameter der untersuchten DOM	89
5.2	Kinetik des alkalischen Abbaus von DOM	91
5.2.1	UV/VIS-Spektroskopie	91
5.2.2	Größenausschlußchromatographie	96
5.2.3	Niedermolekulare aliphatische Carbonsäuren	98
5.3	Abbau von DOM unterschiedlicher Herkunft	104
5.3.1	UV/VIS-Spektroskopie	104

5.3.2	Niedermolekulare aliphatische Carbonsäuren	107
5.4	Zusammenfassung	109
6	Solarinduzierter Abbau von DOM	113
6.1	Aktinometrie	113
6.2	Einfluß von Bestrahlungszeit und pH -Wert	115
6.2.1	Gelöster organischer Kohlenstoff	115
6.2.2	UV/VIS-Spektroskopie	117
6.2.3	Fluoreszenzspektroskopie	123
6.2.4	NMR-Spektroskopie	125
6.2.5	Größenausschlußchromatographie	128
6.2.6	Niedermolekulare Carbonsäuren	131
6.2.7	Biologische Verwertbarkeit	136
6.3	Einfluß der Eisenkonzentration	140
6.3.1	Gelöster organischer Kohlenstoff	140
6.3.2	UV/VIS-Spektroskopie	141
6.3.3	Größenausschlußchromatographie	144
6.3.4	Niedermolekulare Carbonsäuren	144
6.4	Einfluß der Kupferkonzentration	148
6.4.1	Gelöster organischer Kohlenstoff	148
6.4.2	UV/VIS-Spektroskopie	149
6.4.3	Niedermolekulare Carbonsäuren	151
6.5	Einfluß der Nitratkonzentration	153
6.6	Zusammenfassung	154
7	Zusammenfassung und Ausblick	159
7.1	Zusammenfassung	159
7.2	Ausblick	163
	Literaturverzeichnis	164
	Abbildungsverzeichnis	190
	Tabellenverzeichnis	193
	Anhang	195
A	Symbolverzeichnis	195
A.1	Akronyme	195
A.2	Probenkürzel	197
A.3	Symbole	197
A.3.1	Griechische Buchstaben	197

A.3.2	Lateinische Buchstaben	198
B	Formeln	201
B.1	Mathematische Formeln	201
B.1.1	Fehlerrechnung	201
B.1.2	Kubische Gleichungen	202
B.1.3	Reaktionskinetik der Esterhydrolyse	203
B.2	Chemische Strukturformeln	204
C	Daten	207
C.1	Anorganische Nährsalzlösung	207
C.2	Experimentelle Kalibrierdaten	208
C.3	Photonenstromdichten des UV-Sonnen-Simulators	210

Daß einer anfängt aufzuhören, ist die
letzte Intelligenzprüfung der Menschheit.
Heinz Haber

Kapitel 1

Einleitung und Problemstellung

1.1 Motivation

Kohlenstoff nimmt im Periodensystem der Elemente eine besondere Stellung ein, da er eine gleich große Affinität zu elektropositiven wie elektronegativen Elementen hat. Als Folge davon findet sich Kohlenstoff in seinen Verbindungen in vielfältigen Bindungsformen und Oxidationsstufen. Diese Mannigfaltigkeit ist die Grundlage allen Lebens auf der Erde [1]. Die geschätzte Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff in der Biosphäre (573 Gt) wird jedoch von den gebundenen Mengen in der Litho- und Hydrosphäre deutlich übertroffen (Bodenumus: 1670 Gt; gelöst in den Ozeanen: 700 Gt; Kerogen: 15 000 000 Gt) [2].

Die in der Hydrosphäre enthaltene natürliche organische Materie (NOM = natural organic matter) läßt sich in einen gelösten Anteil, die DOM (dissolved organic matter = gelöste organische Materie) und einen partikulären unterteilen, die POM (particulate organic matter = partikuläre organische Materie). Als quantitatives Maß für die DOM wird die Konzentration an gelöstem organischen Kohlenstoff verwandt (DOC = dissolved organic carbon). DOM besteht zu einem großen Teil aus Huminstoffen (HS). Darunter wird ein heterogenes Gemisch aus höhermolekularen und biogenen organischen Substanzen verstanden. Sie entstehen durch Ab-, Auf- und Umbauprozesse von natürlichen Substanzen, die von abgestorbenem oder ausgeschiedenem pflanzlichen, tierischen und mikrobiellen Material stammen. Häufig haben HS eine gelbe bis braune Farbe. Sie gelten als refraktär, das heißt sie sind schlecht biologisch verwertbar [3, 4, 5, 6].

Aufgrund der Bedeutung von HS in der Umweltchemie und bei der Wasseraufbereitung sind zahlreiche Untersuchungen vorgenommen worden, um molekulare Strukturbestandteile zu identifizieren. Dazu können direkte, *in-situ* Methoden verwandt werden, oder die HS werden Abbaureaktionen unterworfen. Anhand der Struktur der Abbauprodukte können dann Rückschlüsse auf die ursprüngliche Huminstoffstruktur gezogen werden [7, 8, 9].

DOM und vor allem HS absorbieren Licht im UV- und sichtbaren Spektralbereich des natürlichen Sonnenlichts. Ihnen wird deshalb in den oberen Schichten von Gewässern eine Schutzfunktion für aquatische Organismen vor übermäßiger, schädlicher Strahlung zugeschrieben, vor allem im UV-B-Bereich [10, 11, 12, 13]. Zudem können sich durch die Lichtabsorption aus DOM reaktive Substanzen bilden, die den Abbau von Fremdstoffen beschleunigen [14, 15, 16]. Auf der anderen Seite unterliegt DOM bei Bestrahlung mit Sonnenlicht selbst einem photochemischen Abbau. Dieser führt neben einer Bleichung zur Bildung niedermolekularer Verbindungen sowie zur teilweisen Mineralisation. Die gebildeten Abbauprodukte, wie beispielsweise aliphatische Carbonsäuren, sind im Gegensatz zur ursprünglichen DOM häufig leichter biologisch verwertbar [12, 13, 17, 18].

Diese Prozesse spielen eine wichtige Rolle im globalen Kohlenstoffkreislauf. So wird geschätzt, daß 2–3% des DOC in den Weltmeeren jährlich photochemisch und kombiniert photochemisch-biologisch zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt werden [18]. Der photochemische Abbau gilt zudem als wichtigste Senke jener DOM, die über Flüsse in die Ozeane eingetragen wird [19, 20]. Die Abnahme der Ozonkonzentration in der Stratosphäre und die damit verbundene Zunahme an solarer UV-B-Strahlung [21] könnte zu einem verstärkten Abbau von DOM führen und somit den biogeochemischen Kohlenstoffkreislauf beeinflussen [22].

1.2 Zielsetzung

In dieser Arbeit sollten Versuche zum Abbau von DOM mit Natronlauge (Kapitel 5) und simuliertem Sonnenlicht (Kapitel 6) gemacht werden. Als Meßparameter zur Charakterisierung der stattfindenden Reaktionen sollten im wesentlichen die UV/VIS-Spektroskopie, die Größenausschlußchromatographie und die Konzentrationen an niedermolekularen aliphatischen Carbonsäuren dienen.

- Kapitel 4: Analytik niedermolekularer aliphatischer Carbonsäuren

Die qualitative und quantitative Bestimmung niedermolekularer aliphatischer Carbonsäuren sollte auf Basis der Ionenaustauschchromatographie mit Detektion der elektrischen Leitfähigkeit erfolgen. Diese Methode hat gegenüber der Gaschromatographie den Vorteil, daß bei einer genügend großen Sensitivität aufwendige Probenvorbereitungsschritte entfallen, da wäßrige Lösungen direkt analysiert werden können [23]. Aus der Literatur ist bekannt, daß bei Kopplung des Leitfähigkeitsdetektors mit einem Suppressor nicht-lineare Kalibrierfunktionen auftreten können [24], was bei der verwendeten Methode durch theoretische Überlegungen und Experimente überprüft werden sollte. Da der Leitfähigkeitsdetektor ein substanzunspezifischer Detektor ist, sollte zur Absicherung der Zuordnung eine Referenzmethode verwandt werden, die Kapil-

larzonenelektrophorese, für die ebenfalls keine Probenvorbereitung notwendig ist.

- Kapitel 5: Alkalischer Abbau von gelöster organischer Materie

Die Abbauversuche von DOM und HS sollten zu ihrer strukturellen Charakterisierung dienen. Dabei sollte der Schwerpunkt auf der Untersuchung der Kinetik und des Einflusses der Herkunft der HS liegen, da dies bisher nur wenig untersucht worden ist. Die durch Natronlauge induzierten Veränderungen sollten mittels UV/VIS-Spektroskopie und Größenausschlußchromatographie charakterisiert werden. Niedermolekulare aliphatische Carbonsäuren sollten als polare, hydrophile Abbauprodukte quantifiziert werden, da in bisherigen Arbeiten der Fokus meist auf der Untersuchung lipophiler Abbauprodukte und Struktureinheiten lag [25].

- Kapitel 6: Photochemischer Abbau von gelöster organischer Materie durch simulierte solare UV-Strahlung

Mögliche Einflußfaktoren des solarinduzierten Abbaus von DOM sind trotz seiner Bedeutung für den biogeochemischen Kohlenstoffkreislauf bisher nur unzureichend untersucht worden. In dieser Arbeit sollte deshalb das huminstoffreiche Wasser eines vermoorenden Sees unter Variation verschiedener Umweltparameter (pH-Wert, Nitrat-, Eisen- und Kupferkonzentration) mit simuliertem Sonnenlicht bestrahlt werden. Wegen der Schutzfunktion der DOM für aquatische Organismen vor übermäßiger UV-Strahlung sollte insbesondere untersucht werden, welche Umweltbedingungen ihre Photobleichung fördern oder inhibieren. Mittels spektroskopischer Methoden und der Größenausschlußchromatographie sollten die auf molekularer Ebene stattfindenden Reaktionen charakterisiert werden. Als wichtige bioverwertbare Abbauprodukte sollten niedermolekulare aliphatische Carbonsäuren bestimmt werden. Neben einer reinen Quantifizierung sollte auch ihre Bedeutung für die biologische Verwertbarkeit der gelösten organischen Materie untersucht werden.

Kapitel 2

Stand des Wissens

2.1 Gelöste organische Materie (DOM)

Die Gesamtheit der in der Hydrosphäre enthaltenen NOM unterteilt sich in einen gelösten Anteil, die DOM und einen partikulären, die POM. Unter der DOM werden alle organischen Verbindungen subsummiert, die einen Filter der Porenweite $0,45 \mu\text{m}$ passieren. Zur Quantifizierung werden die Konzentrationen an gelöstem und partikulärem organischen Kohlenstoff verwandt, DOC und POC (particulate organic carbon). Die Summe aus DOC und POC ergibt den TOC (total organic carbon = gesamter organischer Kohlenstoff) [4].

Die Konzentrationen von DOC und POC hängen von einer Vielzahl von Variablen ab, beispielsweise von der Art des Gewässers. Typische Konzentrationen für Meerwasser liegen bei $\beta(\text{DOC}) = 0,5 \text{ mg/L}$, für Grundwasser bei $0,7 \text{ mg/L}$, für Regenwasser bei 1 mg/L , für oligotrophe Seen bei $2,2 \text{ mg/L}$, für Flüsse bei 7 mg/L , für eutrophe Seen bei 12 mg/L und für Moore und Sümpfe bei 30 mg/L . Diese Werte können in Abhängigkeit von der Jahres- und Tageszeit sowie den geochemischen Bedingungen und dem Probenahmeort stark variieren. Dies gilt auch für die POC-Konzentrationen. Während in Grundwasser praktisch keine POM enthalten ist, beträgt der POC in großen Flüssen oft die Hälfte der DOC-Konzentration [4].

Die DOM besteht zu einem bedeutendem Anteil aus HS. Dabei handelt es sich um gelb-braune, heterogene, biogene und refraktäre organische Substanzen. Die Bezeichnung rührt von der Bodenkunde her, wo HS schon seit sehr viel längerer Zeit Gegenstand umfangreicher Untersuchungen waren. HS sind nicht flüchtig und weisen Molmassen von $500\text{--}5000 \text{ g/mol}$ auf. Typischerweise haben sie Massengehalte (w/w) von $50\text{--}60\%$ Kohlenstoff, $4\text{--}5\%$ Wasserstoff, $35\text{--}40\%$ Sauerstoff, $1\text{--}2\%$ Stickstoff und weniger als 1% Schwefel und Phosphor. Die wichtigsten funktionellen Gruppen sind Carboxyl-, alkoholische und phenolische Hydroxy- sowie Carbonylgruppen [3, 4].

In der Wasserchemie hat sich für HS eine operationelle Definition durchgesetzt. Das heißt, daß als HS die Gesamtheit der Stoffe bezeichnet wird, die sich mit einem

bestimmten Verfahren aus einer Wasserprobe isolieren läßt. Dabei wird die DOM-haltige Probe mit Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 2 angesäuert und die HS an ein nichtionisches, makroporöses Harz (XAD-8, Polymethacrylsäuremethylester) adsorbiert. Die HS werden anschließend mit Natronlauge bei einem pH-Wert von 12 wieder desorbiert und in einen säurelöslichen Anteil, die Fulvinsäuren (FA = fulvic acids), und einen säureunlöslichen Anteil, die Huminsäuren (HA = humic acids), fraktioniert [3, 4, 26]. Mit den auf diese Weise isolierten HS lassen sich für verschiedene Gewässertypen DOC-Bilanzierungen aufstellen. In Meerwasser finden sich 10–30% HS, in Grundwasser etwa 25%, in Flüssen und Seen 40–60% und in Feuchtgebieten 70–90%. Die höhermolekularen und unpolaren HA haben im freien Wasserkörper stets einen geringeren Anteil als die FA [4, 27].

Über die Genese von HS gibt es kontroverse Ansichten und unterschiedliche Theorien. Gemeinsam ist allen Modellen, daß HS aus natürlichen Substanzen entstehen, die von abgestorbenem oder ausgeschiedenem pflanzlichen, tierischen und mikrobiellen Material stammen. Die Prozesse können biotisch oder abiotisch verlaufen, wie beispielsweise die Polymerisationsreaktionen von phenolischen, aldehydischen und aminischen funktionellen Gruppen. Bei aquatischen HS spielt in der photischen Gewässerzone auch die Oxidation unter Vermittlung von Sonnenlicht eine Rolle. Als HS-Präkursoren gelten Biopolymere wie Polysaccharide, Lignine und Proteine sowie niedermolekulare Substanzen, die in die HS-Moleküle eingebaut werden [4, 5, 28].

Für die Struktur und Eigenschaften der HS spielen die jeweiligen biogeochemischen Bedingungen der Genese eine wesentliche Rolle. Aquatische HS stammen sowohl aus externen, allochthonen Quellen (Pflanzen, Böden) als auch aus autochthonen Quellen innerhalb des Gewässers (Mikroorganismen, insbesondere Algen). Stark mikrobiell beeinflusste HS weisen meist einen deutlich höheren aliphatischen Anteil und ein größeres N/C-Verhältnis auf als HS, die sich aus pflanzlichem, ligninhaltigem Material gebildet haben. Das Alter von HS hat ebenfalls einen wichtigen Einfluß auf ihre Eigenschaften [28].

In aquatischen Systemen sind HS an einer Vielzahl von Reaktionen und Prozessen beteiligt. Von besonderer Bedeutung ist ihre Fähigkeit zur Bindung von Fremdstoffen wie Metallionen und Xenobiotika, wodurch deren biologische Verfügbarkeit sowohl hinsichtlich toxischer als auch nutritiver Wirkung sowie deren Abbau- und Transportverhalten entscheidend beeinflusst wird [29, 30, 31, 32].

Aquatische HS spielen auch eine wichtige Rolle bei der Trinkwasseraufbereitung. Obwohl sie aus gesundheitlicher Sicht unbedenklich sind, beeinflussen sie verschiedene Aufbereitungsschritte in nicht unerheblichem Maße. Bei der Flockung sollen kolloidale und suspendierte Feststoffteilchen abgetrennt werden. HS können dabei einerseits die Stabilität diverser Partikel erhöhen und andererseits selbst mit den Flockungsmitteln (Al- und/oder Fe(III)-Salze) unlösliche Verbindungen bilden. Durch die konkurrierende Sorption auf Aktivkohle wird die Entfernung von Spurenverunreinigungen erschwert und die Filterlaufzeiten verringern sich. Bei der Ozonung

wird ein Teil der HS oxidiert. Dabei erhöht sich deren biologische Verwertbarkeit und damit das Risiko einer Wiederverkeimung im Leitungsnetz. Bei der Desinfektion mit Chlor werden aus HS unerwünschte, chlorierte Desinfektionsnebenprodukte gebildet, beispielsweise Trihalogenmethane und Halogenessigsäuren. Einige dieser Substanzen werden als kanzerogen eingestuft [29, 30, 31, 33].

2.2 Physikalisch-chemische Charakterisierung von gelöster organischer Materie

2.2.1 Überblick

Die zahlreichen Forschungsarbeiten der letzten Jahrzehnte haben gezeigt, daß DOM und HS keine einheitliche Struktur zugeordnet werden kann [6, 7]. Dies und die Tatsache, daß HS in Gewässern normalerweise nur in kleinen Konzentrationen vorkommen, stellen die Analytik vor große Herausforderungen.

Zur physikalisch-chemischen Charakterisierung können direkte, *in-situ* Methoden wie die UV/VIS- und die Fluoreszenz-Spektroskopie verwandt werden (2.2.2 und 2.2.3). Diese haben den Vorteil, daß sie die Struktur und Eigenschaften der DOM nicht oder nur wenig verändern. Allerdings ist der Rückschluß von den spektroskopischen Eigenschaften auf die molekulare Struktur häufig schwierig. Dagegen liefern die NMR- (nuclear magnetic resonance, 2.2.4) und die IR-Spektroskopie (Infrarot) detaillierte Informationen über chemische Bindungsverhältnisse. Auf Grund der geringen Sensitivität der NMR-Spektroskopie ist es allerdings nötig die DOM vorher anzureichern, was meist mittels Gefriertrocknung geschieht. Zur Bestimmung der Größe und Form von DOM wird vielfach die Größenausschlußchromatographie (SEC = size-exclusion chromatography) eingesetzt (2.2.5). Das reine Größenausschlußprinzip ist allerdings von Wechselwirkungen der Analyten mit dem porösen Trenngel überlagert [32, 33].

2.2.2 UV/VIS-Spektroskopie

DOM und vor allem HS absorbieren Strahlung über einen großen Wellenlängenbereich hinweg, wohingegen in natürlichen Wässern vorkommende anorganische Wasserinhaltsstoffe keine signifikante Lichtabsorption für $\lambda > 230$ nm zeigen. Grundlage für die Absorption ist die elektronische Anregung von Mehrfachbindungen, die in Aromaten, Alkenen, Carbonylen und konjugierten Systemen vorkommen [30, 34, 35].

Das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz wird für DOM in der Form

$$A_\lambda = a_\lambda d \quad (2.1)$$

angegeben, wobei A_λ die Absorption, a_λ der spektrale, dekadische Absorptionskoeffizient bei der Wellenlänge λ und d die Schichtdicke ist. In der Literatur finden sich häufig auf den jeweiligen DOC-Wert normierte, spezifische UV-Absorptionen $SUVA_\lambda$.

$$SUVA_\lambda = \frac{a_\lambda}{\beta(\text{DOC})} \quad (2.2)$$

Der $SUVA_{254 \text{ nm}}$ bewegt sich bei isolierten HS typischerweise im Bereich von 1–7 L/(mg·m), der $SUVA_{436 \text{ nm}}$ im Bereich von 0,1–0,6 L/(mg·m). Die höhermolekularen HA zeigen eine stärkere $SUVA_\lambda$ als die niedermolekularen FA [30, 36].

Die Vielzahl von Chromophoren in DOM und HS und ihre zahlreichen Wechselwirkungen untereinander führen dazu, daß keine charakteristischen Banden auftreten. Meist liegt ein exponentieller Anstieg der Absorption zu kürzeren Wellenlängen hin mit einer Schulter zwischen $\lambda = 240$ und 270 nm vor [30, 34, 35]. Die Absorptionskoeffizienten können durch die Gleichung

$$a_\lambda = a_{\lambda_0} \exp(-S(\lambda - \lambda_0)) \quad (2.3)$$

beschrieben werden, wobei a_{λ_0} den Absorptionskoeffizienten bei der Referenzwellenlänge λ_0 darstellt und S einen Parameter, der beschreibt, wie stark die Absorption mit zunehmender Wellenlänge abnimmt. Die Werte für $a_{300 \text{ nm}}$ und S reichen von $< 0,1 \text{ m}^{-1}$ und $0,02 \text{ nm}^{-1}$ für „blaue“ Meerwässer bis zu $> 50 \text{ m}^{-1}$ und $0,013\text{--}0,018 \text{ nm}^{-1}$ für „braune“ Süßwässer [37, 38, 39]. Die Werte für S sind für FA größer als für HA und steigen mit zunehmender Molmasse und sinkendem Aromatengehalt der DOM [20]. Bei der Bestrahlung von DOM mit Sonnenlicht sind sowohl Zunahmen [40, 41, 42] als auch Abnahmen [43, 44] von S beobachtet worden.

Das Fehlen charakteristischer Banden führt dazu, daß die UV/VIS-Spektroskopie nur eingeschränkt zur Identifikation struktureller Bestandteile von DOM dienen kann. Allerdings ist eine Zunahme des Verhältnisses $a_{250 \text{ nm}}/a_{365 \text{ nm}}$ mit einer abnehmenden mittleren Molmasse korreliert worden [38, 45, 46, 47].

Die Differenzspektroskopie stellt eine weitere Möglichkeit dar, Veränderungen an DOM zu untersuchen. Die Differenzabsorption ist definiert als die Änderung der Absorption einer Probe (vorher minus nachher), die durch eine chemische Reaktion hervorgerufen wird [48].

$$\Delta A = A_0 - A \quad (2.4)$$

Aus den so zugänglichen Differenzspektren können die Wellenlängenbereiche ermittelt werden, die besonders empfindlich auf Veränderungen reagieren, wie beispielsweise Oxidationen mit Chlor und Veränderungen des pH-Wertes.

2.2.3 Fluoreszenzspektroskopie

Bei der Absorption von UV/VIS-Strahlung werden Moleküle aus ihrem elektronischen Grundzustand in angeregte elektronische und oszillatorische Zustände über-

führt. Die meisten Moleküle geben die zusätzliche Energie in Form von Wärme wieder an die Umgebung ab. Einige Moleküle sind jedoch in der Lage die überschüssige Energie in Form von Licht größerer Wellenlänge wieder zu emittieren (vgl. Jablonsky-Diagramm, S. 16). Dabei handelt es sich vor allem um Verbindungen mit delokalisierten Elektronensystemen. Elektronendonoren-Substituenten an Aromaten wie -OH und -NH₂ erhöhen die Fluoreszenzquantenausbeute, während Elektronenakzeptoren wie -CO₂H sie erniedrigen. Alkoxy-, Hydroxy-, Carbonyl- und Aminosubstituenten verschieben die Fluoreszenz darüberhinaus zu längeren Wellenlängen [34, 49].

Es gibt verschiedene Arten von Fluoreszenzspektren. Beim Emissionsspektrum wird bei konstanter Wellenlänge des anregenden Lichts λ_{ex} die Fluoreszenzintensität bei verschiedenen Emissionswellenlängen gemessen ($I_F = f(\lambda_{em})$). Das Anregungsspektrum erhält man mit konstantem λ_{em} als $I_F = f(\lambda_{ex})$. Im Fall von Einzelsubstanzen entspricht das Anregungsspektrum dem UV/VIS-Absorptionsspektrum. Von totalen Lumineszenzspektren spricht man, wenn sowohl λ_{ex} als auch λ_{em} variiert werden [34].

Für HS wurde in solchen totalen Lumineszenzspektren mehrfach die Existenz von zwei Fluoreszenzmaxima gezeigt. Die Strukturlosigkeit der Banden macht Rückschlüsse auf molekulare Bausteine von HS aber unmöglich [35, 50, 51]. Allerdings korreliert die Fluoreszenzintensität mit der Molmasse. Für niedermolekulare Fraktionen der DOM, beispielsweise FA, werden höhere Fluoreszenzemissionen gefunden als für höhermolekulare, beispielsweise HA. Dieses Verhalten ist der UV/VIS-Absorption genau entgegengesetzt. Das Verhältnis der Absorption zur Fluoreszenzintensität kann deshalb dazu benutzt werden, das Verhältnis der HA zu den FA in einer Probe abzuschätzen [49]. Außerdem geben die Fluoreszenzspektren Hinweise auf die Herkunft der DOM (terrestrisch/pflanzlich versus mikrobiell; Flüsse versus Meere) [50, 52].

2.2.4 NMR-Spektroskopie

Die NMR- oder kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie wird zur Strukturaufklärung von organischen Substanzen verwendet. Bestimmte Atomkerne, die einen Gesamtdrehimpuls („Kernspin“) und somit ein magnetisches Moment besitzen, beispielsweise ¹H oder ¹³C, orientieren sich in einem starken äußeren Magnetfeld. Dabei präzediert das magnetische Moment um die Achse der magnetischen Induktion B_0 des äußeren Magnetfeldes. Für die Orientierung der Spins im Magnetfeld existieren diskrete Einstellmöglichkeiten, die energetisch verschieden sind (Kern-Zeeman-Effekt). Im thermodynamischen Gleichgewicht sind diese Energieniveaus entsprechend einer Boltzmann-Verteilung besetzt. Durch Einstrahlung von hochfrequenter elektromagnetischer Strahlung können Resonanz-Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus erzeugt werden, die Spins „klappen um“. Die anschließende Relaxation führt zur Energieabgabe in Form von Wärme. Die Energiedifferenz ΔE und

die ihr entsprechende Resonanzfrequenz ν_0 sind zur magnetischen Induktion B_0 des äußeren Magnetfeldes proportional. γ wird als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet [53, 54].

$$\Delta E = h\nu_0 = \frac{h}{2\pi}\gamma B_0 \quad (2.5)$$

Die effektive magnetische Induktion am Kernort wird von der Umgebung des betrachteten Kerns beeinflusst. So wird das externe Magnetfeld durch die Elektronenhülle des Atoms abgeschirmt. Diese Abschirmung führt zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenzen. Abhängig vor allem vom chemischen Bindungszustand eines Atoms treten unterschiedliche Resonanzfrequenzen der Kerne auf. Diese werden zur besseren Vergleichbarkeit auf einen externen oder zugegebenen internen Standard bezogen, häufig Tetramethylsilan (TMS). Die chemische Verschiebung δ ist eine dimensionslose Größe, die auf einer ppm-Skala angegeben wird. Sie ergibt sich aus

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{\nu_0 - \nu_{TMS}}{\nu_0} \quad (2.6)$$

Dabei ist $\Delta\nu$ der Frequenzunterschied zwischen ν_0 und der Resonanzfrequenz von TMS ν_{TMS} [53]. In Tabelle 2.1 sind chemische Verschiebungsbereiche in ^{13}C NMR-Spektren und die zugehörigen funktionellen Gruppen aufgeführt [32, 54].

In der Regel werden NMR-Spektren durch Integration quantitativ ausgewertet. Die Intensitäten der Meßsignale sind proportional zu der vorhandenen Anzahl an Kernen einer Probe. Zur Untersuchung der Struktur von NOM findet wegen ihrer besseren Empfindlichkeit meist die Festkörper-NMR-Spektroskopie ihre Anwendung. Zur Unterdrückung und Verminderung der starken anisotropen Wechselwirkungen werden spezielle Techniken verwendet, wie beispielsweise MAS (magic angle spinning) und Hochleistungs-Protonen-Entkopplung. Eine Möglichkeit zur Steigerung der Empfindlichkeit ist unter Umständen die Kreuzpolarisation (CP, cross polarization) [54].

2.2.5 Größenausschlußchromatographie

Bei der SEC, auch bekannt unter dem Namen Gelfiltrationschromatographie, dringen Moleküle in Abhängigkeit von ihrer Größe in unterschiedlichem Maße in ein poröses Gel ein. Kleine Moleküle werden deshalb bei einer chromatographischen Auftrennung stärker retardiert als große, die von der Penetration in die Poren ausgeschlossen sind. Die für die Trennung entscheidende Größe ist der hydrodynamische Radius der Stoffe. Zur besseren Vergleichbarkeit von Chromatogrammen wird häufig der dimensionslose Verteilungskoeffizient K_d angegeben.

$$K_d = \frac{V_e - V_0}{V_p - V_0} \quad (2.7)$$

Tabelle 2.1: Chemische Verschiebungsbereiche und deren Zuordnung zu funktionellen Gruppen in ^{13}C NMR-Spektren von NOM (TMS-Skala) [32, 54].

δ (ppm)	funktionelle Gruppen
0–50	Aliphaten sp ³ -C; Methylgruppen; primäre aliphatische Amine
50–60	Überlappungs-Region Aliphaten und O-Alkyl-C; Methoxygruppen quartärer aliphatischer C; α -C von Aminosäuren sekundäre aliphatische Amine; einfache aliphatische Ether
60–100	O-Alkyl-Kohlenstoff sp ³ -C mit ein- oder zweifacher O-/N-Substitution (Kohlenhydrate)
100–140	un-/C-substituierte Aromaten und Olefine sp ³ -C mit mehrfacher O-/N-Substitution
140–160	O-/N-substituierte Aromaten und Olefine
160–190	Carboxylgruppen Carbonsäuren; Ester; Amide
190–220	Carbonylgruppen Aldehyde; Ketone; Chinone

Dabei ist V_e das Elutionsvolumen des Analyten, V_0 das Ausschlußvolumen (das Elutionsvolumen für vollständig ausgeschlossene Moleküle) und V_p das Permeationsvolumen (das Elutionsvolumen für vollständig permeierende Moleküle) [55, 56].

Als stationäre Phase stehen in der SEC verschiedene Materialien zur Verfügung. Allen gemeinsam ist jedoch, daß sie durch verschiedene funktionelle Gruppen ($-\text{O}^-$, $-\text{CO}_2^-$) an der Oberfläche eine negative Ladung tragen, was dazu führt, daß die ebenfalls negativ geladenen HS elektrostatisch abgestoßen werden und die Trennung nach der Molekülgröße von einem Ionenausschlußeffekt überlagert wird. Dies kann abgeschwächt werden, indem als Eluent ein Puffer verwandt wird, der die elektrostatischen Wechselwirkungen vermindert. Allerdings ist bei hohen Ionenstärken und insbesondere unpolaren Stoffen mit hydrophoben Wechselwirkungen (van der Waals) der Analyten mit der Gelmatrix zu rechnen, die zu einer Retardation führen. Im schlechtesten Fall eluiert das Substanzgemisch während der chromatographischen Analyse nicht vollständig von der Säule. Die beiden Nebeneffekte können bei der SEC nicht vermieden werden. Die Eluentzusammensetzung und die Probenmatrix haben deshalb einen wesentlichen Einfluß auf die Qualität der Chromatogramme [55, 56].

Meist wird ein UV- oder Fluoreszenzdetektor an die SEC gekoppelt. Dies hat den Nachteil, daß nur der UV-absorbierende bzw. fluoreszierende Anteil der DOM

erfaßt wird. Mit der Entwicklung eines sensitiven on-line DOC-Detektors konnten Huber und Frimmel dieses Problem lösen [57, 58, 59].

2.3 Abbau von gelöster organischer Materie

2.3.1 Überblick

Ein im Vergleich zu den bisher vorgestellten Charakterisierungsmethoden anderer Ansatz besteht darin, DOM durch chemische Reaktionen definiert abzubauen. Unter Abbau wird in dieser Arbeit die Spaltung höhermolekularer Bestandteile von DOM und HS in niedermolekulare verstanden, die bis zur Mineralisierung reichen kann. Aus den Veränderungen der Eigenschaften beim Abbau können Rückschlüsse auf die ursprüngliche Struktur gezogen werden. Die qualitative und quantitative Analytik von Einzelsubstanzen erlaubt weiterhin Aussagen darüber, welche Substrukturen in den ursprünglichen Makromolekülen vorhanden und wie diese chemisch gebunden waren. Der problematische Punkt dieses Ansatzes ist die strukturelle Heterogenität der DOM. Dadurch ergibt sich meist kein eindeutiger Abbaupfad, sondern unter den jeweiligen Versuchsbedingungen ist eine Vielzahl von Reaktionen möglich. Als partielle Abbaureaktionen sind Oxidationen mit Kupfer(II)oxid, Kaliumpermanganat und Chlor, Reduktionen mit Zinkstaub, Wasserstoff und Natriumamalgam sowie Abbaureaktionen mit Säuren und Basen eingesetzt worden [7, 8, 9]. Da als Abbauprodukte meistens hydrophobe, unpolare Substanzen analysiert wurden [7], lag in dieser Arbeit der Fokus auf niedermolekularen aliphatischen Carbonsäuren als Vertretern der Klasse polarer Substanzen. Da in der Literatur die These vertreten wurde, daß Carbonsäuren in HS als Ester gebunden vorliegen [25] und diese durch Hydroxidionen leicht verseift werden, wurden in dieser Arbeit Abbauprodukte unter alkalischen Bedingungen durchgeführt.

2.3.2 Organisch-chemische Reaktionen mit Hydroxidionen

Hydroxidionen können eine Vielzahl organisch-chemischer Reaktionen mit Struktureinheiten von DOM auslösen [7, 9]. So werden aktivierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen nucleophil angegriffen, wobei sich eine Spaltung der C-C-Bindung anschließen kann. Beispielhaft dafür steht die Retro-Aldol-Addition einer α, β -ungesättigten Carbonylverbindung zu zwei Aldehyden [9, 25, 60].

Carbonylverbindungen werden ihrerseits auch von Hydroxidionen nucleophil angegriffen. β -Ketoester oder β -Diketone spalten unter Einwirkung von konzentrierten Basen Carbonsäuren ab (Säurespaltung). In verdünnten Basen werden β -Ketoester zu β -Ketosäuren verseift, welche einer Ketonspaltung unterliegen. Dabei wird Kohlenstoffdioxid freigesetzt. α -Diketone und α -Ketoaldehyde lagern sich unter dem

Einfluß von Basen irreversibel zu α -Hydroxycarbonsäuren um (Benzil-Benzilsäure-Umlagerung). Aromatische Aldehyde und aliphatische ohne α -Wasserstoffatom disproportionieren unter dem Einfluß von Hydroxidionen zu einem Alkohol und einem Carbonsäuresalz (Cannizzaro-Reaktion). Die basenkatalysierte Hydrolyse von Carboxylverbindungen wie Estern oder Amiden führt zur Bildung einer Carbonsäure und einem Alkohol oder Amin [9, 25, 60]. Estergruppen kommen in den natürlichen, hochmolekularen Polyestern Cutin und Suberin vor, welche wiederum Bestandteile von Zellwänden sind [61]. Amidgruppen kommen in der Natur vor allem in Peptiden und Proteinen vor, aber auch in Aminozuckern wie dem Chitin, welches Bestandteil der Pilzcellulose und der Gerüstsubstanz von Insekten ist. Aus den Acetamidseitengruppen des Chitin-Kohlenhydratgerüsts wird bei alkalischer Hydrolyse Essigsäure freigesetzt [62].

Lignine finden sich als Zellwandbestandteile in praktisch allen gefäßbildenden Pflanzen und garantieren ihnen ihre physikalische Stabilität. Chemisch werden unter Ligninen Naturstoffe verstanden, die sich aus der enzyminitiierten, dehydrierenden Polymerisation von *p*-Cumar-, Sinapin- und vor allem Coniferylalkohol bilden [63]. In Abbaueversuchen konnte gezeigt werden, daß Lignineinheiten auch wichtige Bestandteile von HS sind [64, 65]. Bei Einwirkung alkalischer Reagenzien und erhöhten Temperaturen können Etherbindungen zwischen Phenylpropan-Einheiten (α - und β -Etherspaltung) sowie Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen (β - γ -Spaltung) aufgebrochen werden [66]. Auf der anderen Seite sind unter alkalischen Bedingungen auch Kondensationsreaktionen der phenolischen Einheiten möglich. Geschieht die alkalische Behandlung von Ligninen in Gegenwart von Sauerstoff, so kommt es neben Hydrolysen zu Oxidationsreaktionen, die zum Verlust von aromatischen Strukturen und zur Bildung von Carbonsäuren und Diolen führen [67].

Kohlenhydrate finden sich in Größenordnungen bis 8% als Bestandteile von HS [68]. Von der Zellstoffherstellung ist bekannt, daß Polysaccharide durch Hydroxidionen beginnend vom reduzierenden Ende des Kohlenstoffgerüsts sukzessive abgebaut werden können. Dies wird als Schälen (peeling) bezeichnet. Die abgespaltenen Gruppen können weiter reagieren wobei Ameisen-, Essig- und Milchsäure typische Endprodukte sind [67].

2.3.3 Alkalischer Abbau von gelöster organischer Materie

Der alkalische Abbau von DOM wird bereits seit Anfang der sechziger Jahre genutzt, um ihre Struktur zu charakterisieren [69]. Bei der Einwirkung von Hydroxidionen kommt es unter anderem zu einer Verminderung der mittleren Molmasse und der UV/VIS-Absorption [70, 71]. Bei diesen Prozessen wird molekularer Sauerstoff verbraucht, und man beobachtet Oxidationsprozesse, die zu einer Zunahme carbonylischer und carboxylischer Gruppen führen [70]. Zahlreiche Abbauprodukte sind in den Aufschlüssen identifiziert worden, vor allem unpolare Substanzen [8, 9, 25, 72].

Langkettige Alkohole, Mono- und Dicarbonsäuren ermöglichen dabei eine Unterscheidung von pflanzlichem und mikrobiellem Ausgangsmaterial [73].

Aliphatische, polare Verbindungen standen hingegen deutlich seltener im Mittelpunkt der Untersuchungen. Dabei haben gerade jüngere Arbeiten gezeigt, daß die Menge identifizierbarer hydrophiler Abbauprodukte etwa doppelt so groß wie die der lipophilen ist [74, 75]. Liao et al. [74] fanden beim Abbau aquatischer HS Monocarbonsäuren wie Butter- und Hexansäure sowie Dicarbonsäuren, vor allem Oxal-, Malon-, Bernstein- und Glutarsäure. Zusammen machten diese Produkte 0,75–1,2 Gewichts-% der ursprünglichen HS aus. Hänninen und Niemelä [75] identifizierten beim Abbau von Torf-HA neben großen Mengen an Oxalsäure auch Malon-, Bernstein- und Fumarsäure. Darüberhinaus fanden sie Hydroxycarbonsäuren wie Milch- und Glykolsäure sowie etwas 2-Hydroxy-2-propan- und Äpfelsäure. Insgesamt konnten 6,3 Gewichts-% der ursprünglichen HA diesen Abbauprodukten zugeordnet werden. Wilson et al. [76] und Herzog et al. [77] identifizierten zudem Ameisen-, Essig- und Bernsteinsäure in neutralen und alkalischen Lösungen von HS mittels ^1H NMR-Spektroskopie.

In der Literatur finden sich unterschiedliche Hypothesen dafür, wie diese niedermolekularen Carbonsäuren aus HS freigesetzt werden. Die meistgenannte Vermutung lautet, daß diese Carbonsäuren als Ester gebunden vorliegen. Als Koppungspartner kommen Phenole in Frage [8, 9, 25, 72]. Die Esterbindungen sollen an der Verknüpfung makromolekularer Ketten beteiligt sein, wobei Dicarbonsäuren als Brücken dienen [73]. Auf der anderen Seite können auch ketonische Strukturen durch Hydroxidionen angegriffen und als Folge eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung unter Bildung von Carbonsäuren gespalten werden, wie bei der Säurespaltung von β -Ketoestern und β -Diketonen [9, 25]. Hänninen und Niemelä [75] wiesen darauf hin, daß aliphatische Hydroxycarbonsäuren typische Abbauprodukte von Polysacchariden sind, die durch die Benzil-Benzilsäure-Umlagerung entstehen. Allerdings wurden beim Abbau von Stärke, Xylan und Cellulose mehr als zehnfach höhere Konzentrationen gefunden als beim Abbau einer Huminsäure. Außerdem fand sich bei den Zuckern ein höheres Verhältnis von Hydroxymono- zu Hydroxydicarbonsäuren.

Über die strukturelle Charakterisierung hinaus ist die Untersuchung der Reaktionen mit Hydroxidionen auch insofern interessant, als daß die Isolierung und Anreicherung von HS aus Böden und Wässern häufig in alkalischer Lösung stattfindet. Dabei ist stets mit einer Veränderung der ursprünglichen Struktur und damit auch der Eigenschaften der HS zu rechnen [78]. Weiterhin kann der alkalische Abbau von HS in Einzelfällen auch in der Natur stattfinden. Bodenfressende Termiten verfügen über einen stark segmentierten Darm, in dem in den vorderen Kompartimenten pH-Werte von 12 erreicht werden, was Hydrolysen und Autoxidationsreaktionen ermöglicht. In Fütterungsexperimenten konnte gezeigt werden, daß peptidische Struktureinheiten synthetischer HS von Termiten verdaut wurden, während aromatische relativ unbeeinflusst blieben [79].

Trotz der zahlreichen Arbeiten sind einige Aspekte des alkalischen Abbaus von DOM und HS bisher noch nicht untersucht worden, beispielsweise die Kinetik. Außerdem gibt es keine Erkenntnisse zum Abbauverhalten von HS sehr unterschiedlicher Herkunft. Diese beiden Punkte werden im Kapitel 5 unter Verwendung der UV/VIS-Spektroskopie und der Bestimmung niedermolekularer aliphatischer Carbonsäuren beleuchtet, und es werden daraus Rückschlüsse auf die Struktur von HS gezogen.

2.4 Grundlagen der solaren Photochemie

2.4.1 Lichtabsorption

In Oberflächenwässern stellt der solarinduzierte photochemische Abbau eine wichtige Senke von DOM dar. Dem ersten Hauptsatz der Photochemie von Grotthus und Draper zufolge kann eine photochemische Reaktion nur durch die Absorption von Strahlung geeigneter Wellenlänge ausgelöst werden. Zur Beschreibung der Effizienz eines beliebigen photophysikalischen oder photochemischen Prozesses wird das Verhältnis der Anzahl umgesetzter Moleküle der Ausgangssubstanz pro Anzahl absorbierter Photonen als Quantenausbeute Φ definiert [39, 80].

Bei der Absorption erfolgt ein Übergang (10^{-16} – 10^{-15} s) vom elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand. Dieser Prozeß und die sich anschließenden Desaktivierungsprozesse sind schematisch im Jablonsky-Diagramm dargestellt (Abb. 2.1). In der Regel befinden sich Moleküle im elektronischen Grundzustand im Singulett-Zustand S_0 , das heißt, alle Elektronen sind mit entgegengesetztem Spin gepaart. Bei der Strahlungsabsorption bleibt die Spin-Multiplizität erhalten. Es entstehen elektronisch angeregte Singulett-Zustände S_1 , S_2 , ... Wegen des Franck-Condon-Prinzips der vertikalen Übergänge ist mit der Absorption ein Übergang in einen angeregten Schwingungszustand verbunden. Die überschüssige Schwingungsenergie wird in flüssigen Phasen über Schwingungsrelaxation auf Grund von Zusammenstößen mit Lösemittel- oder anderen Molekülen wieder abgegeben (10^{-13} – 10^{-12} s) und das Molekül erreicht den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes S_n . Dessen Lebenszeit, das ist die Zeit in der die Konzentration der Moleküle im angeregten Zustand von c_0 auf c_0/e abfällt, beträgt 10^{-12} – 10^{-6} s in Abhängigkeit von der Struktur und den experimentellen Bedingungen [60, 80].

Die innere Konversion (IK, englisch: internal conversion) ist ein strahlungsloser Übergang von einem angeregten Zustand zu einem Zustand geringerer Energie unter Beibehaltung der Spinmultiplizität. Beispielsweise kann ein Molekül vom Schwingungsgrundzustand des S_2 -Niveaus durch IK in ein angeregtes Schwingungsniveau des S_1 -Niveaus übergehen. Die überschüssige Schwingungsenergie wird dann wieder rasch an die Umgebung abgegeben. Die innere Konversion von S_1 nach S_0

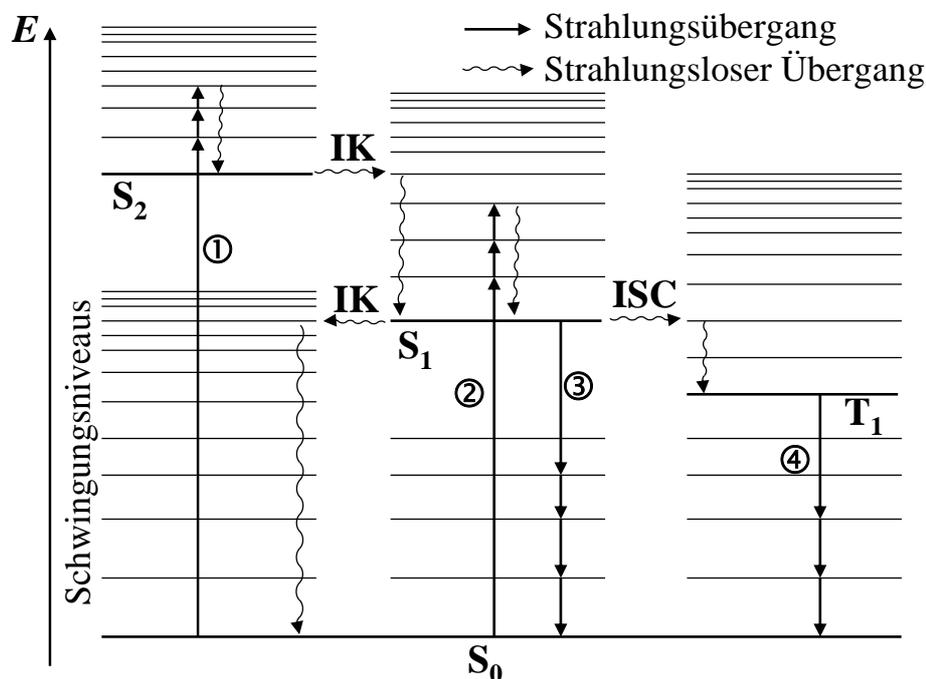


Abbildung 2.1: Jablonsky-Diagramm nach Braun et al. [80]: ① Absorption $S_0 \rightarrow S_2$, ② Absorption $S_0 \rightarrow S_1$, ③ Fluoreszenz, ④ Phosphoreszenz.

verläuft langsamer als die von S_2 nach S_1 (10^{-12} – 10^{-6} s gegenüber 10^{-13} – 10^{-12} s). Die Interkombination (ISC = intersystem crossing) ist ebenfalls ein strahlungsloser Übergang, allerdings verändert sich die Spinmultiplizität von einem Singulett- zu einem Triplett-Zustand oder umgekehrt. Das Molekül hat im Triplett-Zustand zwei ungepaarte Elektronen mit parallelem Spin. Dieser Übergang ist verboten, das heißt, er hat nur eine geringe Wahrscheinlichkeit, aber er kann unter bestimmten Bedingungen auftreten. Durch Schwingungsrelaxation wird der Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Triplett-Zustandes T_1 erreicht. T_1 hat mit 10^{-7} – 10 s eine deutlich höhere Lebensdauer als S_1 , weswegen nahezu alle bimolekularen photochemischen Reaktionen aus diesem Zustand heraus stattfinden [60, 80].

Ein Molekül im elektronisch angeregten Zustand kann auch durch Emission von Strahlung deaktivieren (Lumineszenz). Der Übergang zwischen Zuständen gleicher Multiplizität, beispielsweise $S_1 \rightarrow S_0$, wird als Fluoreszenz bezeichnet, der zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität, beispielsweise $T_1 \rightarrow S_0$, als Phosphoreszenz. Wegen des spin-verbotenen Übergangs hat die Phosphoreszenz eine deutlich größere Lebenszeit (10^{-7} – 10 s) als die Fluoreszenz (10^{-12} – 10^{-6} s). Das Franck-Condon-Prinzip gilt auch bei der Emission von Licht, was zur Folge hat, daß die Moleküle zunächst in einen angeregten Schwingungszustand von S_0 übergehen und danach

relaxieren [80].

Eine weitere Möglichkeit der Relaxation eines angeregten Moleküls, des Sensibilisators, stellt die Energieübertragung auf ein zweites Molekül, den Quencher (Löcher), dar. Bei dem Dipol-Dipol- oder auch Förster-Mechanismus geschieht die Übertragung durch Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronensystemen. Dazu müssen die Moleküle nicht zusammenstoßen. Der Austauschmechanismus kann durch eine doppelte Substitution von Elektronen beschrieben werden, die durch eine Überlappung der Elektronenwolken zustande kommt. Dazu müssen die Moleküle zueinander diffundieren und kollidieren.

Die Triplett-Triplett-Energieübertragung ist der am häufigsten gefundene Typus, da elektronisch angeregte Moleküle im Triplett-Zustand eine deutlich höhere Lebensdauer haben als im Singulett-Zustand. Ein angeregtes Donor-Molekül im Triplett-Zustand überträgt die Energie an ein Akzeptor-Molekül im Singulett-Grundzustand. Danach befindet sich das Donor-Molekül im Zustand S_0 und das Akzeptor-Molekül im Zustand T_1 . Die Energieübertragung verläuft nach einem Austauschmechanismus [80].

2.4.2 Sonnenlicht

Die Strahlung der Sonne ist von grundlegender Bedeutung für das meiste Leben auf der Erde. Solare Strahlung reicht vom ultravioletten bis zum infraroten Bereich der elektromagnetischen Strahlung (Tab. 2.2). Die extraterrestrische Strahlung verringert sich wesentlich beim Durchtritt durch die Erdatmosphäre. Dabei spielen Absorption (Ozon, Kohlenstoffdioxid, Wasser und Sauerstoff), Rayleigh-Streuung und Mie-Streuung (Aerosole) eine wichtige Rolle. Die Abb. 2.2, oben, zeigt die spektralen, solaren Photonenstromdichten $P_{P,\lambda}$ an der Erdoberfläche. Die solare Strahlung reicht bis in den UV-B-Bereich (je nach Ozonschichtdicke und Sonnenstand $\lambda =$

Tabelle 2.2: Einteilung elektromagnetischer Strahlung.

Bereich	λ (nm)	$E \cdot N_A$ kJ/Einstein
Infrarot (IR)	> 800	< 150
sichtbares Licht (VIS)	800–400	150–299
UV-A	400–320	299–373
UV-B	320–280	373–427
UV-C	280–200	427–598
Vakuum-UV	200–10	598–11900
Röntgen	< 10	> 11900

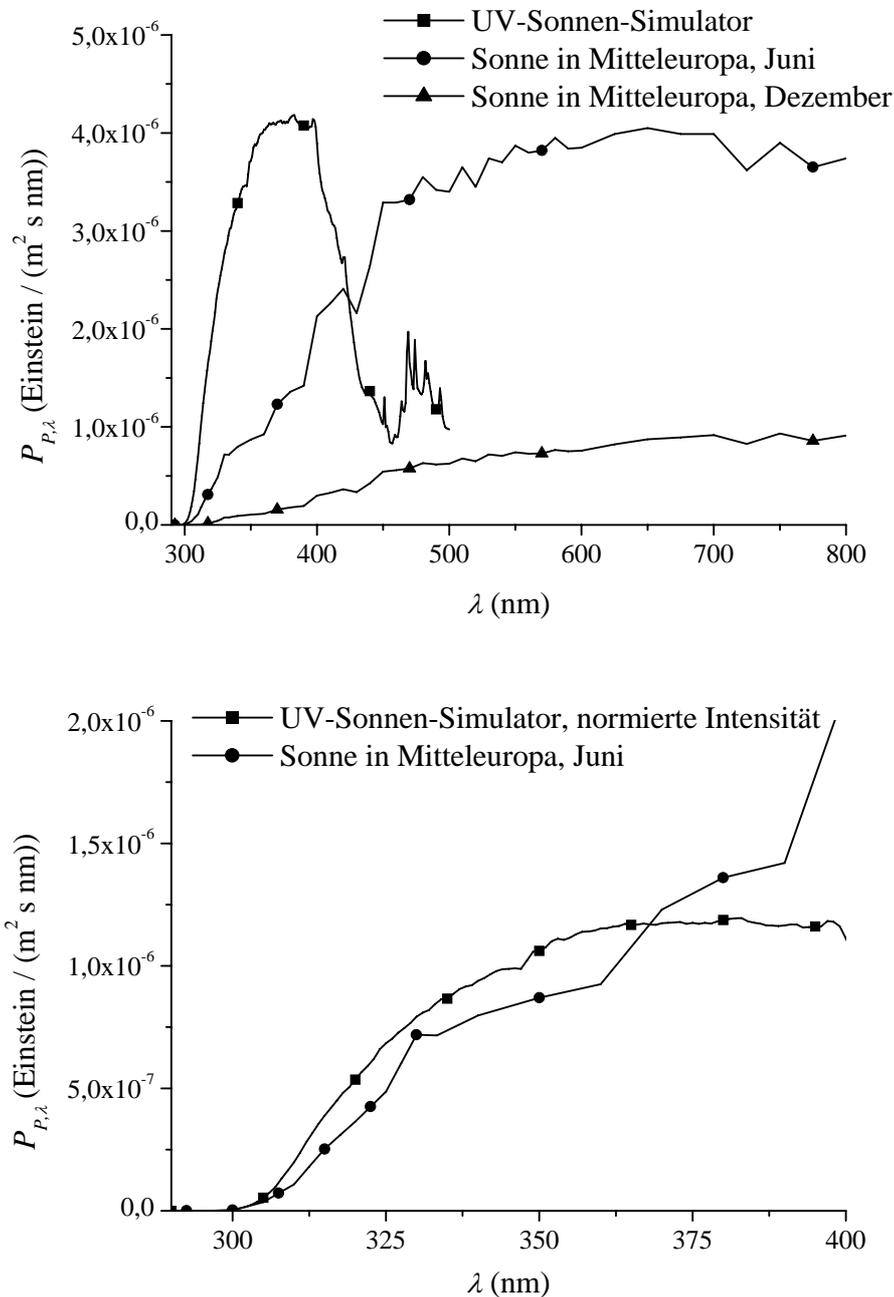


Abbildung 2.2: Spektrale solare Photonstromdichten in Mitteleuropa nach Frank und Klöpffer [81] (berechnet für: 52° nördliche Breite, Einstrahlung auf horizontale Fläche auf Meereshöhe, 15. Tag des Monats, Mittelwerte von 8.00–16.00 Uhr, Wolkeneinfluß berücksichtigt) und spektrale Photonstromdichte des UV-Sonnen-Simulators nach Schindelin [82].

Tabelle 2.3: Photonenstrom- und Strahlungsflußdichten der Sonne in Mitteleuropa und des UV-Sonnen-Simulators.

λ (nm)	P_P (Einstein/(m ² ·s))			W_P (W/m ²)		
	Sonne		UV-Sonnen- Simulator	Sonne		UV-Sonnen- Simulator
	Juni	Dezember		Juni	Dezember	
292–320	$2,90 \cdot 10^{-6}$	$1,10 \cdot 10^{-7}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	1,10	0,0418	6,01
292–400	$8,82 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$3,08 \cdot 10^{-4}$	28,9	3,50	102
292–500	$3,79 \cdot 10^{-4}$	$5,92 \cdot 10^{-5}$	$4,81 \cdot 10^{-4}$	106	16,2	150
292–800	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$3,05 \cdot 10^{-4}$		321	61,6	

290–295 nm). Mit zunehmender Wellenlänge steigt die spektrale Photonenstromdichte an, bis sie bei etwa 550 nm einen konstanten Wert erreicht [81, 82]. Für die Photochemie ist vor allem die Strahlung von 300–500 nm von Bedeutung, da die Photonen in diesem Wellenlängenbereich ähnlich große Energiebeträge aufweisen (399–240 kJ/Einstein, 1 Einstein = 1 mol Photonen), wie chemische Bindungen (C-H: 415 kJ/mol, C-C: 350 kJ/mol) [83].

Weiterhin sind in der Abb. 2.2 die spektralen Photonenstromdichten des in dieser Arbeit verwendeten UV-Sonnen-Simulators wiedergegeben, die von Schindelin [82] mittels Spektralradiometrie gemessen wurden. Im UV-Bereich bis 400 nm wird die solare Strahlung recht gut durch das Gerät simuliert, was an den auf die Photonenstromdichte der Sonneneinstrahlung im Juni im Wellenlängenbereich von 292 bis 400 nm normierten Werten erkennbar ist (Abb. 2.2, unten). Die Absolutwerte sind jedoch deutlich höher. Im sichtbaren Bereich von 400–500 nm ergeben sich deutliche Abweichungen.

Durch Integration über einen bestimmten Wellenlängenbereich lassen sich die Photonenstromdichten P_P berechnen und zu quantitativen Vergleichen heranziehen (Tab. 2.3). Demnach ist die Photonenstromdichte des UV-Sonnen-Simulators im UV-B-Bereich von 292–320 nm 5,4 mal größer als die Sonneneinstrahlung im Juni, im UV-Bereich von 292–400 nm ist sie 3,5 mal größer. Dies bedeutet, daß bei der simulierten Strahlung der UV-B-Bereich im Vergleich zum natürlichen Sonnenlicht relativ überrepräsentiert ist. Nimmt man noch den sichtbaren Wellenlängenbereich von 400–500 nm hinzu, so sind die Photonenstromdichten praktisch gleich. Allerdings entspricht die spektrale Zusammensetzung von 292–500 nm nicht der des natürlichen Sonnenlichts.

Um Versuchsergebnisse verschiedener Arbeiten vergleichen zu können, ist es wichtig die spektrale Strahlungsflußdichte $W_{P,\lambda}$ zu kennen, die sich mit der Planck-

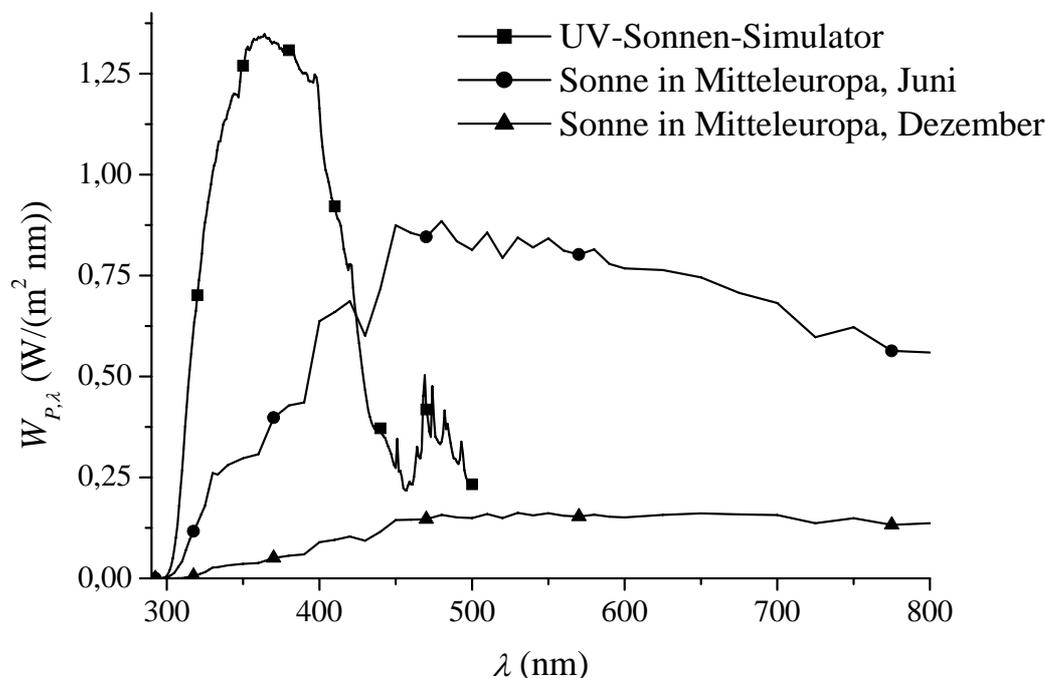


Abbildung 2.3: Spektrale Strahlungsflußdichten der Sonne und des UV-Sonnen-Simulators berechnet nach Frank und Klöpffer [81] sowie Schindelin [82].

Einstein-Gleichung

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.8)$$

und der Avogadro-Konstante N_A berechnen läßt.

$$W_{P,\lambda} = P_{P,\lambda} \frac{hcN_A}{\lambda} \quad (2.9)$$

Sie ist für das Sonnenlicht und den UV-Sonnensimulator in Abb. 2.3 dargestellt. Auch hier nimmt die Strahlungsflußdichte des Sonnenlichts zunächst mit zunehmender Wellenlänge zu, erreicht dann aber bei etwa 475 nm ein Maximum und fällt danach leicht ab. Dies rührt daher, daß sich die spektrale Photonenstromdichte im Bereich von 450–800 nm nur wenig ändert, die Energie eines einzelnen Photons jedoch umgekehrt proportional mit der Wellenlänge abnimmt. Die über verschiedene Wellenlängenbereiche integrierten Strahlungsflußdichten finden sich ebenfalls in Tab. 2.3. Das Verhältnis der Strahlungsflußdichten von UV-Sonnensimulator und dem Sonnenlicht im Juni beträgt 5,5 im UV-B-Bereich und 3,5 im gesamten UV-Bereich, was den Verhältnissen der Photonenstromdichten entspricht.

2.4.3 Aktinometrie

Die Aktinometrie dient zur Bestimmung der Photonenstromdichte eines definierten Wellenlängenbereichs, die in ein System spezifischer Geometrie eingetragen wird. Einer der gebräuchlichsten chemischen Aktinometer im UV/VIS-Bereich von 250 bis 500 nm ist Kaliumferrioxalat ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$). Bei der Bestrahlung mit Licht wird Oxalat zu Kohlenstoffdioxid oxidiert und Eisen(III) zu Eisen(II) reduziert (vgl. 2.5.3, S. 26). Die Quantenausbeute liegt zwischen 1,25 bei 254 nm und 0,86 bei 509 nm. Die Konzentration an gebildeten Eisen(II)ionen wird nach Komplexbildung mit 1,10-Phenanthrolin photometrisch bei 510 nm bestimmt. Wegen des hohen molaren, dekadischen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{510 \text{ nm}} = 11100 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ist die Methode sehr empfindlich [80, 84].

Die gebildete Stoffmenge an Eisen(II)ionen wird in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit gemessen, und es wird eine lineare Regression durchgeführt. Die Photonenstromdichte P_P (in Einstein/ $(\text{m}^2\cdot\text{s})$) berechnet sich dann bei weniger als 10% Umsatz in Anlehnung an Bossmann et al. [85] zu

$$P_P = \frac{\Delta n_{Fe}}{O \cdot \Delta t \sum [S_{P,\lambda}(1 - 10^{-\bar{A}_\lambda})\Phi_\lambda]} = \frac{a_1}{O \sum [S_{P,\lambda}(1 - 10^{-\bar{A}_\lambda})\Phi_\lambda]} \quad (2.10)$$

wobei Δn_{Fe} für die gebildete Stoffmenge an Eisen(II)ionen pro Zeiteinheit Δt steht, O für die Probenoberfläche, $S_{P,\lambda}$ für die relative spektrale Verteilung der Photonenstromdichte, die sich aus der Radiometrie mit $S_{P,\lambda} = P_{P,\lambda}/P_P$ ergibt, \bar{A}_λ für die über die Bestrahlungszeit gemittelte Absorption des Aktinometers und a_1 für die Geradensteigung, die sich aus der Auftragung von n gegen t ergibt. Die Daten für die Quantenausbeuten Φ_λ wurden dem Buch von Braun et al. [80] entnommen.

2.5 Photochemie in Oberflächenwässern

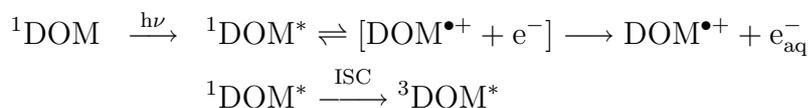
2.5.1 Überblick

Die Abschwächung solarer Strahlung in Oberflächenwässern wird im wesentlichen durch die Lichtabsorption von DOM verursacht [22]. Das Ausmaß der Schwächung ist gemäß dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz abhängig von der Wellenlänge, der Tiefe und dem spektralen Absorptionskoeffizienten a_λ (Gl. 2.1, S. 7). Dies führt dazu, daß das Sonnenlicht in DOM-reichen Wässern mit hohem a_λ , wie es beispielsweise in vermoorenden Seen zu finden ist, deutlich weniger tief eindringt als in DOM-armen Wässern, wie es in den Ozeanen vorkommt. Die Wassertiefe, in der 90% der Strahlung bei 310 nm absorbiert wird, bewegt sich dementsprechend zwischen einigen cm und etwa 20 m. Da a_λ mit der Wellenlänge exponentiell abnimmt, verändert sich auch das Spektrum der Strahlung. Mit zunehmender Tiefe nehmen die Anteile an UV-A und vor allem UV-B gegenüber dem sichtbaren Licht ab [10, 12, 86].

Der Absorption solarer Strahlung durch DOM wird eine wichtige Schutzfunktion für aquatische Organismen vor übermäßiger, schädlicher UV-Strahlung zugeschrieben. Dabei wird DOM jedoch partiell gebleicht und mineralisiert (vgl. 2.5.6.1, S. 32). Die Abnahme der Ozonkonzentration in der Stratosphäre und die damit verbundene Zunahme an solarer UV-Strahlung [21, 87] könnte diese Prozesse verstärken, was zum einen eine erhöhte Belastung des Phyto- und Bakterioplanktons mit UV-Strahlung zur Folge hätte [11, 22, 88, 89]. Zum anderen könnte es zu einer erhöhten Mineralisierung von DOM kommen und damit zu einer weiteren Erhöhung der Kohlenstoffdioxidkonzentration in der Atmosphäre, was den anthropogen verursachten Treibhauseffekt verstärken würde [18, 22]. Der Treibhauseffekt selbst und die Versauerung von Gewässern können ebenfalls zu einer Abnahme der DOC-Konzentration führen und damit zu einer vergrößerten Eindringtiefe solarer Strahlung [12, 90].

2.5.2 Photochemie von gelöster organischer Materie: Reaktive Spezies

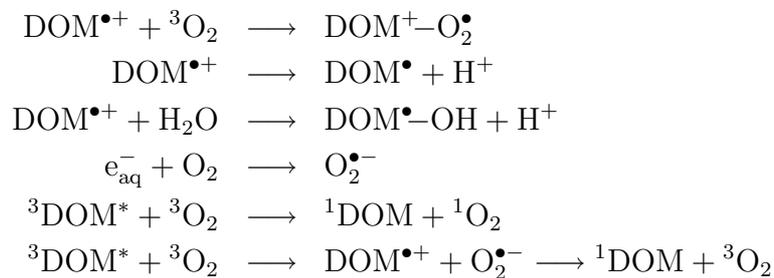
Durch solare Bestrahlung und Absorption durch DOM und vor allem HS werden komplexe photochemische Reaktionen ausgelöst. Als Primärprozesse ausgehend vom angeregten S_1 -Zustand gelten dabei neben der strahlungslosen Desaktivierung und der Lumineszenz die Photoionisation zu Radikalkationen und solvatisierten Elektronen sowie vor allem die Interkombination zu DOM im Triplett-Zustand [14, 17, 91, 92, 93, 94, 95]. Die Quantenausbeute ihrer Bildung ist wie die der Sekundärprodukte von einer Vielzahl von Faktoren abhängig wie der Wellenlänge des absorbierten Lichts [96, 97], dem pH-Wert [95, 98], der Sauerstoff- [96, 98] und der Eisenkonzentration [98], dem Ursprung der DOM [96, 99] und ihrer mittleren Molmasse [95, 100]. Im Fall von DOM spricht man von „scheinbaren“ Quantenausbeuten (apparent quantum yields), weil die exakte Struktur und der molare Extinktionskoeffizient der Chromophore sowie der Reaktionsmechanismus nicht bekannt sind.



Über die Reaktivität der primär gebildeten Radikalkationen ist wenig bekannt, da die scheinbaren Quantenausbeuten ihrer Bildung wie die der solvatisierten Elektronen sehr klein sind, was mit der schnellen Rückreaktion im Lösemittelkäfig erklärt wurde. $\Phi(e_{\text{aq}}^-)$ beträgt für verschiedene Gewässer 10^{-5} – $4 \cdot 10^{-3}$ bei 296 nm [101]). Die stationäre Konzentration von e_{aq}^- in der photischen Zone wurde zu 10^{-17} mol/L abgeschätzt. Solvatisierte Elektronen haben vermutlich eine geringe Bedeutung beim photochemischen Abbau organischer Wasserinhaltsstoffe. Eine Ausnahme

stellen Substanzen mit elektronegativen funktionellen Gruppen dar, wie beispielsweise chlororganische Verbindungen [14, 15, 83, 92, 93]. $^3\text{DOM}^*$ kann die überschüssige Energie auf organische Substanzen im Grundzustand übertragen. Außerdem kann sie Wasserstoffatome oder Elektronen abstrahieren, beispielsweise von Anilin und Phenolen [14, 86, 91, 94, 96].

Das Schicksal der gebildeten Primärspezies wird in luftgesättigten Wässern im wesentlichen durch die Reaktion mit molekularem Sauerstoff bestimmt, da dies die reaktive Spezies mit der höchsten Konzentration ist (etwa $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L). Die sauerstoffabhängige Umwandlung der Primärspezies wird mit dem Begriff „Sauerstoff-Wand“ zutreffend charakterisiert [92, 95, 102].

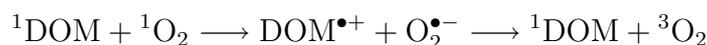


Das Radikalkation kann Triplett-Sauerstoff addieren, wobei Organoperoxyradikale entstehen. Da Sauerstoff jedoch ein Elektrophil ist und das Radikalkation eine positive Ladung trägt, ist die Abstraktion eines Protons wahrscheinlicher. Dies kann auch nach vorheriger Addition eines Wassermoleküls geschehen. Die Reaktion von e_{aq}^- mit molekularem Sauerstoff verläuft nahezu diffusionskontrolliert und führt zur Bildung von Superoxidanionen [14, 15, 92, 93, 103]. Aus $^3\text{DOM}^*$ und Sauerstoff im Triplett-Grundzustand können sich der reaktive Singulett-Sauerstoff und Superoxidanionen bilden. Die schnelle Rückreaktion des Superoxidanions mit dem Radikalkation im Lösemittelkäfig führt letztendlich zum sauerstoffinduzierten Quenchen der Triplett-DOM [14, 17, 83, 92]. Die wichtigsten reaktiven Spezies und ihre Reaktionsprodukte sind im folgenden aufgelistet.

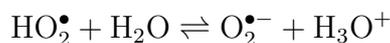
Organoperoxyradikale sind wegen der heterogenen Struktur der DOM schwer zu untersuchen. Sie gelten im Vergleich zu anderen Radikalen als weniger reaktiv. Charakteristische Reaktionen sind die Eliminierung von Superoxidanionen unter Bildung einer Doppelbindung, die Rückreaktion unter Abspaltung von molekularem Sauerstoff, die Addition an Doppelbindungen, Elektronentransferreaktionen sowie die Abstraktion von Wasserstoff, welche eine wichtige Rolle bei Autoxidationsreaktionen spielt [104]. Die Konzentration von Organoperoxyradikalen in Gewässern liegt bei $0,45\text{--}9,5 \cdot 10^{-9}$ mol/L [14] bzw. $3 \cdot 10^{-11}$ mol/L [94].

Superoxidanionen entstehen neben der Reaktion von e_{aq}^- mit Sauerstoff auch bei

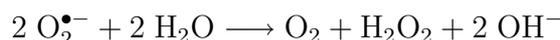
der Oxidation von Fe(II) und Cu(I) mit Sauerstoff, der Photolyse von Fe-DOM-Komplexen (vgl. die folgenden Abschnitte) und der Reaktion von Triplett-DOM mit Triplett-Sauerstoff oder Singulett-DOM mit Singulett-Sauerstoff. Bei den beiden letzten Reaktionen verläuft die Rekombination der gebildeten Ionen im Lösemittelkäfig sehr schnell. Das daraus resultierende Quenchen von Triplett-DOM oder Singulett-Sauerstoff über ein Ionenpaar kann experimentell nicht oder nur sehr schwer von einem rein physikalischen Quenchen unterschieden werden [14, 17, 86, 103].



In sauren Lösungen liegt das Superoxidationion als Hydroperoxyradikal vor, welches eine schwache Säure ist ($pK_s = 4,5-4,9$) [14].



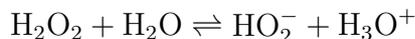
Die stationäre Konzentration von Superoxidationionen in Gewässern beträgt etwa 10^{-11} – 10^{-10} mol/L [105]. Sie sind vergleichsweise schwache Oxidationsmittel und können zudem auch als Reduktionsmittel wirken. Dies zeigt sich in der Fähigkeit sowohl *o*- und *p*-Diphenole oxidieren als auch chinoide Strukturen reduzieren zu können. Sie rekombinieren darüberhinaus mit organischen Radikalen unter Bildung organischer Peroxide [14, 17, 106, 107]. Eine weitere wichtige Senke von Superoxidationionen stellt die Disproportionierung zu Sauerstoff und Wasserstoffperoxid dar. Dieser Prozeß wird durch das Enzym Superoxiddismutase, Metallkationen (Fe(III)/Fe(II), Cu(II)/Cu(I)) und DOM katalysiert [14, 92, 105].



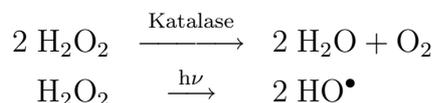
Singulett-Sauerstoff ist ein selektives Elektrophil, welches bestimmte funktionelle Gruppen angreift, beispielsweise 1,3-Diene wie den Furfurylalkohol [83, 108, 109]. Der größte Teil von ${}^1\text{O}_2$ wird jedoch durch Energieübertragung auf Wassermoleküle physikalisch gequencht. Die stationären Konzentrationen von ${}^1\text{O}_2$ in Gewässern betragen 10^{-15} – 10^{-12} mol/L [14, 15, 16, 83], die scheinbaren Quantenausbeuten der Bildung aus DOM liegen bei 0,001–0,030 [14, 92, 110, 111].

Wasserstoffperoxid wird bei der Disproportionierung von Superoxidationionen, bei der Oxidation von Fe(II)/Cu(I) mit Superoxidationionen, beim photochemischen Abbau von Phenol in Gegenwart einer aromatischen Carbonylverbindung sowie bei biologischen Prozessen gebildet. Die solarinduzierte Bildung in Gewässern korreliert mit der DOC-Konzentration. Die scheinbaren Quantenausbeuten liegen bei 300 nm bei etwa 0,001. In stark alkalischen Lösungen liegt

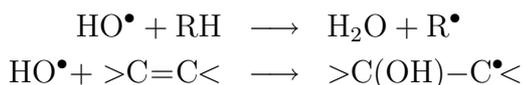
Wasserstoffperoxid als Hydroperoxidanion vor ($pK_s = 11,6$ [1]).



Wasserstoffperoxid ist gegenüber organischen Wasserinhaltsstoffen wenig reaktiv, weshalb es in der photischen Zone bis zu Konzentrationen von 10^{-7} – 10^{-5} mol/L akkumulieren kann. Die geringe Reaktivität beruht auf einer kinetischen Hemmung. Der Abbau von H_2O_2 vollzieht sich hauptsächlich biologisch. Neben Peroxidase spielt das Enzym Katalase eine wesentliche Rolle, das die Disproportionierung zu Wasser und Sauerstoff katalysiert. Hydroxidionen haben ebenfalls eine katalytische Wirkung. Daneben stellen auch die Photolyse und die Reaktion mit Fe(II) (Fenton-Reaktion) Senken von Wasserstoffperoxid dar, die beide zur Bildung von Hydroxylradikalen führen [14, 16, 86, 92, 112].



Hydroxylradikale entstehen bei der Photolyse von Wasserstoffperoxid, anorganischen Eisenkomplexen, Nitrat und DOM sowie der Fenton-Reaktion [14, 86, 91, 92, 113]. Sie gehören zu den stärksten Oxidationsmitteln in Wasser ($E^0(\text{HO}^\bullet + e^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}) = 2,59$ – $2,85$ V) und reagieren nahezu diffusionskontrolliert mit fast allen organischen Wasserinhaltsstoffen. Zum einen können sie Wasserstoff unter Bildung von organischen Radikalen abstrahieren, sie addieren sich aber bevorzugt an Doppelbindungen, auch an aromatische [86, 107].



Die Bildungsgeschwindigkeit in der photischen Zone von Gewässern liegt zur Mittagszeit zwischen 10^{-13} und 10^{-9} mol/(L·s) [114]. Wegen der hohen Reaktivität finden sich allerdings nur geringe stationäre Konzentration (10^{-19} – 10^{-15} mol/L). Als wichtigste Senken in Süßwässern gelten DOM und Carbonat/Hydrogencarbonat, wobei die anorganischen Kohlenstoffspezies nur in DOC-armen und salzreichen Wässern eine Rolle spielen. In Meerwässern stellen Chlorid und Bromid zusätzliche Senken dar [86, 115].

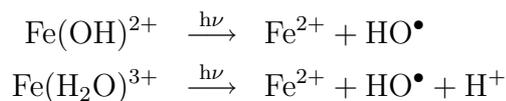
2.5.3 Photochemie von Eisen-Komplexen

Neben DOM spielen auch Eisen- und Kupferverbindungen sowie Nitrat und Nitrit eine wichtige Rolle bei den photochemischen Prozessen in Oberflächenwässern. Eisen ist das vierthäufigste Element der Erdrinde (4,7%) [1]. In den Ozeanen kommt

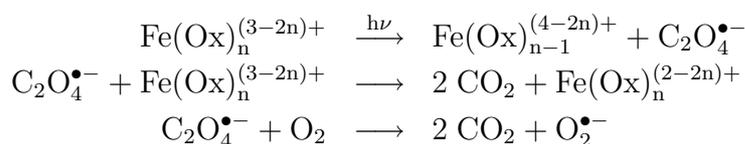
es in Konzentrationen von 0,05–6000 nmol/L vor, wobei es in bestimmten Regionen der limitierende anorganische Nährstoff ist. Die thermodynamisch stabile Form des gelösten Eisens in Oberflächenwässern ist Fe(III), wobei Fe(II) unter natürlichen Bedingungen viel besser löslich ist [83]. Das Standardnormalpotential von Fe(III)/Fe(II) liegt bei 0,77 V und ist damit etwa genauso groß oder größer als das von HS ($E^0(\text{HA}_{\text{ox}}/\text{HA}_{\text{red}}) \approx 0,7 \text{ V}$, $E^0(\text{FA}_{\text{ox}}/\text{FA}_{\text{red}}) \approx 0,5 \text{ V}$). Eisen(III) kann HS also zumindest teilweise abiotisch oxidieren. Als redoxaktive Substrukturen der HS gelten vor allem Diphenole, die leicht zu Chinonen oxidiert werden können [4, 116, 117].

In wässriger Lösung liegen je nach pH-Wert unterschiedliche, gelöste Eisen(III)-hydroxo-Komplexe vor. Im pH-Wert-Bereich von 0–2,5 dominiert Fe^{3+} , von 2,5–8 überwiegen $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ und $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ und > 8 dominiert $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. Daneben existieren in geringeren Konzentrationen auch Di- und Trimere ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$). Die Gesamtkonzentration an Eisen(III) wird durch die Löslichkeit von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ begrenzt, welche bei einem pH-Wert von 8 minimal ist [83, 118].

Anorganische Hydroxokomplexe können unter dem Einfluß von solarer Strahlung photolysiert werden [83, 118], wobei $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ mit einer Quantenausbeute von $\Phi = 0,014\text{--}0,018$ die reaktivste Spezies ist [91, 119].



Durch die gebildeten Hydroxylradikale kann es zur eiseninduzierten Oxidation von Pestiziden [91, 118] oder DOM [116, 117] kommen. Die Quantenausbeuten der Photolyse anorganischer Eisen(III)hydroxo- und Eisen(III)carbonato-Komplexe sind in Oberflächenwässern generell kleiner als die von Komplexen mit organischen Liganden [38]. Substanzen mit mehreren Carboxylgruppen wie Oxal-, Malon- und Zitronensäure sowie DOM bilden sehr stabile Komplexe mit Fe(III) die bei Bestrahlung einer Ladungsübertragung vom Liganden zum Metallion unterliegen (LMCT = ligand to metal charge transfer). Dabei wird der Ligand oxidiert. Im Fall des photochemisch sehr reaktiven Ferrioxalat-Komplexes entstehen $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$ -Radikalanionen. Diese können durch einen zweiten Eisen(III)-Komplex oder molekularen Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid oxidiert werden, wobei im letzteren Fall Superoxidanionen entstehen [83, 118].



Nach diesem Mechanismus können auch biologisch schlecht abbaubare synthetische Substanzen oxidiert werden, beispielsweise die Komplexbildner EDTA (Ethylen-diamintetraessigsäure) und NTA (Nitrilotriessigsäure) [91, 120]. Die Quantenausbeuten

Tabelle 2.4: Quantenausbeuten der Bildung von Eisen(II) aus Eisen(III)-Carboxylat-Komplexen in sauerstofffreier Lösung.

Carbonsäure/ Komplex	λ (nm)	pH	$c_S/c(\text{Fe})$	c_S (mmol/L)	$\Phi(\text{Fe}^{2+})$	Literatur
Ameisensäure	366	2,5	167	50	0,12	[122]
Essigsäure	366	1,5–11	167	50	0	[122]
Oxalsäure	366	2,7	5	1,5	0,65	[122]
	366	4,0	5	1,5	0,30	[122]
	366	2,9	167	50	0,32	[122]
$[\text{Fe}(\text{Ox})_2]^-$	436	4,0			1,0	[123]
$[\text{Fe}(\text{Ox})_3]^{3-}$	436	4,0			0,6	[123]
Malonsäure $[\text{Fe}(\text{Mal})_2]^-$	366	4,0	50	5,0	0,027	[123]
Bernsteinsäure	366	2,9	167	50	0,13	[122]
DL-Äpfelsäure	366	2,7	5	1,5	0,20	[122]
	366	4,0	5	1,5	0,29	[122]
	366	2,9	167	50	0,26	[122]

der Photolyse von Eisen(III)-Carboxylat-Komplexen sind abhängig von der Wellenlänge, dem pH-Wert, der chemischen Struktur der Liganden und dem Konzentrationsverhältnis der Liganden zum Metallzentralatom [121].

α -Hydroxycarbonsäuren werden generell leichter oxidiert als strukturell analoge Carbonsäuren ohne Hydroxygruppe. Beispielsweise ist die Quantenausbeute der Bildung von Fe(II) unter identischen Versuchsbedingungen bei der Äpfelsäure doppelt so groß wie bei der Bernsteinsäure (Tab. 2.4). Der Grund für dieses Verhalten liegt darin, daß die nicht-hydroxylierte Verbindung nach der ersten Elektronen-Übertragung (LMCT) schwerer weiter reagiert, da dies die Oxidation einer C-C-Bindung erfordert. Dies ist auch der Grund warum der Eisen(III)-Essigsäure-Komplex im pH-Wert-Bereich von 1,5–11 überhaupt keinen Photoabbau zeigt, da in diesem Fall bei der Decarboxylierung ein energetisch äußerst ungünstiges Methylradikal gebildet würde. Bei α -Hydroxycarbonsäuren kann dagegen im zweiten Schritt die Hydroxygruppe zu einer Carbonylgruppe oxidiert werden [122]. Eine leichtere Oxidierbarkeit findet sich auch bei α -Ketocarbonsäuren. Die Quantenausbeute beim Oxalsäurekomplex $[\text{Fe}(\text{Ox})_2]^-$ ist bei 436 nm größer als beim Malonsäurekomplex $[\text{Fe}(\text{Mal})_2]^-$ bei 366 nm (Tab. 2.4). Für die Komplexe von Glyoxyl- und Brenztraubensäure mit Eisen(III) wurden zudem unter umweltrelevanten Bedingungen etwa gleich große Abbaugeschwindigkeiten gefunden wie für den reaktiven Oxalsäure-Komplex. Die

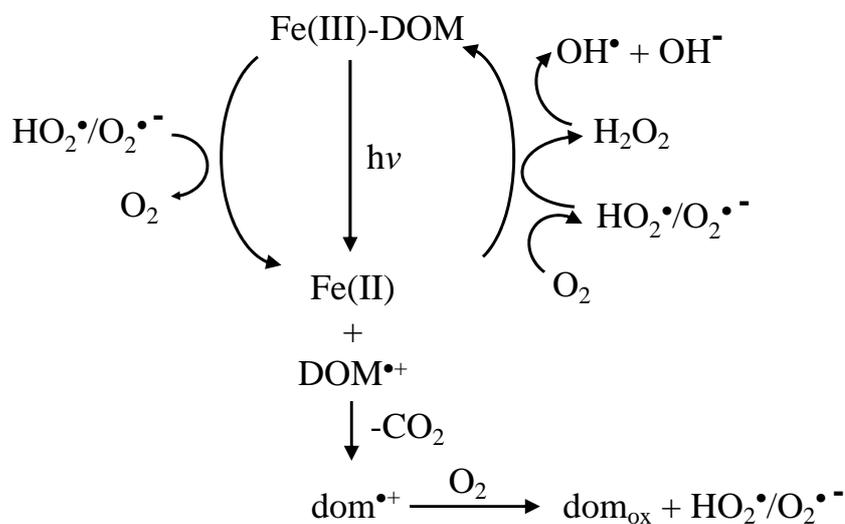


Abbildung 2.4: Photochemischer Eisenredoxzyklus nach Voelker et al. [117].

geringen Unterschiede wurden mit der größeren Komplexbildungskonstante und der größeren spezifischen Absorption von Ferrioxalat erklärt [124].

Im Fall der Oxalsäure führt eine Erhöhung des pH-Wertes zu einer Erniedrigung der Quantenausbeute, andere Carbonsäuren zeigen das entgegengesetzte Verhalten. Eine Erhöhung des Konzentrationsverhältnisses der Carbonsäure zu Eisen(III) führt zu einer Abnahme von $\Phi(\text{Fe}^{2+})$. Äpfelsäure stellt hier eine Ausnahme dar (Tab. 2.4 und weitere Daten von Abrahamson et al. [122]).

Bei Fe-DOM-Komplexen kann eine Decarboxylierung des gebildeten Primärradikals $\text{DOM}^{\bullet+}$ unter Bildung eines kohlenstoffzentrierten Sekundärradikals $\text{dom}^{\bullet+}$ stattfinden, welches durch Eisen(II) oder Sauerstoff weiter oxidiert werden kann (Abb. 2.4) [117]. Fe(II) wird in einem breiten pH-Bereich durch Sauerstoff, Superoxidationen und Wasserstoffperoxid (Fenton-Reaktion) wieder zu Fe(III) oxidiert, womit sich ein Eisen-Redoxzyklus ergibt. Die Oxidation wird durch Hydroxidionen und DOM beschleunigt. Eisen(III) kann durch Superoxidationen auch reduziert werden, wobei sich Sauerstoff bildet. Das Fe(III)/Fe(II)-Redoxpaar katalysiert also die Disproportionierung von $\text{O}_2^{\bullet-}$ zu Sauerstoff und Wasserstoffperoxid [83, 116, 117, 125, 126, 127].

Der Mechanismus der Fenton-Reaktion ist immer noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt. Neben der dargestellten Reaktion in Abb. 2.4 gibt es Hinweise darauf, daß die Oxidation organischer Wasserinhaltsstoffe statt über Hydroxylradikale auch über intermediäre Eisen(IV)-Komplexe verlaufen kann. Wahrscheinlich dominiert je nach Versuchsbedingungen die eine oder andere reaktive Spezies [85, 128].

Die dargestellten Oxidationsreaktionen von DOM führen letztendlich zu einer eisenkatalysierten Mineralisierung [38, 116, 117]. Gao und Zepp [44] konnten dies bei

der Bestrahlung eines DOM-reichen Flußwassers mit einer natürlichen Eisenkonzentration von $12 \mu\text{mol/L}$ sehr elegant nachweisen. Durch Zugabe eines anorganischen (Fluorid) und eines organischen Komplexbildners (DFOM = Deferoxaminmesylat, $\log K(\text{Fe}(\text{DFOM})) = 30,76$ [129] bzw. $29,6$ [130], Struktur vgl. Abb. B.1, S. 204) überführten sie das an DOM komplexierte Eisen in photokatalytisch inaktive Komplexe. Dadurch wurden die Mineralisierung sowie die Entstehung von Kohlenstoffmonoxid, Ammonium und Fe(II) gehemmt. Ein Einfluß auf die Bleichung wurde hingegen nicht beobachtet. Bertilsson und Tranvik [131] untersuchten den solarinduzierten Abbau von DOM verschiedener Seen und fanden in Analogie zu Gao und Zepp [44], daß die photochemische Mineralisierung mit dem Gehalt an gelöstem Eisen korrelierte.

Trotz des beachtlichen Wissen zum eisenkatalysierten Abbau von DOM ist die Photoproduktion niedermolekularer bioverwertbarer Substanzen, wie beispielsweise Carbonsäuren, in Abhängigkeit vom Eisengehalt bisher nur unzureichend untersucht worden und stellt eine offene Frage dar [38]. Da Eisen(III)ionen sowohl den Abbau von Carbonsäuren katalysieren als auch vermutlich deren Entstehung durch die Bildung reaktiver, oxidierender Sauerstoffspezies, stellt sich die Frage, welcher dieser beiden Prozesse überwiegt.

2.5.4 Photochemie von Kupfer-Komplexen

Kupfer ist ein essentielles Spurenelement, das in Süß- und Meerwässern je nach geochemischen Bedingungen in Konzentrationen von $0,4\text{--}260 \text{ nmol/L}$ vorkommt. Dabei bevorzugt es die Oxidationsstufe $+2$ und liegt bis zu einem pH-Wert von 6 als Aquokomplex $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$ vor [83]. Kupfer(II) bildet unter den zweiwertigen Übergangsmetallionen die stabilsten Komplexe (Irving-Williams-Reihe) und liegt deshalb in aquatischen Systemen vorwiegend an DOM komplexiert vor, häufig zu mehr als 99,9%, wie in neueren Arbeiten gezeigt wurde [132, 133]. Die Bioverfügbarkeit und Toxizität hängen in entscheidendem Maße von der Speziation ab [83, 134, 135, 136].

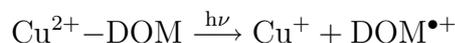
Bei Bestrahlung mit Sonnenlicht unterliegen Kupferkomplexe wie die analogen Eisenverbindungen einer Photolyse nach einem LMCT-Mechanismus. Aminosäuren, Phenole, NTA und Dicarbonsäuren können deshalb unter Kupferkatalyse photochemisch oxidiert werden, entweder direkt mittels LMCT-Mechanismus oder indirekt über die entstandenen reaktiven Sauerstoffspezies [86, 134, 135, 137]. Die Tab. 2.5 zeigt Quantenausbeuten der Bildung von Cu(I) aus Cu(II)-Carboxylat-Komplexen. Die systematische Abnahme der Quantenausbeute mit der Kettenlänge spiegelt den Trend der abnehmenden Stabilität des kohlenstoffzentrierten Radikals wider, welches durch Decarboxylierung aus dem ursprünglichen Carboxylatradikal entsteht. Letzteres wiederum bildet sich beim LMCT-Übergang [138]. Eine weitere Ursache für die abnehmenden Quantenausbeuten ist die Tatsache, daß mit zunehmender Kettenlänge der Anteil an Außensphären-Koordination (outer-sphere coordination)

Tabelle 2.5: Quantenausbeuten der Bildung von Kupfer(I) aus Kupfer(II)-Carboxylat-Komplexen in sauerstofffreier Lösung.

Carbonsäure/ Komplex	λ (nm)	pH	$c_S/c(\text{Cu})$	c_S (mmol/L)	$\Phi(\text{Cu}^+)$	Literatur
Oxalsäure [Cu(Ox)]	313	3,0–7,0	2,0–45	0,019–1,0	0,42	[138]
[Cu(Ox) ₂] ²⁻	313	3,0–7,0	2,0–45	0,019–1,0	0,43	[138]
Malonsäure [Cu(Mal)]	313	4,0–7,0	0,50–100	0,025–5,0	0,15	[139]
Bernsteinsäure [Cu(Suc)]	313	4,0–6,5	200–1000	4,9–50	0,10	[138]
Glutarsäure [Cu(Glu)]	313	4,3–6,0	100–1000	5,0–50	0,054	[139]

bei den Komplexen zunimmt, was die Effizienz der Elektronenübertragung vom Liganden zum Metallzentralatom herabsenkt [139].

In Analogie zu den definierten Kupfer-Carboxylat-Komplexen wird angenommen, daß auch Cu-DOM-Komplexe bei Bestrahlung einem LMCT-Übergang folgen.



Als Folge davon kommt es wie bei Fe(III)/Fe(II) zu einem dynamischen Redoxzyklus und zur Entstehung von Superoxidanionen, Wasserstoffperoxid und Hydroxylradikalen [86, 134, 135, 137]. Die durch Eisen katalysierte Disproportionierung von Superoxidanionen wird ebenfalls durch Kupfer katalysiert und stellt somit sowohl eine Quelle als auch eine Senke von Cu(I) dar [86, 140, 141]. Organische Eisen(III)-Komplexe absorbieren deutlich stärker Sonnenlicht als ihre Kupfer(II)-Analoge und zudem reagieren sie auch langsamer mit $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$. Deshalb wurde vermutet, daß die dominierende Quelle von Fe(II) in natürlichen Wässern die direkte Photoreduktion von Fe(III)-Komplexen ist, während bei Cu(I) die indirekte Reduktion von Cu(II) durch $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ überwiegt [86]. Allerdings wurde in einer neueren Arbeit von Emmenegger et al. [126] gezeigt, daß der bevorzugte Weg der Reduktion von Fe(III) stark von den vorherrschenden geochemischen Bedingungen abhängt.

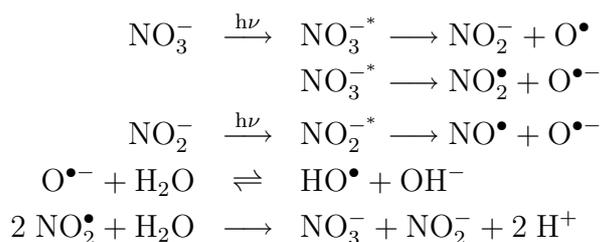
Seit langem ist bekannt, daß paramagnetische Metallionen die Lumineszenz von DOM physikalisch löschen können. Der Effekt ist für Cu(II) und Fe(II) besonders ausgeprägt [111, 142, 143]. Je nach pH-Wert kann das Quenchen statisch oder dynamisch sein [143, 144]. Im Ergebnis deaktivieren die Metallionen angeregte Zustände der DOM, die dann nicht mehr für Prozesse wie die Bildung von $\text{DOM}^{\bullet+}$, e_{aq}^- , $^3\text{DOM}^*$

und reaktiven Sauerstoffspezies zur Verfügung stehen. Die Zugabe paramagnetischer Metallionen zu DOM sollte dementsprechend zu einer Verlangsamung ihres photochemischen Abbaus führen. Experimentell konnte beispielsweise gezeigt werden, daß Kupfer(II)ionen den huminstoffinduzierten Abbau von Organophosphorpestiziden mit UV-Strahlung hemmen [145]. In einer anderen Arbeit verlangsamten Cu(II)-Ionen die Mineralisierung von HA durch Oxidation mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254\text{ nm}}$ [146].

Da sich kaum Untersuchungen zum Einfluß von Kupferionen auf den solarinduzierten photochemischen Abbau von DOM in der Literatur finden, wurde auch dies in der vorliegenden Arbeit untersucht. Dabei wurde die Frage geklärt, ob im Fall von Cu(II) die Verringerung des DOM-Abbaus durch Quenchen oder die Katalyse über den LMCT-Mechanismus und den damit gekoppelten Redoxzyklus überwiegt.

2.5.5 Photochemie von Nitrat und Nitrit

Im Meerwasser liegt Nitrat in Konzentrationen von 0,5–2 mg/L vor, entsprechend etwa 10–30 $\mu\text{mol/L}$. In Süßwässern hängt die Konzentration stark von den geographischen Gegebenheiten und den landwirtschaftlichen Aktivitäten ab. Die Konzentration von Nitrit im Meerwasser ist in der Regel kleiner als 2 $\mu\text{mol/L}$. Sowohl Nitrat als auch Nitrit zeigen eine schwache Absorption im Wellenlängenbereich des Sonnenlichts ($\epsilon_{302\text{ nm}}(\text{NO}_3^-) = 7,2\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$; $\epsilon_{354\text{ nm}}(\text{NO}_2^-) = 24\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$) und sind photochemisch aktiv. Als primäre Schritte der Nitratphotolyse gelten die Bildung von Nitrit und atomarem Sauerstoff sowie von Stickstoffdioxid und einem Sauerstoffradikalanion. Nitrit kann nach Lichtabsorption seinerseits in Stickstoffmonoxid und ein Sauerstoffradikalanion gespalten werden [91].



Das Sauerstoffradikalanion wird in einer Säure-Base-Reaktion protoniert wobei sich die äußerst reaktiven Hydroxylradikale bilden ($pK_s(\text{HO}^\bullet) = 11,6$). Stickstoffdioxid disproportioniert in wäßriger Lösung zu Nitrat und Nitrit [82, 91, 113]. Durch Reaktion mit organischen Radikalen können Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid aber auch bis zum Ammonium reduziert werden [147]. Die bei der Nitrat- und Nitritphotolyse gebildeten Hydroxylradikale können zum Abbau von Pestiziden führen [115, 148]. Ob, wie berichtet [83], Nitrat auch die photochemische Oxidation von DOM induziert, das wurde in dieser Arbeit untersucht.

2.5.6 Solarinduzierter Abbau von gelöster organischer Materie

2.5.6.1 Veränderungen der Eigenschaften

Bei der Absorption solarer Strahlung durch DOM kommt es nicht nur zur Bildung reaktiver Spezies und dem Abbau anderer organischer Wasserinhaltsstoffe, sondern DOM unterliegt auch selbst einer Mineralisation, also einem Abbau zu Kohlenstoffdioxid und Wasser [12, 13, 18, 22]. Der photochemische Abbau stellt eine wesentliche Senke der DOM dar, vor allem für jenen Anteil, der über Flüsse in die Ozeane eingetragen wird [19, 20]. In einem Einzelfall wurde jedoch beobachtet, daß autochthone, algenbürtige DOM stabil gegenüber einem photochemischen Abbau war [149]. Der Abbau ist umso größer, je kleiner die Wellenlänge des Bestrahlungslichts ist [150, 151, 152]. Allerdings nimmt die Photonenstromdichte solarer Strahlung von 290–500 nm kontinuierlich zu, so daß angenommen wird, daß der größte Anteil der Mineralisierung durch UV-A-Strahlung [153] oder sogar sichtbares Licht [154] hervorgerufen wird.

Eine weitere wichtige Konsequenz solarer Strahlung ist die Photobleichung der DOM, das ist die lichtinduzierte Abnahme der UV/VIS-Absorption. Der $SUVA_\lambda$ nimmt ebenfalls ab, was mit einer qualitativen Änderung der Zusammensetzung der DOM einhergeht. Aus Substanzen mit größerem a_λ bilden sich solche mit kleinerem, und der aliphatische Charakter der DOM nimmt zu [12, 13, 102]. Es wurde auch eine Abnahme der Fluoreszenzintensität gefunden [92, 152, 155, 156, 157], die oftmals stärker als die der UV/VIS-Absorption war [40, 42, 92, 155]. Im Fall von Mündungswasser der Ostsee konnte die Fluoreszenzabnahme mit einem exponentiellen Abfall beschrieben werden [157]. Darüberhinaus wurde im Zuge der Bestrahlung mehrfach eine leichte Abnahme des pH-Wertes beobachtet [45, 158, 159, 160].

Mittels Gelchromatographie wurde gezeigt, daß sich bei der Bestrahlung DOM-haltiger Wässer die Molmassenverteilung ändert. Einem Abbau hochmolekularer Substanzen steht eine Zunahme der Konzentration niedermolekularer gegenüber [13, 18, 152, 158, 161]. Ein Indiz dafür ist auch die Zunahme des Verhältnisses $a_{254\text{ nm}}/a_{365\text{ nm}}$ bei der Bestrahlung [38, 45, 46, 162, 163].

Mittels Pyrolyse-GC-MS konnten Schmitt-Kopplin et al. [158] zeigen, daß bei einer Boden-HA die Anteile an lipid- und ligninhaltigen Substrukturen abnahmen, während kohlenhydrathaltige zunahmen. Die ^{13}C NMR-Spektroskopie ergab eine Verringerung der aliphatischen und aromatischen Anteile bei einer relativen Zunahme der O-Alkyl-, Carboxylgruppen- und Carbonylgruppen-Anteile. Dagegen fanden Osburn et al. [163] bei der Bestrahlung eines Moorwassers mit natürlichem Sonnenlicht eine relative Abnahme von O-Alkylgruppen und Aromaten sowie eine Zunahme von Aliphaten, Carboxyl- und Carbonylgruppen. Andere Autorinnen und Autoren beobachteten mittels IR-Spektroskopie eine Abnahme von Carbonyl- und Carboxyl-

gruppen [164, 165]. Fukushima et al. [165] zeigten in einer neueren Arbeit mittels Pyrolyse-GC-MS, daß beim Abbau einer Torf-HA unter Photo-Fenton-Bedingungen die relativen Anteile von Zimtsäureeinheiten und freien Radikalen abnahmen, wohingegen die von Alkylgruppen und Ethern zunahmen. Letzteres wurde mit der Kopplung von intermediär gebildeten Phenoxylradikalen zu Diphenylethern und anderen höhermolekularen Produkten erklärt, obwohl die mittlere Molmasse der HA unter den Bedingungen abnahm.

Der Abbau von DOM ist in sauerstoffgesättigten Lösungen stärker als in sauerstofffreien [44, 152, 158]. In Gewässern führt die Sonneneinstrahlung deshalb zu einem Verbrauch von Sauerstoff, der in huminstoffreichen Wässern den mikrobiellen Verbrauch sogar übertreffen kann [46, 166, 167, 168]. Dagegen haben Hydroxylradikale in den für Oberflächenwässer typischen Konzentrationen vermutlich nur einen geringen Einfluß auf die Mineralisierung und Bleichung der DOM [114].

Bei FA wurde in der Regel ein stärkerer Abbau gefunden als bei HA [150, 159, 164], bei hydrophiler DOM ein stärkerer als bei hydrophober [47]. Zum Einfluß des pH-Wertes finden sich in der Literatur widersprüchliche Angaben. Kulovaara [159] und Corin [164] fanden bei der Bestrahlung von isolierten HA und FA eine Verstärkung der Bleichung und Mineralisierung infolge einer Erhöhung des pH-Wertes von 4 nach 7, bei dem ursprünglichen DOM-haltigen Wasser jedoch genau den entgegengesetzten Effekt. Das gleiche Ergebnis hatten Miller und Zepp für ein Fluß- und ein Meerwasser gefunden [169]. Bei Gao und Zepp [44] führte die Erhöhung des pH-Wertes eines huminstoffreichen Flußwassers von 4 nach 7 hingegen zu einem verstärkten Abbau. Bertilsson und Tranvik [131] zeigten in einer neueren Arbeit, daß bei der Bestrahlung von Wässern von 38 verschiedenen oligo- und eutrophen Seen mit simuliertem UV-Sonnenlicht die Mineralisierung mit abnehmenden pH-Werten zunahm.

In der Summe gesehen liegen also zahlreiche Untersuchungen zu lichtinduzierten Veränderungen der Eigenschaften von DOM vor. Allerdings gibt es Defizite was den Einfluß bestimmter Milieubedingungen angeht, wie beispielsweise die Konzentration von gelösten Metallionen und Nitrat. Die Aussagen zum Einfluß des pH-Wertes sind zudem widersprüchlich. Diesen Fragestellungen wurde in der vorliegenden Arbeit mittels Größenausschlußchromatographie und spektroskopischen Methoden nachgegangen.

2.5.6.2 Entstehung bioverwertbarer Substanzen

Zahlreiche niedermolekulare Substanzen sind als Produkte des photochemischen Abbaus von DOM nachgewiesen worden. Als Quelle gilt vor allem der hochmolekulare Anteil der DOM [170, 171]. Einen guten Überblick über die Abbauprodukte geben Moran und Zepp [18], Steinberg [172] sowie Mopper und Kieber [19]. Neben flüchtigen Stoffen wie Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffoxidsulfid und Di-

methylsulfid [12, 22] sind dies anorganische Nährstoffe wie ortho-Phosphat [173], Ammonium [44, 174] und Nitrit [175]. Darüberhinaus sind zahlreiche niedermolekulare organische Verbindungen identifiziert worden, vor allem Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd, Propanal, Glyoxal), Ketone (Aceton, Methylglyoxal), Monocarbonsäuren (Ameisensäure, Essigsäure), Dicarbonsäuren (Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure [164]), Hydroxycarbonsäuren (Glykolsäure [164], Zitronensäure) und Ketocarbonsäuren (Glyoxylsäure, Brenztraubensäure, Lävulinsäure). In neueren Arbeiten erfolgte zudem der Nachweis von Aminosäuren [174] sowie aromatischen Hydroxycarbonsäuren und Hydroxyaldehyden [164].

In Meerwässern beträgt die gebildete Menge an niedermolekularen organischen Substanzen weniger als die von Kohlenstoffmonoxid und diese wiederum etwa 15–20 mal weniger als die von Kohlenstoffdioxid [18, 176]. Dagegen ist die Bildung niedermolekularer Carbonsäuren in huminstoffreichen Süßwässern deutlich größer und kann sogar dem Kohlenstoffanteil entsprechen, der mineralisiert wird [45, 159, 162]. Die aliphatischen Photoprodukte sind im Gegensatz zur hochmolekularen, refraktären DOM meist sehr gut biologisch verwertbar. Für die aromatischen Produkte gilt zumindest teilweise Analoges [177]. Mit der Entstehung niedermolekularer organischer Verbindungen ging in vielen Arbeiten eine verbesserte mikrobiologische Verwertbarkeit refraktärer DOM und eine bis zu sechsfach höhere Bakterienaktivität einher, gemessen als Biomassenakkumulation oder Wachstumsgeschwindigkeit [18, 19, 40, 152, 160, 162, 167, 176, 178]. Es gibt allerdings nur wenige Arbeiten, die eine direkte Beziehung zwischen der Entstehung niedermolekularer aliphatischer Carbonsäuren und der veränderten Bioverwertbarkeit nachgewiesen haben. Kieber et al. [170] konnten zeigen, daß die photochemische Produktion von Brenztraubensäure aus mariner DOM in hohem Maße mit der Geschwindigkeit ihrer biologischen Aufnahme korrelierte. Bertilsson und Tranvik [162] wiesen nach, daß photochemisch gebildete Ameisensäure fast vollständig biologisch mineralisiert wurde, während Essig- und vor allem Malonsäure zu einem größeren Anteil in die Biomasse eingebaut wurden.

Die scheinbaren Quantenausbeuten der Bildung bioverwertbarer Photoprodukte aus DOM nehmen mit der Wellenlänge exponentiell ab. Da jedoch die Photonendichte solarer Strahlung mit der Wellenlänge zunimmt, ergab sich in einer aktuellen Arbeit von Miller et al. [179] eine maximale Bildungsgeschwindigkeit bei einer Wellenlänge von 330 nm. Häufig ist die Bildungsgeschwindigkeit niedermolekularer Verbindungen in der Mittagssonne größer als ihre weitere biologische Verwertung. Tagsüber kann es deshalb zu einer Akkumulation kommen, die durch vertikale Vermischung des Wassers gekoppelt mit biologischer Verwertung jedoch wieder aufgehoben wird, vor allem in den Nachtstunden [162, 170]. Der photochemische und kombiniert photochemisch-biologische Abbau von DOM spielt eine wichtige Rolle im globalen Kohlenstoffkreislauf. So wird geschätzt, daß 2–3% des DOC in den Weltmeeren jährlich zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt werden [18]. Im Fall eines

küstennahen Meerwassers spielten die beiden Prozesse eine etwa gleich große Rolle [176].

Zusätzlich zur Bildung bioverwertbarer Substrate können die durch das Sonnenlicht induzierten photochemischen Reaktionen auch über andere Mechanismen die mikrobielle Aktivität erhöhen, beispielsweise durch Freisetzung von Nährstoffen wie Stickstoff und Phosphor, durch Reaktivierung von Enzymen, die an HS gebunden vorliegen [178, 180], durch Erhöhung der Bioverfügbarkeit essentieller Spurenelemente, die photochemisch reduziert werden (Fe, Cu), durch Depolymerisierung von Biopolymeren wie Kohlenhydraten und durch Abbau mikrobieller Inhibitoren wie Acrylsäure [19].

Zu erwähnen bleibt noch, daß die Bakterienaktivität durch Bestrahlung auch unverändert bleiben [181] oder sogar schlechter werden kann, wenn die DOM vorwiegend algenbürtig und damit autochthonen Ursprungs ist oder bereits vor der Bestrahlung biologisch gut verwertbar war [19, 182, 183, 184, 185, 186]. Ursächlich für dieses Verhalten könnten erstens die photochemische Mineralisierung bioverwertbarer Substanzen sein, zweitens die photochemische Bildung mikrobieller Inhibitoren, beispielsweise freier Radikale, drittens die Verringerung der Konzentration limitierender Nährstoffe und viertens die photochemische Bildung refraktärer DOM [19, 185]. In einer neueren Arbeit fanden Tranvik und Bertilsson [186], daß Wasser huminstoffreicher, oligotropher Seen nach Bestrahlung mit Sonnenlicht ein erhöhtes Bakterienwachstum aufwies, während transparente Wässer eutropher Seen den entgegengesetzten Effekt zeigten. Letzteres wurde auf photochemische Kondensationsreaktionen zurückgeführt, die die DOM refraktärer machten. Die Veränderung der biologischen Eigenschaften der DOM beschrieben Tranvik und Bertilsson mit einer einfachen linearen Gleichung, die einen charakteristischen Parameter für den refraktären, huminstoffhaltigen Anteil und einen weiteren für den bioverwertbaren, algenbürtigen Anteil der DOM enthielt. Das Bakterienwachstum infolge Bestrahlung nimmt demnach mit zunehmender Lichtabsorption bei 250 nm zu und mit zunehmender Konzentration an Chlorophyll *a* ab.

Nach Bestrahlung von DOM mit simuliertem Sonnen- und vor allem UV-Licht sind auch inhibierende und toxische Effekte gegenüber anderen Organismen gefunden worden [136, 152, 187, 188, 189]. Die Ursachen dafür sind bisher nur wenig untersucht worden. Allerdings konnten Parkinson et al. [136] in einer neueren Arbeit die Toxizität UV-C-bestrahlter DOM gegenüber *Daphnia carinata* mit der Konzentration an freien Kupferionen korrelieren.

Trotz der Bedeutung des photochemischen und kombiniert photochemisch-biologischen Abbaus von DOM für den globalen Kohlenstoffkreislauf ist bisher wenig über deren relative Anteile an der Mineralisierung bekannt. Dasselbe gilt für den Anteil niedermolekularer aliphatischer Carbonsäuren am biologisch verwertbaren Anteil der DOM. Weitgehend ungeklärt sind bisher die Mechanismen ihrer Entstehung und die Milieubedingungen, die diese Freisetzung beeinflussen. Zwar zeigten

Goldstone et al. [114] vor kurzem, daß bei der Reaktion von Hydroxylradikalen mit HS niedermolekulare Carbonsäuren gebildet werden, jedoch sind die bei natürlicher Sonneneinstrahlung zu erwartenden Bildungsgeschwindigkeiten zu gering, um die Befunde in realen aquatischen Systemen zu erklären.

2.5.6.3 Mechanismus des Abbaus

Der Mechanismus des solarinduzierten photochemischen Abbaus der DOM vollzieht sich sowohl mittels Photolyse als auch über reaktive Spezies. Wegen der großen strukturellen Heterogenität der DOM und den zahlreichen photochemisch induzierten Reaktionen ist es unmöglich Abbauschemata anzugeben, wie sie von Einzelverbindungen bekannt sind. Allerdings können die Reaktionen von Einzelverbindungen dazu dienen, Veränderungen der Eigenschaften der DOM mit denen der molekularen Struktur in Beziehung zu setzen.

Photolyse Die photochemischen Abbauprozesse von Eisen-DOM-Komplexen sind bereits in 2.5.3 beschrieben worden. Es kommt zu Decarboxylierungen und zur Bildung sekundärer Kohlenstoffradikale. Die weiteren Photolysereaktionen von DOM sollen hier an Ligninmodellverbindungen veranschaulicht werden.

Aromaten mit olefinischen Seitengruppen wie der Ligninpräkursor Coniferylalkohol (*trans*-3-(3-Methoxy-4-hydroxyphenyl)-2-propen-1-ol (**2**)) unterliegen nach Lichtabsorption je nach Versuchsbedingungen einer Umwandlung in intermediäre Chinonmethide **1** (Abb. 2.5, Reaktion **a**), die zu Di-, Oligo- und Polymeren weiterreagieren, oder sie wandeln sich in intermediäre Phenoxyradikale **3** um (Reaktion **b**), die in weiteren Schritten zu demethoxylierten (Reaktion **c**), oxidierten (Reaktion **d**) sowie Kopplungs-Produkten (Reaktion **e**) umgesetzt werden [190].

Benzoylverbindungen wie das 4-Hydroxy-3-methoxy- α -(2'-methoxyphenoxy)-acetophenon (**8**) können nach Lichtabsorption ein Wasserstoffatom von einem anderen Phenol abstrahieren (Abb. 2.6, Reaktion **a**) wobei ein Ketylradikal **6** und ein Phenoxyradikal **7** entstehen. Dieser Prozeß spielt eine wichtige Rolle bei der Photovergilbung von Zellstoff und wird als „Phenolweg“ bezeichnet. Das Phenoxyradikal **7** kann in einem weiteren Schritt dimerisieren (Reaktion **b**). Befindet sich ein Phenoxyradikal vicinal zur Carbonylgruppe wie bei **8**, so ist die Spaltung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung möglich (Reaktion **c**), wobei ein Phenacylradikal **9** und ein Phenoxyradikal **10** entstehen. Auch dieser Prozeß ist maßgeblich an der Vergilbung beteiligt und wird als „Phenacylweg“ bezeichnet. Die Primärprodukte **9** und **10** können zu **11** rekombinieren, welches ein Isomer der Ausgangsverbindung **8** ist. Das Phenacylradikal **9** kann aber auch mit molekularem Sauerstoff reagieren, wobei sich über intermediäre Organoperoxyradikale oxidierte Substanzen **13** bilden. Durch Wasserstoffabstraktion wird das Phenoxyradikal **10** in Guaiakol (**14**) umgewandelt [190]. Phenoxyradikale addieren im Gegensatz zu anderen Kohlen-

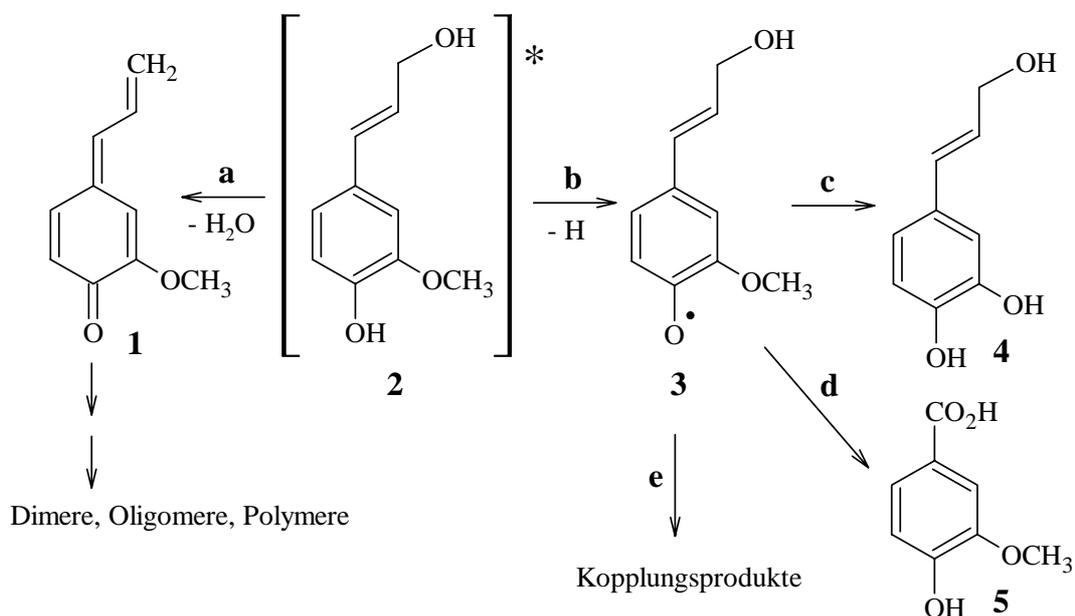


Abbildung 2.5: Photolyse von Coniferylalkohol (2) nach Lanzalunga und Bietti [190].

stoffradikalen aber keinen molekularen Sauerstoff unter Bildung von Peroxylradikalen sondern übertragen ein Elektron auf den Sauerstoff, wobei sich chinoide Strukturen und Superoxidanionen bilden [104, 190]. Eine Reihe weiterer Reaktionen sind zusätzlich zu den dargestellten möglich. Abhängig von der molekularen Struktur der Ausgangsverbindungen und den Versuchsbedingungen dominiert die eine oder andere. Neben den gezeigten Strukturklassen finden Photolysen auch bei Stilbenen, Biphenylen und Cumarinderivaten statt [190].

Zusammenfassend kann über die Photolysen von Lignin- und damit auch DOM-Modellverbindungen gesagt werden, daß eine Reihe radikalischer Spezies gebildet werden, die vielfältigen Umwandlungen unterliegen. Dabei werden aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sowohl aufgebrochen und oxidiert als auch zu Gunsten höhermolekularer Produkte neu gebildet. Der Abbau höhermolekularer Verbindungen zu niedermolekularen wird also vom entgegengesetzten Prozeß begleitet. Zu einem Aufbrechen aromatischer Ringe kommt es nicht.

Photoinduzierter Abbau durch reaktive Spezies Beim photoinduzierten Abbau von Ligninmodellverbindungen spielen Hydroxylradikale und Superoxidanionen eine große Rolle. Erstere sind starke Elektrophile und addieren sich bevorzugt an elektronenreiche aromatische Substrukturen unter Bildung von Hydroxycyclohexadienylradikalen (Abb. 2.7). Greift das Hydroxylradikal die Ligninmodellverbindung **15** in *ipso*-Position zur Methoxygruppe an (Reaktion a), so kann das gebildete Hy-

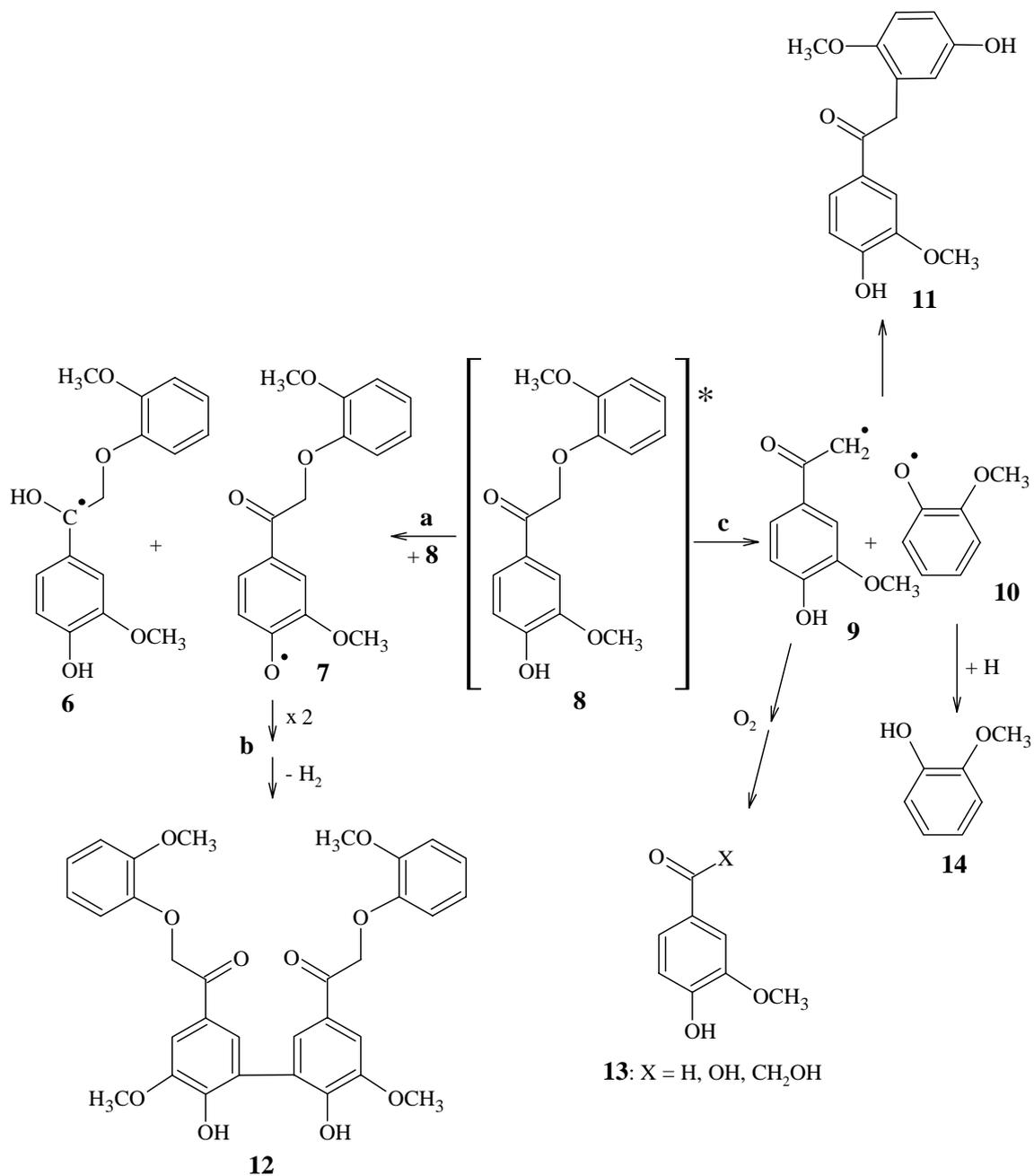


Abbildung 2.6: Photolyse der Ligninmodellverbindung **8** nach Lanzalunga und Bietti [190].

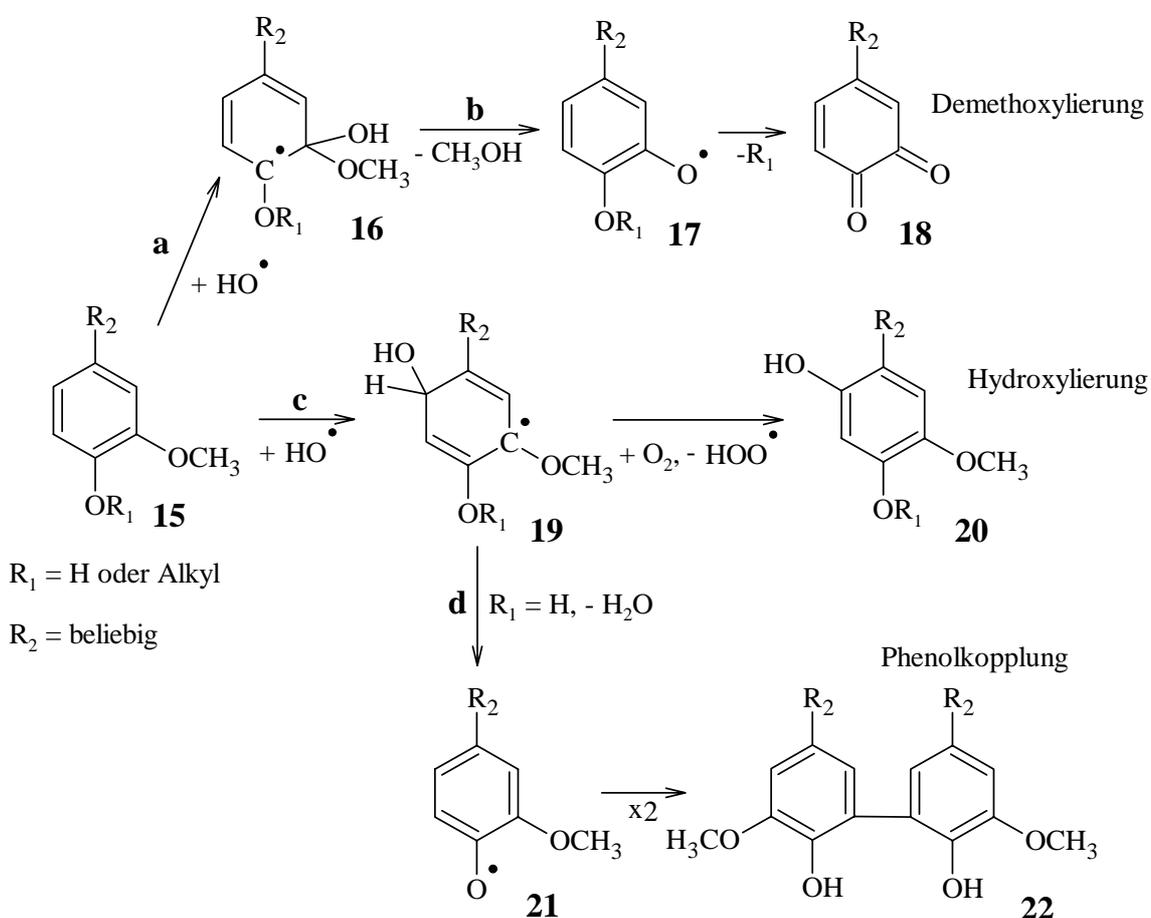


Abbildung 2.7: Reaktionen der Ligninmodellverbindung **15** mit Hydroxylradikalen nach Gierer [107] sowie Lanzalunga und Bietti [190].

droxycyclohexadienylradikal **16** einer Demethoxylierung unterliegen (Reaktion **b**) und das gebildete Phenoxyradikal **17** weiter zu einem Chinon **18** oxidiert werden. Vollzieht sich die Addition hingegen in *para*-Position zur Methoxygruppe (Reaktion **c**) so kann das Hydroxycyclohexadienylradikal **19** ein Wasserstoffatom an molekularen Sauerstoff übertragen und es resultiert das hydroxylierte Produkt **20**. Das Cyclohexadienylradikal **19** kann aber auch zum Phenoxyradikal **21** dehydratisieren (Reaktion **d**), wonach es zu einer Phenolkopplung und der Bildung von **22** kommt. Neben den abgebildeten Reaktionen kommt es auch zur Oxidation von Seitenketten und zur Spaltung von Doppelbindungen, die in Konjugation mit dem aromatischen System stehen [107, 190].

Superoxidationen addieren sich auf Grund ihrer geringen Reaktivität nicht direkt an aromatische und olefinische Strukturen sondern unterliegen Additionen an bereits vorhandene Radikale (Abb. 2.8). Aus dem Phenoxyradikal **23** entstehen auf diese

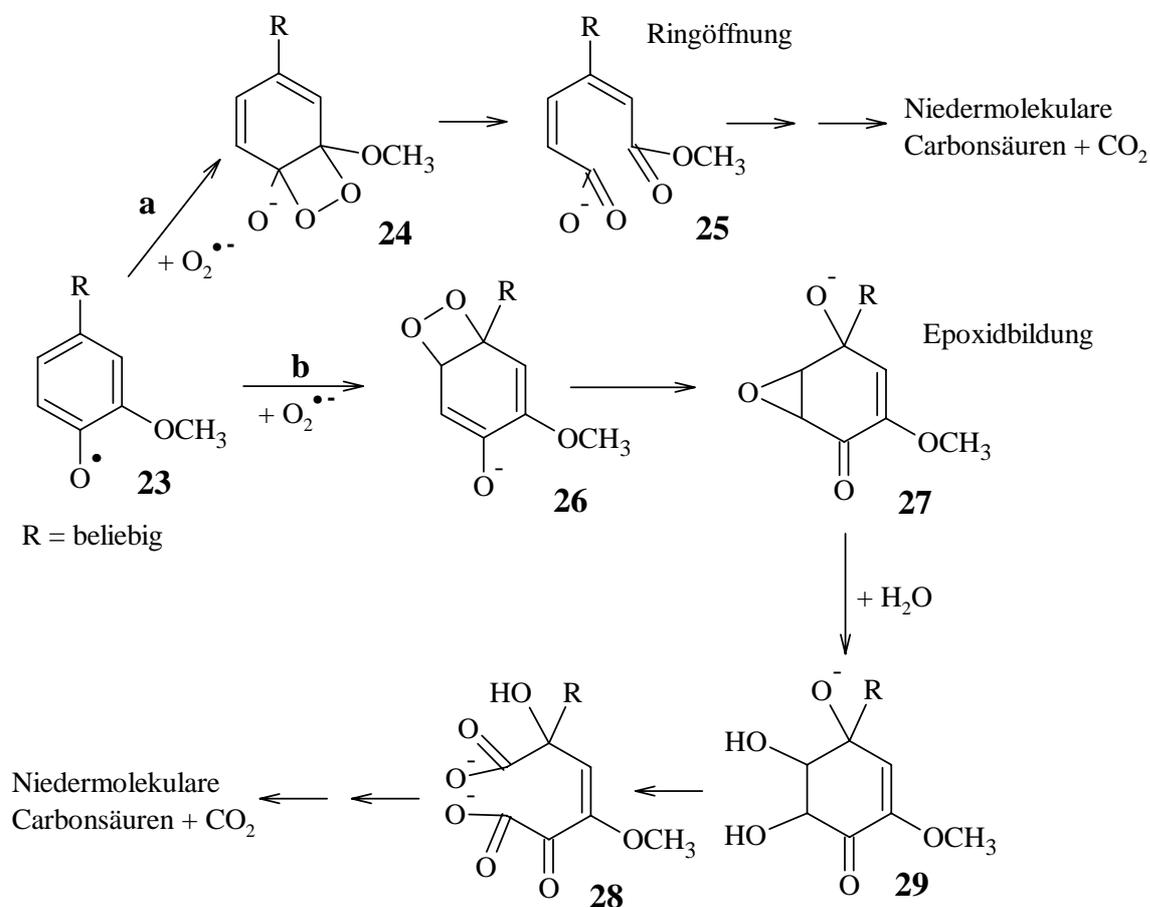


Abbildung 2.8: Reaktionen der Ligninmodellverbindung **23** mit Superoxidationen nach Gierler [107] sowie Lanzalunga und Bietti [190].

Weise intermediäre Peroxidationen (in der Abb. 2.8 nicht dargestellt), aus denen sich nach einer zweiten, intramolekularen nucleophilen Addition cyclische Peroxide bilden (die Dioxetane **24** und **26**). Diese Zwischenprodukte lagern sich um, wobei es im Fall der Reaktion **a** zur Ringöffnung kommt. Nach der Ringspaltung kommt es zu weiterem oxidativem Abbau, der bis zur Bildung niedermolekularer Carbonsäuren und Kohlenstoffdioxid reicht. Derartige Ringspaltungen treten auch bei der Reaktion von Chinonen mit Wasserstoffperoxidationen auf. Bei der Reaktion **b** bilden sich Epoxide (Oxirane) **27**. Diese sind reaktiv und addieren leicht Wasser unter Bildung vicinaler Dirole **29**, welche wiederum unter oxidativen Bedingungen einer Ringspaltung unterliegen. Neben den abgebildeten Reaktionen können sich Superoxidationen auch an konjugierte Doppelbindungen von Phenoxyradikalen addieren und diese spalten [107, 190].

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei den Reaktionen von Lignin-

modellverbindungen mit photochemisch generierten Hydroxylradikalen radikalische Spezies gebildet werden, die Hydroxycyclohexadienylradikale, die vielfältigen Umwandlungen unterliegen. Superoxidanionen reagieren dagegen mit bereits vorhandenen Radikalen und können die Spaltung aromatischer Ringe induzieren.

2.6 Analytik aliphatischer Carbonsäuren

Die spurenanalytische Bestimmung niedermolekularer aliphatischer Carbonsäuren in huminstoffhaltiger Matrix stellt hohe Anforderungen an das Meßverfahren. Flüssigchromatographische Verfahren haben gegenüber gaschromatographischen dabei prinzipiell den Vorteil, daß aufwendige Derivatisierungsschritte entfallen. Auf Grund der negativen Ladung, die kurzkettige Carbonsäuren im dissoziierten Zustand tragen, kommt hier vor allem die Ionenchromatographie (IC) zum Einsatz. Diese hat sich seit ihrer Einführung im Jahr 1975 [191] zur Routinemethode für Ionen, insbesondere Anionen entwickelt [192]. Als zusätzliche Methode steht darüberhinaus die Kapillarelektrophorese (CE = capillary electrophoresis) zur Verfügung, die als relativ neue Methode in den letzten Jahren einen starken Aufschwung erfahren hat [193].

2.6.1 Ionenchromatographie

Je nach Fragestellung stehen verschiedene Arten der IC zur Verfügung. Die Ionenausschlußchromatographie (ICE = ion chromatography exclusion) hat ihre größte Bedeutung bei Analysen von schwachen Säuren aus Matrices mit hohen Konzentrationen an anorganischen Anionen, wie sie beispielsweise in Klärschlämmen, Silage-sickerwässern oder Biomassehydrolysaten vorliegen [194, 195, 196]. Dagegen lassen sich mittels Ionenaustauschchromatographie (IEC = ion exchange chromatography) anorganische und organische Anionen simultan bestimmen. Bei Verwendung eines mit einem Suppressor gekoppelten elektrischen Leitfähigkeitsdetektors stellt sie ein sehr sensitives Verfahren dar [23, 195, 197]. Unter Umständen ist jedoch eine spezielle Probenvorbereitung nötig um Interferenzen zu vermindern und um zu verhindern, daß hochmolekulare Substanzen die Trennsäule unbrauchbar machen [198].

2.6.2 Nicht-lineare Kalibrierfunktionen in der Ionenchromatographie

Bei der IC mit Leitfähigkeitsdetektion in Verbindung mit der Suppressortechnik sind Abweichungen von der Linearität bereits seit 20 Jahren bekannt [199, 200]. Damals wurden fast ausschließlich Natriumhydrogencarbonateluenten verwandt. Diese werden im Suppressor in die korrespondierende Säure, die Kohlensäure, überführt, wel-

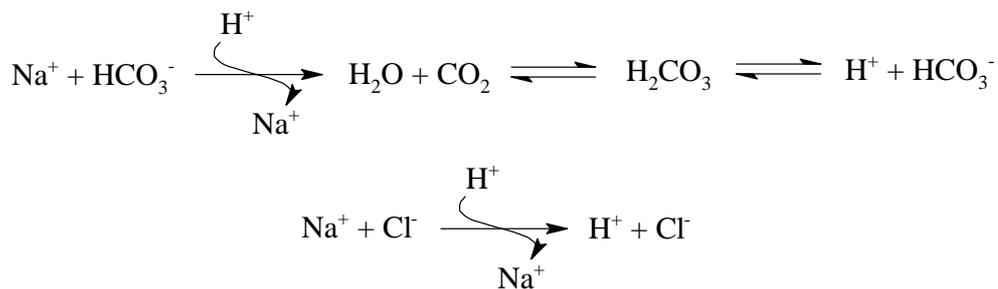


Abbildung 2.9: Chemische Reaktionen im Suppressor bei Verwendung eines Carbonateluenten.

che wiederum im Gleichgewicht mit Hydrogencarbonat steht (Abb. 2.9, obere Gleichung). Gleichzeitig werden im Suppressor auch die Analyten in ihre korrespondierenden Säuren überführt, beispielsweise Natriumchlorid in Salzsäure (Abb. 2.9, untere Gleichung). Die Salzsäure-Protonen verschieben den pH-Wert des Eluenten in den sauren Bereich und damit auch das Kohlensäure/Hydrogencarbonat-Gleichgewicht. Zum Zeitpunkt der Elution des Analyten ist das Konzentrationsverhältnis von Hydrogencarbonat zu Kohlensäure deshalb kleiner als zu Zeitpunkten, an denen keine Analytmoleküle den Suppressor passieren. Daraus resultiert eine im Vergleich zur einfachen Addition der Leitfähigkeiten von Elutionen (H^+ , HCO_3^-) und Analytionen (H^+ , Cl^-) verringerte Gesamtleitfähigkeit und damit ein kleineres Meßsignal. Diese Reduzierung gegenüber dem „Idealfall“, bei dem die Verschiebung des Kohlensäure/Hydrogencarbonat-Gleichgewichts nicht berücksichtigt wird, ist nicht direkt proportional zur Analytkonzentration, was nicht-lineare, linksgekrümmte Kalibrierfunktionen zur Folge hat [24, 201, 202, 203, 204, 205, 206].

Das Ausmaß der Nicht-Linearität kann durch eine Absenkung der Hintergrundleitfähigkeit des Eluenten vermindert werden. Dazu können Hydrogencarbonateluenten mit geringerer Konzentration oder Borat- bzw. Hydroxid eluenten verwendet werden. Letztere weisen eine geringere Säurestärke auf [203]. In der Literatur finden sich explizite Aussagen, wonach Hydroxid eluenten lineare Kalibrierfunktionen liefern [24, 207]. Nichtsdestotrotz können weitere Effekte Abweichungen von der Linearität verursachen, beispielsweise eine unvollständige Suppression. In diesem Fall ist bei Hydroxid eluenten nach dem Suppressor noch Natronlauge vorhanden, welche die aus dem Analyten stammende Säure (HCl) neutralisiert. Am Äquivalenzpunkt der Neutralisation ergibt sich ein Minimum der Leitfähigkeit [208]. In einer neueren Arbeit zeigten Dorn und Steiger zudem, daß auch bei Hydroxid eluenten gekrümmte Kalibrierkurven resultieren, wenn diese durch Carbonat aus der Umgebungsluft verunreinigt sind [209].

Eine Reihe von Effekten kann also bei der suppressierten Leitfähigkeitsdetektion zu Abweichungen von der Linearität der Kalibrierfunktionen und damit bei Nicht-

beachtung zu Analysefehlern führen. Deshalb wurden in dieser Arbeit theoretische Überlegungen und Experimente gemacht, wobei Kalilauge als Eluent diente. Es wurde insbesondere der Einfluß der Wasserdissoziation berücksichtigt, der in früheren Arbeiten vernachlässigt worden war.

2.6.3 Kapillarelektrophorese

Bei der CE werden die Analyten in dünnen Kapillaren unter Einfluß eines elektrischen Feldes auf Grund ihrer unterschiedlichen elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten getrennt. Als vorteilhaft gelten bei der CE die hohe Trenneffizienz, die kurzen Analysenzeiten und der geringe Chemikalienverbrauch, als nachteilig die geringe Reproduzierbarkeit und Sensitivität [193, 195].

Der wichtigste Modus, die Kapillaronenelektrophorese (CZE = capillary zone electrophoresis), dient zur Trennung geladener Spezies. Zur Bestimmung anorganischer und organischer Anionen sind zahlreiche Verfahren publiziert worden. Wegen der geringen UV-Absorption der Analyten beruhen sie meist auf indirekter UV-Detektion [210, 211, 212].

Der sogenannte Hintergrundelektrolyt muß dabei eine Reihe von Bedingungen erfüllen [210]: Für eine hohe Sensitivität des Verfahrens sollte er einen möglichst hohen molaren Extinktionskoeffizienten aufweisen. Beim eingestellten pH-Wert der Trennung sollte er eine hohe Pufferkapazität aufweisen, um reproduzierbare Migrationszeiten zu garantieren. Die ionische Mobilität des Hintergrundelektrolyten sollte möglichst gut mit der der Analyten übereinstimmen, da andernfalls mit Verzerrungen der Symmetrie der Peaks zu rechnen ist.

Zur Analyse von anorganischen Anionen wie Chlorid, Sulfat und Nitrat eignet sich vor allem Chromat als Hintergrundelektrolyt [212], für organische Säureanionen dagegen aromatische Carbonsäuren wie Benzoe-, Phthal-, Trimellit- und Pyromellitsäure [211]. Bei der Methode von Soga und Ross [210] wird 2,6-Pyridindicarbonsäure verwendet, was zusätzlich den Vorteil hat, daß die Adsorption von Oxal-, Äpfel- und Zitronensäure an der Kapillaroberfläche unterdrückt wird. Bei allen beschriebenen Methoden ist im Puffer noch ein kationisches Tensid enthalten, welches den elektroosmotischen Fluß umkehrt.

Ein Wissenschaftler benötigt vier Dinge: erstens einen
Kopf zum Denken; zweitens Augen zum Sehen; drittens
Geräte zum Messen; und viertens - Geld.
Albert Szent-Györgyi

Kapitel 3

Experimenteller Teil

3.1 Substanzen

3.1.1 Chemikalien

Für alle Versuche wurde deionisiertes Wasser (18,2 M Ω ·cm, Milli-Q PLUS, Millipore) benutzt. Die eingesetzten Chemikalien sind in Tab. 3.1 aufgeführt. Die verwendeten Säuren und Basen wurden jeweils durch Verdünnung der entsprechenden Konzentrate hergestellt. Gemischte wäßrige Stocklösungen von Carbonsäuren ($c = 10$ mmol/L) wurden durch Einwaage hergestellt und portionsweise eingefroren (-17 °C). Sie erwiesen sich über mehrere Monate hinweg als stabil. Die Kalibrierlösungen wurden daraus durch entsprechende Verdünnung vor jeder Meßsequenz erstellt.

3.1.2 Gelöste organische Materie

Die Probe HO14 stammte aus einem Braunwassersee im Nordschwarzwald (Hohlohsee, Juli 1997), die Probe HO18b aus seinem Ablauf (Mai 2000) und die Probe ABV3 aus dem Ablauf einer kommunalen Kläranlage (Karlsruhe-Neureut, April 1999). HO14 und ABV3 wurden im Rahmen des Schwerpunkts ROSIG („Refraktäre Organische Säuren im Gewässer“) der DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) genommen. Nach der Probenahme wurden die Wässer filtriert (0,45 μ m, Cellulosenitrat) und dunkel bei 4 °C aufbewahrt. Die Originalproben wurden entweder direkt untersucht oder bei $p = 0,34$ bar im Gerät Alpha 2 -4 (LOC-1m) der Firma Christ gefriergetrocknet (Probenkürzel: Orig).

Des weiteren wurden HS aus den wäßrigen Proben in Anlehnung an die IHSS-XAD-8 Methode (IHSS = International Humic Substances Society) von Mantoura und Riley [26] isoliert. Dazu wurden die membranfiltrierten Proben mit konzentrierter Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 2,0 angesäuert und zur Sorption über

Tabelle 3.1: Liste der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mit Anbieter und Reinheit.

Substanz	Anbieter	Reinheit (%)	w/w (%)	
DL-Äpfelsäure	Fluka	> 99	in 2–3% HNO ₃	
Ammoniumperoxodisulfat	Merck	≥ 99		
Bernsteinsäure	Riedel de Haën	≥ 99,5		
Deferoxaminmesylat (DFOM)	Aldrich	≈ 95		
Dibromessigsäure	Fluka	≈ 98		
Dinatriumhydrogenphosphat-dihydrat	Merck	≥ 99,5		
Eisen(III)chlorid-hexahydrat	Merck	≥ 99,0		
Eisen ICP Standard (Fe(NO ₃) ₃)	Merck			
Glutarsäure	Fluka	≈ 98		
Glykolsäure	Fluka	≈ 99		
Hexadecyltrimethylammoniumbromid	Fluka	≥ 99		
Kaliumdihydrogenphosphat	Merck	≥ 99,5		
Kaliumhydrogenphthalat	Merck	≥ 99,9		
Kaliumoxalat-monohydrat	Fluka	≥ 99,5		
Kupfer(II)sulfat-pentahydrat	Merck	≥ 99,0		
Kupfer ICP Standard (Cu(NO ₃) ₂)	Merck			in 2–3% HNO ₃
Malonsäure	Merck	≥ 99		
Natriumacetat	Merck	≥ 99,0		
Natriumchlorid	Merck	≥ 99,5		
Natriumdihydrogenphosphat-monohydrat	Merck	≥ 99		
Natriumformiat	Fluka	≥ 99,0		
Natrium-L-lactat	Fluka	≥ 99		
Natriumnitrat	Riedel de Haën	> 99,5		
Natriumpyruvat	Merck	> 99		
Natriumsulfat	Riedel de Haën	≥ 99		
Natronlauge	Fluka	≥ 99	50–52	
Oxalsäure-dihydrat	Fluka	≥ 99,5		
1,10-Phenanthrolin	Merck	≥ 99,5		
Phthalsäure	Merck	> 99,5		
Pyridin-2,6-dicarbonensäure	Fluka	≥ 98		
Salzsäure	Merck	≥ 99	37	
Schwefelsäure	Merck	≥ 99	95–97	
Tartronsäure	Fluka	≥ 97		
Valeriansäure	Fluka	> 99		

eine XAD-2-Säule gegeben (Styrol-Divinylbenzol-Copolymer). Die auf diese Weise am Harz angereicherten HS wurden im Gegenfluß mit Natronlauge ($c = 0,2$ mol/L) wieder desorbiert. Durch Ansäuerung des Extraktes bis zu einem pH-Wert von 2,0 konnten die im Sauren schwerer löslichen HA von den löslichen FA getrennt werden.

Die saure Fulvinsäurelösung wurde einer weiteren Kombination aus Adsorption an einem XAD-2-Harz und Desorption mit Natronlauge ($c = 0,2$ mol/L) unterworfen, um das Chlorid aus der Lösung zu entfernen. Schließlich wurde die FA-Lösung mittels eines Kationenaustauschers in die Säureform überführt. Sowohl die HA- als auch die FA-Lösung wurden gefriergetrocknet, ebenso die im ersten Schritt nicht adsorbierten Bestandteile, die sogenannten Nicht-Huminstoffe (NHS = non-humic substances). Detailliertere Angaben zur Isolierung und zu den Eigenschaften von HO14 und ABV3 finden sich bei Abbt-Braun und Frimmel [36].

3.2 Analytische Methoden

3.2.1 pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffkonzentration, Temperatur

Der pH-Wert wurde mittels eines Meßgerätes pH 325 und einer Einstabmeßkette SenTix 97 T der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten (WTW) gemessen. Die elektrische Leitfähigkeit κ wurde mit dem Leitfähigkeitsgerät WTW LF 318 und dem Meßsensor WTW TetraCon 325 ermittelt. Die Konzentration des gelösten Sauerstoffes wurde mit Hilfe eines Sauerstoffmeßgerätes WTW Oxi 530 und eines Sauerstoffsensors CellOx 325 bestimmt. Alle drei Meßgeräte erlaubten eine gleichzeitige Temperaturmessung.

3.2.2 Gelöster organischer Kohlenstoff

Zur Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) standen drei Meßgeräte mit unterschiedlichen Meßprinzipien zur Verfügung. Sie wurden jeweils mit frisch hergestellten Kaliumhydrogenphthalatlösungen kalibriert.

- Shimadzu TOC-5000: Die Proben wurden vor der Messung mit Salzsäure ($c = 2$ mol/L) angesäuert und der anorganische Kohlenstoff (AC) als Kohlenstoffdioxid mit Stickstoff ausgetrieben. Die Messung erfolgte mit einem Shimadzu TOC-5000 Analyzer durch thermisch-katalytische Oxidation und IR-spektroskopische Detektion des gebildeten Kohlenstoffdioxids. Der auf diese Weise gemessene, nicht-ausstrippbare organische Kohlenstoff (NPOC = non-purgeable organic carbon) entspricht bei filtrierten Proben mit geringen Gehalten an flüchtigen Substanzen dem DOC.

- Bypass-SEC/DOC: Die in Abschnitt 3.2.8, S. 51, beschriebene Kopplung von Größenausschlußchromatographie und DOC-Detektion wurde im Bypass-Modus betrieben, das heißt ohne vorgeschaltete chromatographische Trennsäule. Das Injektionsvolumen betrug $V_{inj} = 500 \mu\text{L}$. Wie bei der Messung mit dem Shimadzu-Gerät beschreibt der Meßwert den NPOC, der unter den oben genannten Bedingungen aber dem DOC entspricht.
- Sievers Total Organic Carbon Analyzer 820: Die Messung mit dem Sievers Total Organic Carbon Analyzer 820 beruhte auf einer Oxidation der organischen Substanzen mittels UV-Strahlung kombiniert mit einer chemischen Oxidation durch Ammoniumperoxodisulfat. Das entstandene Kohlenstoffdioxid wurde nach Passage einer selektiven Membran in Reinstwasser aufgefangen und mittels elektrischer Leitfähigkeit quantifiziert. Bei jeder DOC-Messung wurde zunächst die gesamte Kohlenstoffkonzentration (TC = total carbon), dann die Konzentration der anorganischen Kohlenstoffspezies bestimmt, und daraus durch Differenzbildung der gesamte organische Kohlenstoff (TOC = total organic carbon) berechnet. Bei filtrierten Proben entspricht der TOC dem DOC [213].

3.2.3 Biologisch verwertbarer, gelöster organischer Kohlenstoff

Zur Bestimmung des biologisch verwertbaren, gelösten organischen Kohlenstoffs (BDOC = bioutilizable dissolved organic carbon) wurden die unbestrahlte und die bestrahlte Probe (3.4.2.1, S. 57) im Verhältnis 2:3 mit deionisiertem Wasser verdünnt (450 mL Probe + 225 mL Wasser), um genügend Volumen für die verschiedenen Analysenmethoden zur Verfügung zu haben (unter anderem zur hier nicht beschriebenen Messung des assimilierbaren organischen Kohlenstoffs). Anschließend wurden 400 mL dieser Proben mit 40 mL einer anorganischen Nährlösung versetzt (Zusammensetzung vgl. C.1, S. 207). Dadurch wurde erreicht, daß ausschließlich der organische Kohlenstoff als das Wachstum begrenzender Faktor auftrat, nicht jedoch anorganische Nährstoffe wie beispielsweise Phosphat [214]. Nach der Sterilfiltration ($0,22 \mu\text{m}$, gemischte Celluloseester) wurden die Proben mit einem Inokulum versetzt und für 100 h bei Raumtemperatur inkubiert. Der BDOC ergab sich aus der DOC-Wert-Differenz vor und nach der Inkubation. Das Inokulum wurde aus der Biozönose des Hohlohsees gewonnen, indem 5 L des Rohwassers filtriert wurden ($0,45 \mu\text{m}$, Polycarbonat). Die Filter wurden mit dem Filtrerrückstand für 30 min in 20 mL steriler Kochsalzlösung (0,9%) resuspendiert. Durch Filtration dieser Suspension über einen Glasfaserfilter wurde dann die Impflösung erhalten.

3.2.4 Elementgehalte

Die gefriergetrockneten HA und FA wurden bei 42–44 °C im Vakuum (0,01 Pa) für 24 h weiter getrocknet. Der Trockenverlust wurde durch Auswiegen bestimmt und für die Korrektur verwandt. Die Elemente C, H, N und O wurden in den mit Luft äquilibrierten Proben mit einem CHN-O-Rapid-Gerät der Firma Heraeus gemessen [36, 215].

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden nach Verbrennung bei 940 °C in Sauerstoffatmosphäre am CuO-Kontakt parallel bestimmt. Die dabei entstandenen Stickoxide wurden bei 600 °C am Kupferkontakt quantitativ zu Stickstoff reduziert. Die Verbrennungsprodukte Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser wurden an Silicagel getrennt, durch Ausheizen des jeweiligen Adsorptionsmaterials nacheinander freigesetzt und im Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen. Dabei war die relative Standardabweichung $s_{rel} < 0,5\%$.

Zur Sauerstoffbestimmung wurden die Proben in reduktiver Atmosphäre (Formiergas) bei 1120 °C gecrackt. Durch Kontakt mit einem speziellen Gasruß entstand Kohlenstoffmonoxid, welches mit einem nicht-dispersiven IR-Photometer gemessen wurde. Hier galt $s_{rel} = 2\%$.

Der Gesamtgehalt an gelöstem Eisen und Kupfer wurde mittels Atomemissionspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES = inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy) an einem Gerät der Firma Varian (Vista-Pro CCD Simultaneous ICP-OES) bestimmt. Dazu wurden die Proben nach den Bestrahlungsversuchen verdünnt (Cu: 1:2, Fe: 1:20) und mit Salpetersäure angesäuert. Zur Messung wurden die Proben nach Passage einer Zerstäubereinheit in einem Argon-Plasma bei etwa 6000 °C atomisiert und die thermisch induzierte Lichtemission gemessen (Eisen: $\lambda = 234,350$ nm, Kupfer: $\lambda = 324,754$ nm). Es wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte mit kommerziell erhältlichen Standards. In definierten Abständen wurden Blindproben und ein Laborkontrollstandard mit bekannten Konzentrationen mitgemessen. Zur Verbesserung der Präzision wurden die gemessenen Intensitäten der Elemente auf die Intensitäten eines zugegebenen internen Standards normiert (Yttrium, $\beta(Y^{3+}) = 2$ mg/L), $\lambda = 377,433$ nm).

3.2.5 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektren wurden im Bereich von $200 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ mit einem Cary 50 Spektrometer der Firma Varian in Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von $d = 1$ cm gemessen und hintergrundkorrigiert. Die Auflösung betrug 1 nm.

3.2.6 Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektren wurden mit einem CDT900 Fluoreszenz-Spektrometer der Firma Edinburgh Analytical Instruments aufgenommen. Das Gerät war mit einer 450 W Xenon Lampe und einer rotsensitiven Photomultiplier-Röhre ausgestattet. Die Emissionsspektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 340$ nm im Wellenlängenbereich $350 \text{ nm} < \lambda_{em} < 660$ nm gemessen, die Anregungsspektren im Wellenlängenbereich $250 \text{ nm} < \lambda_{ex} < 440$ nm mit einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{em} = 450$ nm. Die Auflösung betrug 1 nm. Die Spektren wurden mit spektralen Bandbreiten von 1,8 nm im Anregungs- und von 2,7 nm im Emissionsmonochromator aufgezeichnet. Eine detailliertere Beschreibung der Fluoreszenzmessungen findet sich bei Kumke et al. [216].

Die experimentell gemessene Intensität $I_{F,exp}$ wurde nach Gauthier um den Inner-Filter-Effekt korrigiert [217, 218]. Die korrigierte Fluoreszenzintensität $I_{F,korr}$ ergab sich gemäß

$$I_{F,korr} = KF \cdot I_{F,exp} = \frac{2,3 dA(\lambda_{ex})}{1 - 10^{-dA(\lambda_{ex})}} 10gA(\lambda_{em}) \frac{2,3 s_A A(\lambda_{em})}{1 - 10^{-s_A A(\lambda_{em})}} \cdot I_{F,exp} \quad (3.1)$$

wobei $A(\lambda_{ex})$ und $A(\lambda_{em})$ für die Absorptionen der Lösung bei der Anregungs- und der Emissionswellenlänge standen. Die Schichtdicke der Küvette betrug im Experiment $d = 1$ cm, die Dicke des Anregungsstrahles $s_A = 0,1$ cm und der Abstand des Anregungsstrahles zur Küvettenwand $g = 0,45$ cm. Für den Korrekturfaktor galt stets $KF < 1,95$.

3.2.7 NMR-Spektroskopie

Festkörper ^{13}C NMR Spektren wurden bei einer ^{13}C Resonanzfrequenz von 100,6 MHz an einem 400 MHz Avance NMR Spektrometer der Firma Bruker gemessen. Die Feststoff-Proben befanden sich dabei in Zirkoniumdioxid-Rotoren mit 4 mm Durchmesser, die mit Kappen aus fluoriertem Kunststoff (Kel-F) verschlossen waren. Die Rotation um den magischen Winkel (magic angle spinning) geschah mit 15 kHz in einem kommerziell erhältlichen CPMAS-Probenkopf (cross polarization magic angle spinning). Die FIDs (free induction decays) wurden mit 1024 Datenpunkten während einer Akquisitionszeit von 5 ms und mit einer spektralen Breite von 100 kHz aufgezeichnet. Die Akquisition erfolgte nach Anregung mit einem 90° ^{13}C -Puls (5 μs) und einer kurzen Totzeit (20 μs) unter Hochleistungsprotonenentkopplung. Die Störsignale des abklingenden Spulenstromes (sogenannte ring-down-Signale) wurden durch Anwendung einer phasencyclischen RIDE-Sequenz (ring down elimination) entfernt [54]. Das einzelne Pulsexperiment wurde jeweils nach 5 s wiederholt. Damit war eine vollständige Relaxation der ^{13}C -Kerne gewährleistet. 18 432 Einzel-

messungen wurden bei der unbestrahlten Probe akkumuliert, 28 672 bei der in der Phytokammer bestrahlten.

Die FIDs wurden dann einer Multiplikation mit einer Exponentialfunktion mit einer Linienverbreiterung von 20 Hz unterworfen. Zusätzlich wurden sie auf insgesamt 8192 Datenpunkte mit Nullwerten aufgefüllt (zerofilling). Nach der Fourier-Transformation wurden die Phasen und die Grundlinie manuell korrigiert. Die chemische Verschiebung ergab sich durch externe Kalibrierung auf die Resonanzfrequenz der Carboxylgruppe des Glycins (176,03 ppm in Bezug auf Tetramethylsilan (TMS): 0 ppm). Zum quantitativen Vergleich wurden die Integrale im Bereich von 220–0 ppm bei allen Spektren auf den selben Wert normiert (100%).

3.2.8 Größenausschlußchromatographie

Die SEC mit online UV- und DOC-Detektion wurde analog zu früher beschriebenen Methoden mit einer TSK HW 40S Gelsäule durchgeführt ($l = 25$ cm; $\varnothing = 2$ cm; Eluent: $\beta(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 1,5$ g/L, $\beta(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 2,5$ g/L, pH = 6,6; Fluß 1 mL/min; Injektionsvolumen: $V_{Inj} = 2$ mL)[58, 59]. Den Proben wurde vor der Messung eine konzentrierte Pufferlösung zugegeben, so daß die resultierende Phosphatkonzentration der des Eluenten entsprach. Das Säulenmaterial besteht aus einem hydrophilen Copolymerisat von Ethylenglykol und Methacrylsäureester.

Als DOC-Detektor diente ein zylindrischer Dünnschichtreaktor mit einem rotierenden inneren Zylinder und einer Niederdruck-Quecksilberlampe in der Mitte. In der Probe enthaltenes Carbonat wurde durch kontinuierliche Ansäuerung im oberen Teil des Reaktors als Kohlenstoffdioxid ausgetrieben. Im unteren Teil des Reaktors wurden die gelösten organischen Verbindungen durch die UV-Strahlung zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Das bei beiden Vorgängen entweichende Kohlenstoffdioxid wurde getrennt mittels IR-Spektroskopie quantifiziert [57].

3.2.9 Ionenchromatographie

Anorganische Anionen (Nitrat, Sulfat) und niedermolekulare Carbonsäuren wurden mittels IC mit Leitfähigkeitsdetektion, Kohlenhydrate mittels IC mit gepulster amperometrischer Detektion (PAD = pulsed amperometric detection) bestimmt. Dazu diente das System DX-500 der Firma Dionex, das aus inertem Polyetheretherketon (PEEK) besteht. Zu dem System gehörte ein Autosampler AS40, eine Gradientenpumpe GP40, ein selbstregenerierender Suppressor ASRSI und ein Detektor ED40.

3.2.9.1 Niedermolekulare Carbonsäuren, Nitrat und Sulfat

Zur Präparation des Eluenten wurde deionisiertes Wasser zunächst für 15 min mit Helium (5,0) begast. Anschließend wurde der Natriumhydroxid eluent durch Zugabe

Tabelle 3.2: Gradientbedingungen der Ionenchromatographie.

t (min)	$c(\text{OH}^-)$ (mmol/L)	Kommentar
0,0	0,20	Injektion
5,0	0,20	isokratische Analyse
15,0	15,0	Gradient
20,0	21,7	Gradient
20,1	35,0	Beginn Regeneration
30,0	35,0	Ende Regeneration
30,1	0,20	Beginn Äquilibrierung
40,0	0,20	Ende Äquilibrierung

einer konzentrierten, carbonatarmen Natronlauge und abermaliges Begasen (15 min) mit Helium (5,0) hergestellt. Durch eine Ionenaustauschersäule ATC-1 ($l = 24$ mm, $\varnothing = 9$ mm) wurden weitere Spurenverunreinigungen aus dem Eluenten entfernt.

Im Verlauf der Arbeit wurde das System durch einen Eluentengenerator EG40 erweitert, der auf einem Konzept von Small et al. [219] beruht. Dieser erzeugte aus entgastem (15 min, Helium (5,0)) und mit der Ionenaustauschersäule ATC-1 ($l = 24$ mm, $\varnothing = 9$ mm) weiter gereinigtem Wasser online und elektrolytisch einen Kaliumhydroxid-eluenten. Der Vorteil dieser Methode lag in den deutlich verminderten Eluentverunreinigungen durch Carbonat aus der Umgebungsluft. Eine zweite Ionenaustauschersäule ATC ($l = 35$ mm, $\varnothing = 4$ mm) diente zur weiteren Entfernung von Spurenverunreinigungen.

Bei beiden Methoden zur Eluentenherstellung wurden die Vorsäulen alle 3 Monate bei einem Fluß von 2 mL/min für 30 min mit Natronlauge regeneriert ($c = 1$ mol/L) und anschließend für 2 h mit deionisiertem Wasser gespült. Die Gradientenbedingungen der Analyse sind in Tabelle 3.2 wiedergegeben.

Zur Trennung dienten die Anionenaustauschersäule AS11 ($l = 250$ mm, $\varnothing = 4$ mm) und die Vorsäule AG 11 ($l = 50$ mm, $\varnothing = 4$ mm). Der Fluß betrug 2,0 mL/min. Zur Probenaufgabe wurden 0,7 mL Probe durch das Injektionsventil gespült, wobei das reale Injektionsvolumen 100 μL betrug. Abweichend davon wurden bei den Versuchen zur Linearität der Kalibrierfunktion 5,0 mL Probe durch das Injektionsventil gespült.

Als Detektor diente eine Leitfähigkeitsmeßzelle (Zelltemperatur 35 °C, Temperaturkompensation 1,7%/°C) gekoppelt mit einem selbstregenerierenden Suppressor betrieben im Auto-Suppressions-Recycle-Modus. Wenn an dem Gerät keine Messungen stattfanden, wurde das System im Leerlauf gefahren ($c(\text{OH}^-) = 1,0$ mmol/L bei 0,20 mL/min) um die Suppressoreffizienz beizubehalten. Wenn der Ionenchromato-

graph vorübergehend abgeschaltet war, so wurde zu Beginn einer Meßreihe der Suppressor durch Injektion von etwa 5 mL Schwefelsäure ($c = 0,25$ mol/l) sowohl durch den Eluenten- als auch den Regenerenten-Auslaß reaktiviert, um größer werdende Detektorsignale während der Analysen zu vermeiden [197]. Die Systembedienung, Datenerfassung und Signalintegration erfolgten mit dem Programm PeakNet 5.10. Die Datenakquisitionsrate betrug 5,0 Hz.

3.2.9.2 Kohlenhydrate

Die Messung gebundener Kohlenhydrate nach Säurehydrolyse folgte im wesentlichen der Vorgehensweise von Janel et al. [220, 221]. Dazu wurden 14,9 mg ABV3 HA und 202,8 mg ABV3 NHS in jeweils 20 mL Natronlauge ($c = 0,010$ mol/L) suspendiert, für 30 min in ein Ultraschallbad gestellt und filtriert ($0,45 \mu\text{m}$, Cellulosenitrat). Die Proben hatten DOC-Gehalte von 240 und 67,6 mg/L. Jeweils 5,86 mL wurden dann mit 2,14 mL Salzsäure ($c = 0,40$ mol/L) versetzt (ergibt $c = 0,10$ mol/L) und für 16 h bei 100°C im Trockenschrank erhitzt. Nach Filtration ($0,45 \mu\text{m}$, Cellulosenitrat), Entfernung des Chlorids mit einer OnGuard-P- und der hochmolekularen Anteile mit einer OnGuard-A-Kartusche (Dionex) wurden die Kohlenhydrate mittels IC-PAD bestimmt. Das Injektionsvolumen betrug $25 \mu\text{L}$, der Fluß $1,0$ mL/min. Die Säule CarboPac PA10 ($l = 250$ mm, $\phi = 4$ mm) und die Vorsäule AminoTrap ($l = 50$ mm, $\phi = 4$ mm) dienten zur Trennung. Sie erfolgte isokratisch bei zwei verschiedenen Natronlaugekonzentrationen ($c(\text{NaOH}) = 26$ und 60 mmol/L), da nicht alle Analyten in ein- und demselben Lauf getrennt werden konnten. Die Detektion erfolgte amperometrisch mit einer Quadrupolsequenz, die gegenüber der bisher verwendeten Tripelsequenz den Vorteil hat, daß die Goldelektrode weniger stark angegriffen wird [222]. Zur Vermeidung von Störsignalen durch gelösten Sauerstoff wurden die Proben vor der Trennung on-line entgast [223]. Die Standardabweichung für 3 Injektionen betrug weniger als 3%, die Nachweisgrenze $0,5 \mu\text{mol/L}$.

3.2.10 Kapillarelektrophorese

Die CZE mit indirekter UV-Detektion zur Bestimmung niedermolekularer Carbonsäuren wurde nach einer publizierten Methode von Soga und Ross [210] an einem HP ^3D CCE System (Hewlett-Packard) durchgeführt. Der verwendete Puffer wurde vor der Meßsequenz frisch angesetzt. Er enthielt Pyridin-2,6-dicarbonensäure ($c = 5$ mmol/L), Hexadecyltrimethylammoniumbromid ($c = 0,5$ mmol/L) und wurde mit Natronlauge ($c = 1$ mol/L) auf einen pH-Wert von 5,6 eingestellt. Die Analyten wurden in einer Quarzkapillare ($l = 72$ cm, $\phi = 75 \mu\text{m}$) bei -25 kV und 20°C getrennt. Vor jeder Meßsequenz wurde die Kapillare für 30 min mit frischem Puffer konditioniert, vor jeder Analyse für 2,5 min. Nach spätestens fünf Messungen erfolgte

ein Austausch des Puffers. Die Probenaufgabe der Originalmethode wurde in dieser Arbeit abgewandelt.

1. Versuche zum alkalischen Abbau (Kapitel 5)
 - (a) Probe: Druckinjektion: 50,0 mbar, 20 bzw. 60 s
 - (b) Puffer: Druckinjektion: 50,0 mbar, 4,0 s
2. Bestrahlungsversuche (Kapitel 6)
 - (a) Wasser: Druckinjektion: 50,0 mbar, 4,0 s
 - (b) Probe: Elektrokinetische Injektion: -5 kV, 45 s

Bei den Versuchen zum alkalischen Abbau wurde die Injektionszeit von 2,0 s auf 20 s bzw. 60 s vergrößert, um die Nachweisgrenze zu verbessern, wobei eine Verschlechterung der Trennung in Kauf genommen wurde. Die anschließende kurzzeitige Injektion von Puffer diente zur Verringerung von Analytverlusten, die beim Anlegen der Trennungsspannung entstehen können [224]. Bei den Bestrahlungsversuchen erfolgte die Probenaufgabe durch elektrokinetische Injektion, um die Sensitivität weiter zu verbessern. Dazu wurde zunächst Wasser injiziert und die Analyten anschließend mittels sogenanntem Electrostacking angereichert. Das Problem bei dieser Methode ist, daß die injizierte Analytmenge von der Wanderungsgeschwindigkeit des jeweiligen Ions und dem Widerstand der Probe abhängig ist [225]. Sie wurde deshalb in dieser Arbeit nur zum qualitativen Nachweis von Carbonsäuren verwandt.

Zur Detektion diente das UV-Signal bei $\lambda = 350$ nm (spektrale Bandbreite 20 nm) bei einer Referenzwellenlänge von $\lambda = 200$ nm (spektrale Bandbreite 10 nm) und einer Ansprechzeit von 1,3 s. Die Systemsteuerung und Auswertung wurden mit dem Programm HP ^{3D}CE ChemStation, Rev. A.03.03 vorgenommen.

3.3 Alkalischer Abbau von gelöster organischer Materie

3.3.1 Durchführung

Die Versuche zum alkalischen Abbau wurden mit filtriertem Originalwasser aus dem Hohlohsee (HO18b) oder gefriergetrockneten HS durchgeführt (HO14, ABV3). Im Fall letzterer wurden etwa 2,5 mg Substanz in 10 mL deionisiertem Wasser gelöst, für 15 min in ein Ultraschallbad gestellt und anschließend filtriert (0,45 μ m, PVDF = Polyvinylidenfluorid, Millipore, alkalistabil). Wegen des unterschiedlichen Salzgehaltes und der Tatsache, daß sich die gefriergetrockneten Proben nicht vollständig in Wasser lösten, wiesen die Proben zum Teil unterschiedliche DOC-Konzentrationen

Tabelle 3.3: Durchführung der Versuche zum alkalischen Abbau.

DOM	β_0 (DOC) (mg/L)	c_0 (NaOH) (mol/L)	T (°C)	t (h)	Proben- vorbereitung	Messung
HO18b	14,6	0,01; 0,25	22	0–192	keine	UV/VIS
HO14 FA	71,0	0,25	100	0–93,4	Verdünnung 1:10 0,45 μm PVDF OnGuard-H	SEC- UV/DOC
	89,2		22	0–24,0	(+ OnGuard-P)	(IC, CE)
HO14 HA	19,4	0,25	100	48	Verdünnung 3:28 0,45 μm PVDF OnGuard-H	UV/VIS
HO14 FA	71,2					
HO14 NHS	41,1					
HO14 Orig	72,5					
ABV3 HA	18,8					
ABV3 FA	91,5					
HO14 HA	25,4	0,25	100	48	Verdünnung 1:10 0,45 μm PVDF OnGuard-H OnGuard-P	IC, CE
HO14 FA	59,2					
HO14 NHS	34,7					
HO14 Orig	59,7					
ABV3 HA	18,9					
ABV3 FA	87,9					
ABV3 NHS	9,3					

auf (vgl. Tab. 3.3). Die Lösungen wurden mit Natronlauge versetzt und in verschlossenen Schraubdeckelgläsern aufbewahrt. Es wurde der Einfluß der Reaktionszeit (HO18b: 0–192 h, HO14 FA: 0–93,4 und 0–24,0 h), der Natronlaugekonzentration (HO18b: 0,01 und 0,25 mol/L), der Reaktionstemperatur (HO14 FA: 22 und 100 °C) und der Probenherkunft (HO14 und ABV3) untersucht (Tab. 3.3). Im Fall der gefriergetrockneten Proben wurde der Abbau in konzentrierteren Lösungen durchgeführt, um ihn zu beschleunigen. Anschließend wurden die Proben verdünnt, damit für die analytischen Methoden genügend Volumen zur Verfügung stand.

3.3.2 Probenvorbereitung für die Größenausschluß- und Ionenchromatographie sowie die Kapillarelektrophorese

Zur Untersuchung der DOM-haltigen Proben auf ihre Größenverteilung und ihren Gehalt an niedermolekularen Carbonsäuren war es notwendig, die Natronlauge in den Proben nach der Reaktion zu neutralisieren. Zum Schutz der Trennsäulen in der

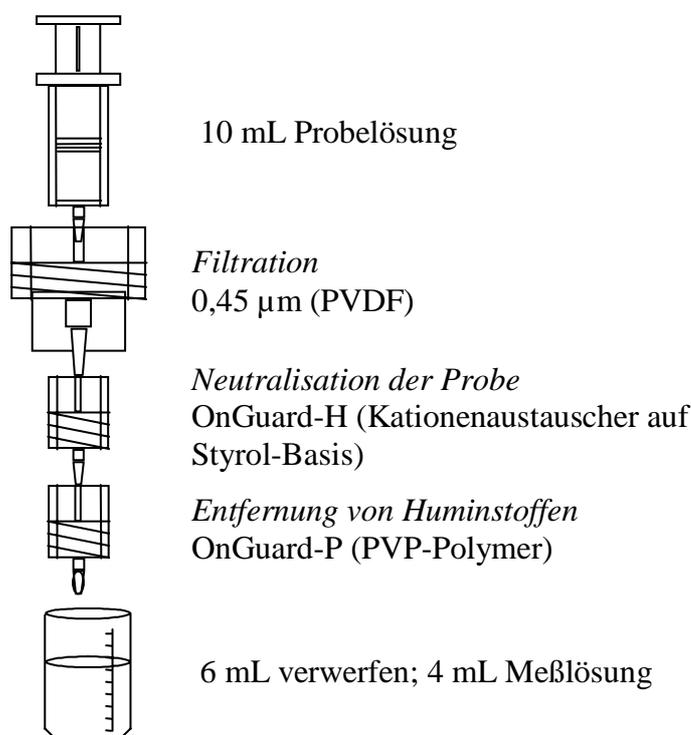


Abbildung 3.1: Probenvorbereitung für die Ionenchromatographie und die Kapillarelektrophorese.

IC war zusätzlich noch die Entfernung der hochmolekularen Anteile nötig, da sich diese andernfalls irreversibel an das Säulenmaterial binden können. Dazu wurden die Proben nach der Reaktion filtriert (0,45 µm, PVDF) und über zwei Kartuschen gegeben (OnGuard-H und -P, Dionex), was den Vorteil hat, daß drei verschiedene Schritte in einem Arbeitsgang durchgeführt werden können (Abb. 3.1). Die OnGuard-H Kartusche besteht aus einem Kationenaustauscher auf Styrolbasis (Kapazität: 10 mL NaOH, $c = 0,10$ mol/L), die OnGuard-P Kartusche aus einem Polyvinylpyrrolidon-Polymer, welches eine sehr hohe Selektivität für Phenole, aromatische Aldehyde und aromatische Carbonsäuren aufweist.

Vor der Benutzung wurden die Membranfilter mit 40 mL deionisiertem Wasser gespült. Anschließend wurden der Filter und die Kartuschen (SEC: nur OnGuard-H; IC und CE: OnGuard-H, dann OnGuard-P) zusammengesteckt und mit 20 mL Wasser gespült. Für die Probenvorbereitung wurden 7 bzw. 10 mL Probe bei einem Fluß von 1 mL/min durch Filter und Kartuschen gefördert, wobei die ersten 3 bzw. 6 mL verworfen wurden und die restlichen 4 mL für die Analyse zur Verfügung standen. Nach Benutzung wurden die Kartuschen bis zu zehnmal regeneriert (OnGuard-H: 20 mL HCl ($c = 1,0$ mol/L) und 40 mL Wasser; OnGuard-P: 20 mL NaOH ($c = 1,0$

mol/L) und 30 mL Wasser; Fluß jeweils 1 mL/min).

3.4 Abbau von gelöster organischer Materie durch simulierte solare UV-Strahlung

3.4.1 Probenvorbereitung

Für die Bestrahlungsversuche wurde Originalwasser des Hohlohsees verwandt (HO18b). Sämtliche Glasgefäße, die mit bestrahlten Lösungen in Kontakt kamen, wurden zur Sterilisation für mindestens 24 Stunden bei 110 °C ausgeheizt und durch Alufolie vor Wiederverkeimung geschützt. Die DOM-haltigen Proben wurden bei den verschiedenen Versuchen teilweise mit deionisiertem Wasser verdünnt sowie mit Natriumnitrat, Eisen(III)chlorid, Kupfer(II)sulfat oder DFOM (Abb. B.1, S. 204) versetzt. Die Zugabe der Metallkationen und des DFOM erfolgte bereits eine Woche vor Durchführung der Bestrahlungsversuche, um sicherzustellen, daß bezüglich der Komplexbildungen der Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Zur Einstellung des pH-Wertes dienten Salzsäure und Natronlauge (je $c = 1$ mol/L). Proben, die parallel im UV-Sonnensimulator bestrahlt wurden, wurden im gleichen Verhältnis verdünnt. Unmittelbar vor der Bestrahlung wurden die Proben steril filtriert (0,22 μ m, gemischte Celluloseester). Die Filter waren zuvor mit deionisiertem Wasser gespült worden.

3.4.2 Bestrahlungsversuche

3.4.2.1 Solar-UV-Simulator

Die Bestrahlungen erfolgten hauptsächlich in einem Solar-UV-Simulator der Firma Oriol (Stratfort, CT, USA) mit einem von oben homogen ausgeleuchtetem Bestrahlungsfeld der Abmessung 15,2 cm \times 15,2 cm (Abb. 3.2). In diesem Feld befand sich ein Rührwerk, das die gleichzeitige Bestrahlung von neun Proben erlaubte, die sich in Bechergläsern befanden. Die Probenoberfläche beim Eintritt der Strahlung betrug $O = 10,8$ cm², die Schichtdicke der Proben $d = 3,3$ cm und ihr Volumen damit $V = 35,6$ mL. Zur Untersuchung der biologischen Verwertbarkeit des Hohlohseewassers vor und nach Bestrahlung wurde ein größeres Probenvolumen benötigt und deshalb nur eine, große Schale verwandt mit $O = 145$ cm², $d = 3,3$ cm und $V = 479$ mL.

Durch geeignete Filter wurde das Spektrum der ozonfreien 1000-W-Xenon-Kurzbogenlampe (Oriol, Modell-Nr. 6295) an das solare UV-Spektrum angepaßt. Dazu wurde der im Gerät eingesetzte atmosphärische Abschwächungs-Filter WG 320 der Dicke 1 mm (Schott Glaswerke, Mainz) durch eine weitere Filterglasplatte der Dicke 6 mm vom Typ WG 295 (Schott) ergänzt, die sich direkt oberhalb der Probengefäße

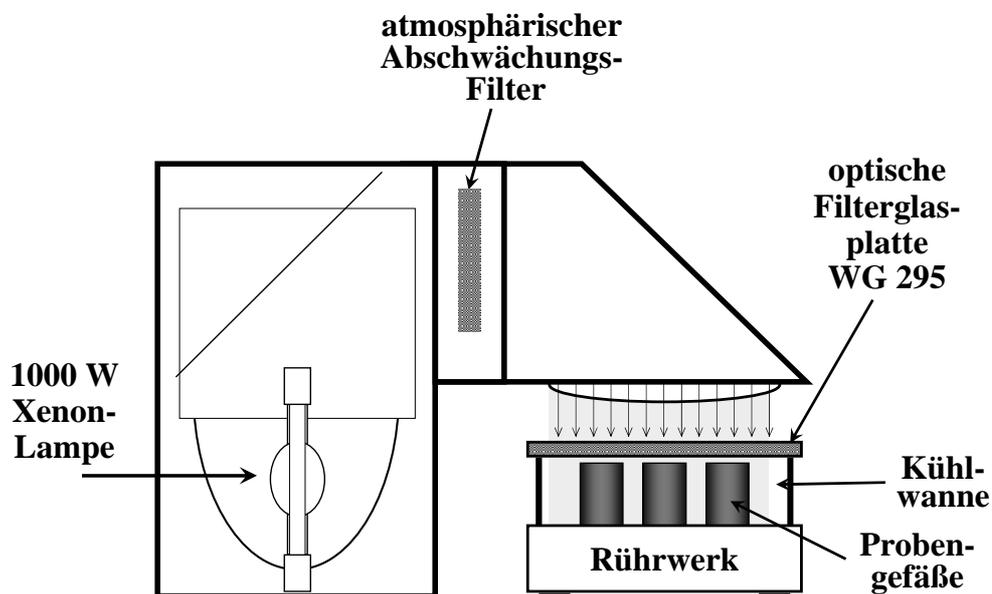


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Solar-UV-Simulators (Oriol) mit Rührwerk und Kühlwanne.

befand. Die Strahlung enthielt nur geringe Anteile aus dem sichtbaren Spektralbereich ($\lambda > 400$ nm). Die Cut-Off-Wellenlänge im UV-Bereich lag bei $\lambda = 292$ nm [152, 226].

Die Proben standen während der Versuche in einer Kühlwanne, die zur Vermeidung von Lichtreflexion mit schwarzer Folie ausgekleidet war. Sie wurden gerührt, auf 22 ± 2 °C thermostatisiert und waren zu jeder Zeit luftgesättigt. Das Kühlen der Proben verhinderte das Verdampfen von Flüssigkeit und die Bildung von Tropfen unter der Filterglasplatte [152]. Die unbestrahlten Proben wurden währenddessen dunkel und bei Raumtemperatur gelagert. Die Bestrahlungen dauerten 24 h mit Ausnahme des Experiments zur Kinetik des DOM-Abbaus. Ein Teil der analytischen Messungen, beispielsweise die UV/VIS-Spektroskopie, wurde direkt im Anschluß an die Bestrahlungsversuche durchgeführt. Andere Messungen wie die Bestimmung der Carbonsäuren konnten aus praktischen Gründen erst mit zeitlicher Verzögerung durchgeführt werden. Dazu wurden die Proben eingefroren, bei -17 °C gelagert und im Bedarfsfall im Wasserbad schnell aufgetaut, um den Einfluß biologischer Prozesse zu minimieren.

3.4.2.2 Phytokammer

Der Solar-UV-Simulator war zur Bestrahlung großer Volumina nicht geeignet, die für die NMR-Spektroskopie nötig waren. Zu diesem Zweck diente eine Phytokammer der Firma York International am Forschungszentrum Umwelt (FZU) der Universität Karlsruhe (TH), die zur Durchführung von Pflanzenzuchtexperimenten konzipiert wurde. Die Zelle enthält Metallhalogenid- (MT 400 DL/BH) und Hochdrucknatriumlampen (NH 360 FLX) der Firma EYE. Die Photonenstromdichte an photosynthetisch aktiver Strahlung betrug nach Herstellerangaben in der Mitte der Zelle im Abstand von 1,2 m vom Boden $P_P = 1,15 \cdot 10^{-3}$ Einstein/(m²·s) [227].

Die Probe HO18b befand sich während der Bestrahlung in einer quadratischen Glasschale mit einer Oberfläche von $O = 1760$ cm², die in der Mitte der Phytokammer in einer Höhe von 0,40 m über dem Boden stand. Die Schichtdicke der Proben betrug $d = 3,3$ cm und ihr Volumen damit $V = 5820$ mL. In der Phytokammer war eine Temperatur von 15 °C und eine relative Luftfeuchte von 75% eingestellt. Die Temperatur der Probe bei der Bestrahlung betrug 23 ± 3 °C. Die Bestrahlungszeit betrug 47,2 h. Da sich über der Glasschale keine Glasplatte befand und in der Phytokammer zur Temperatur- und Feuchtereulation beständig Luft zirkulierte, verdunstete ein Teil der Probelösung (2,05 kg), der nach der Bestrahlung mit deionisiertem Wasser wieder aufgefüllt wurde. Die durch die Ventilation eingetragenen sichtbaren, partikulären Verunreinigungen wurden durch Filtration entfernt (0,45 µm, Cellulosenitrat). Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden jeweils 4 L unbestrahlten und bestrahlten Hohlhohseewassers bei $p = 0,34$ mbar im Gerät Alpha 2 -4 (LOC-1m) der Firma Christ gefriergetrocknet.

3.4.3 Aktinometrie

Für die Aktinometrie wurde im Dunkeln eine Mischung von 25 mL einer Kaliumoxalatlösung ($c = 1,2$ mol/L) mit 25 mL einer schwefelsauren Eisen(III)chloridlösung ($c(\text{FeCl}_3) = 0,40$ mol/L, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,0$ mol/L) hergestellt. Der Aktinometer wurde dann durch Verdünnung auf 500 mL erhalten. Diese Lösung wurde in die Bechergläser gefüllt ($d = 3,3$ cm, $O = 10,8$ cm², $V = 35,6$ mL) und unterschiedlich lang bestrahlt ($\Delta t = 15$ s). Eine Probe stand während des gesamten Versuches im Raum und diente zur Ermittlung der Photonenstromdichte, die außerhalb der Anlage auf die Proben getroffen war.

1 mL der bestrahlten Probe wurde jeweils zu 9 mL einer Lösung gegeben, die folgendes enthielt: 6,5 mL Wasser, 2 mL Phenanthrolinlösung (0,2% *w/w*) und 0,5 mL schwefelsaurer Acetatpuffer ($c(\text{Acetat}) = 0,40$ mol/L, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,0$ mol/L). Anschließend standen die Lösungen für 1 h im Dunkeln bevor ihre Absorption im Spektrometer gemessen wurde ($d = 1$ cm, $\lambda = 510$ nm).

Das, wobei unsere Berechnungen versagen, nennen wir Zufall.
Albert Einstein

Kapitel 4

Analytik niedermolekularer aliphatischer Carbonsäuren

Dieses Kapitel befaßt sich mit der Analytik niedermolekularer aliphatischer Carbonsäuren mittels IC und CE. Die theoretischen Grundlagen für das Auftreten nicht-linearer Kalibrierfunktionen in der IC wurden erarbeitet und experimentell verifiziert. Am Schluß wird eine Probenvorbereitung für stark alkalische und DOC-haltige Proben vorgestellt.

4.1 Ionenchromatographie

Zur Bestimmung niedermolekularer Carbonsäuren (Strukturformeln vgl. Abb. B.2, S. 205) wurde eine Methode auf Basis der Ionenaustauschchromatographie mit Detektion der elektrischen Leitfähigkeit benutzt. Die verwendete Trennsäule AS11 ist speziell für derartige Problemstellungen geeignet. In der Tab. 4.1 sind die Verfahrenskenndaten einer einzelnen Kalibrierung aufgeführt. Die relativen Standardabweichungen s_{rel} wurden durch Mehrfachinjektion ($n = 6$) eines Standards ($c = c_{max}$) aus den Peakflächen berechnet und sind alle kleiner 4%.

Die Nachweisgrenzen c_{NG} wurden mit der Leerwertmethode ermittelt, da in den Leerproben bei den Retentionszeiten der Carbonsäuren stets ein kleines Signal gefunden wurde. Aus $m = 3$ Einzelmessungen an $n = 6$ Leerproben wurde c_{NG} für ein Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$ entsprechend einer statistischen Sicherheit von 95% ermittelt [228]. Niedrige Nachweisgrenzen mit Werten unterhalb von $0,03 \mu\text{mol/L}$ wurden für Oxal-, Bernstein- und Glutarsäure erreicht. Die Werte für Ameisen- und Essigsäure lagen dagegen um etwa das Zehnfache höher, da im verwendeten deionisierten Wasser zum Teil Konzentrationen bis zu $0,3 \mu\text{mol/L}$ gefunden wurden. Die Nachweisgrenze von Malonsäure konnte nicht mittels der Leerwertmethode ermittelt werden, da keine Basislinientrennung zum Carbonatsignal vorlag. Dies war

Tabelle 4.1: Verfahrenskennndaten der Bestimmung von Carbonsäuren mittels Ionenchromatographie.

Analyt	c ($\mu\text{mol/L}$)	a_0 (FE)	a_1 (FE·L/ μmol)	r	s_{rel} (%)	c_{NG} ($\mu\text{mol/L}$)
Ameisensäure	0,43–1,6	900	10000	0,942	3,6	0,17
	1,6–16	1200	10000	0,994		
Essigsäure	0,28–1,0	630	8200	0,998	2,1	0,20
	1,0–10	110	8700	0,999		
Oxalsäure	0,095–0,95	51	21000	0,996	1,6	0,020
	0,95–9,5	-1400	22000	1,00		
Malonsäure	0,29–1,0	1700	20000	0,850	0,81	$\approx 0,3$
	1,0–10	9500	13000	0,997		
Bernsteinsäure	0,10–10	1000	15000	0,999	2,7	0,023
	1,0–10	7100	12000	0,996		
Glutarsäure	0,095–0,95	-220	16000	0,999	1,6	0,012
	0,95–9,5	5500	13000	0,998		

auch die Ursache für den niedrigen Korrelationskoeffizienten r im unteren Kalibrierbereich. Die angegebene Nachweisgrenze wurde mit der niedrigstkonzentrierten Standardlösung abgeschätzt, bei der das Malonsäuresignal noch als Schulter vom Carbonatsignal detektiert werden konnte.

Generell ist zu den Nachweisgrenzen anzumerken, daß es sich dabei um Schätzwerte handelt, die von der Zahl n der Kalibrierlösungen, der Lage und Größe des Arbeitsbereiches, der Verteilung der Kalibrierkonzentrationen im Arbeitsbereich, der gewählten statistischen Sicherheit und der Tagesform des Gerätes und des Labors abhängen [229, 230]. Die aufgelisteten Werte geben somit lediglich eine Orientierung, ab welcher Konzentration die Angabe von Meßergebnissen sinnvoll ist.

Die Geradensteigung a_1 und der Korrelationskoeffizient r wurden aus der Messung von 5 oder 6 Kalibrierstandards im angegebenen Konzentrationsbereich berechnet [228]. Die Werte der Geradensteigungen sind für Ameisen-, Essig- und Oxalsäure in beiden Konzentrationsbereichen ähnlich groß. Dagegen nimmt a_1 bei Malon-, Bernstein- und Glutarsäure mit zunehmenden Konzentrationen ab und damit auch die Empfindlichkeit. Gleichzeitig wird der Korrelationskoeffizient für Glutar- und Bernsteinsäure mit zunehmender Konzentration geringfügig schlechter, während er für alle anderen Säuren besser wird. Der Grund dafür sind Abweichungen von der Linearität, die bei schwachen Säuren in höheren Konzentrationen wegen unvollständiger Dissoziation auftreten. Diese Effekte wirken sich bei Glutar- und Bernsteinsäure schon in diesem Konzentrationsbereich aus, da beide Substanzen gleich

Tabelle 4.2: Aciditäten von Carbonsäuren bei 25 °C nach Landolt-Börnstein [231].

Carbonsäure	pK_{s1}	pK_{s2}
Ameisensäure	3,75	
Essigsäure	4,76	
Oxalsäure	1,23	4,29
Malonsäure	2,83	5,70
Bernsteinsäure	4,21	5,64
Glutarsäure	4,34	5,42

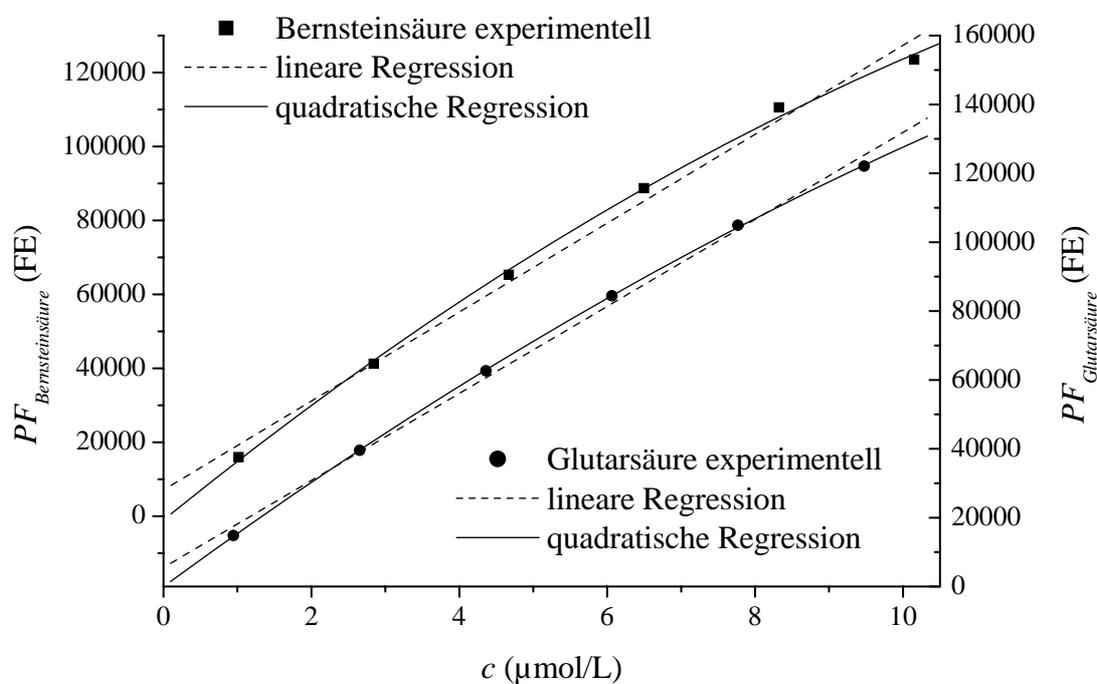


Abbildung 4.1: Experimentell erhaltene Kalibrierpunkte der IC für Bernstein- und Glutarsäure mit linearer und quadratischer Regression.

zwei schwache Säuregruppen enthalten (Tab. 4.2). Die experimentell erhaltenen Kalibrierpunkte für Bernstein- und Glutarsäure sind in Abb. 4.1 dargestellt. Die Daten werden durch eine quadratische Regression deutlich besser beschrieben als durch eine lineare.

Bei noch kleineren Konzentrationen (0,01–0,1 $\mu\text{mol/L}$) zeigten sich mit linksgekrümmten Kurven weitere Abweichungen vom linearen Verhalten. Da diese Phäno-

mene für Hydroxideluenten in der Literatur bisher nicht beschrieben worden sind, wurden dazu theoretische Überlegungen angestellt und systematische Versuche gemacht.

4.2 Nicht-lineare Kalibrierfunktionen in der Ionenchromatographie

4.2.1 Theoretische Überlegungen

Leitfähigkeitsdetektoren werden in der IC häufig mit einem Membransuppressor kombiniert. Dieser enthält eine ionenselektive Membran, die lediglich für Kationen passierbar ist. Die positiv geladenen Ionen des Eluenten und der Analyten (hier K^+) werden durch Protonen (H^+) ersetzt (Abb. 4.2). Dies bewirkt zum einen eine deutliche Herabsetzung der Hintergrundleitfähigkeit des Eluenten ($KOH \rightarrow H_2O$) und zum anderen auf Grund der Äquivalentleitfähigkeit eine Verstärkung des Analytsignals (beispielsweise $KNO_3 \rightarrow HNO_3$). Die benötigten Protonen werden im Autosuppressor durch Elektrolyse von Wasser hergestellt, welches in der Gegenrichtung strömt.

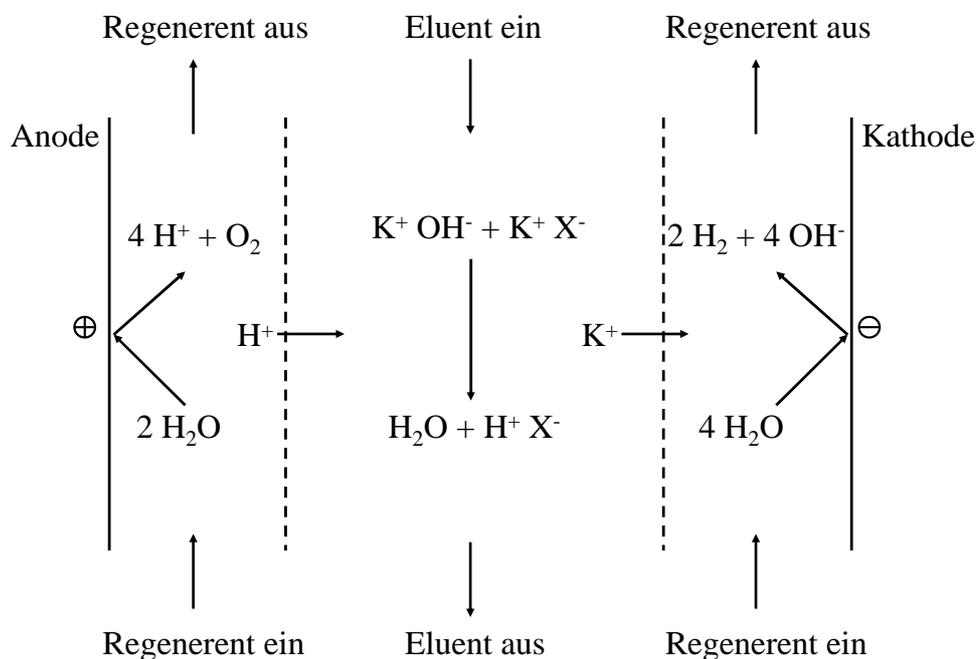


Abbildung 4.2: Chemische Reaktionen im Auto-Suppressor bei Verwendung eines Hydroxideluenten.

Die Analyten werden dann mittels elektrischer Leitfähigkeit detektiert.

4.2.1.1 Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen

Die elektrische Leitfähigkeit κ einer Lösung ist das Produkt der molaren Leitfähigkeit Λ_m und der Konzentration c .

$$\kappa = \Lambda_m c \quad (4.1)$$

Friedrich Kohlrausch konnte zeigen, daß die molaren Leitfähigkeiten starker Elektrolyte bei $c < 10$ mmol/L durch die Beziehung

$$\Lambda_m = \Lambda_m^o - \mathcal{K}\sqrt{c} \quad (4.2)$$

beschrieben werden. Dabei ist Λ_m^o die molare Grenzleitfähigkeit des Elektrolyten und \mathcal{K} ein Koeffizient, der mehr vom Typ des Elektrolyten abhängt, als von den Ionen aus denen er besteht [232, 233]. Bei $c < 100$ $\mu\text{mol/L}$, wie sie im Detektor nach einer chromatographischen Auftrennung vorliegen, vereinfacht sich Gl. 4.2 zu

$$\Lambda_m \approx \Lambda_m^o \quad (4.3)$$

Gemäß dem ebenfalls von Kohlrausch gefundenen Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung setzt sich die molare Grenzleitfähigkeit aus den Einzelbeiträgen aller Ionen zusammen.

$$\Lambda_m^o = \sum_{i=1}^n \lambda_i^o \quad (4.4)$$

Daraus ergibt sich für $c < 100$ $\mu\text{mol/L}$

$$\kappa = \sum_{i=1}^n \lambda_i^o c_i \quad (4.5)$$

4.2.1.2 Anionen starker, einwertiger Säuren

Nach Verlassen des Suppressors enthält der Eluent im Fall von Anionen starker, einwertiger Säuren bei vollständiger Suppression Protonen H^+ , Hydroxidionen OH^- und Analytionen A^- . Es gelten das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers und die Elektroneutralitätsbedingung

$$K_w = c_H \cdot c_{OH} \quad (4.6)$$

$$c_H - c_{OH} - c_A = 0 \quad (4.7)$$

wobei K_w für das Ionenprodukt des Wassers steht, und c_H , c_{OH} sowie c_A für die Konzentrationen der oben genannten Ionen stehen. Die Umformung und Lösung der resultierenden quadratischen Gleichung ergibt

$$c_H - \frac{K_w}{c_H} - c_A = 0 \quad (4.8)$$

$$c_H^2 - c_A c_H - K_w = 0 \quad (4.9)$$

$$c_H = \frac{c_A}{2} + \sqrt{\frac{c_A^2}{4} + K_w} \quad (4.10)$$

Die Veränderung der Leitfähigkeit $\Delta\kappa$ beim Durchgang durch den Detektor ist mit Gl. 4.5

$$\kappa(c_A) = \lambda_H^0 c_H(c_A) + \lambda_{OH}^0 c_{OH}(c_A) + \lambda_A^0 c_A \quad (4.11)$$

$$\kappa(c_A = 0) = \lambda_H^0 c_H(c_A = 0) + \lambda_{OH}^0 c_{OH}(c_A = 0) \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} \Delta\kappa &= \kappa(c_A) - \kappa(c_A = 0) \\ &= \lambda_H^0 (c_H(c_A) - c_H(c_A = 0)) + \lambda_{OH}^0 (c_{OH}(c_A) - c_{OH}(c_A = 0)) \\ &\quad + \lambda_A^0 c_A \end{aligned} \quad (4.13)$$

Mit Gl. 4.6 und 4.10 ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta\kappa &= \lambda_H^0 \left(\frac{c_A}{2} + \sqrt{\frac{c_A^2}{4} + K_w} - \sqrt{K_w} \right) + \lambda_{OH}^0 \left(\frac{K_w}{\frac{c_A}{2} + \sqrt{\frac{c_A^2}{4} + K_w}} - \sqrt{K_w} \right) + \lambda_A^0 c_A \\ &= \lambda_H^0 \left(\frac{c_A}{2} + \sqrt{\frac{c_A^2}{4} + K_w} - \sqrt{K_w} \right) + \lambda_{OH}^0 \left(\sqrt{\frac{c_A^2}{4} + K_w} - \frac{c_A}{2} - \sqrt{K_w} \right) + \lambda_A^0 c_A \\ &= c_A \left(\frac{\lambda_H^0}{2} - \frac{\lambda_{OH}^0}{2} + \lambda_A^0 \right) + \sqrt{\frac{c_A^2}{4} + K_w} (\lambda_H^0 + \lambda_{OH}^0) - \sqrt{K_w} (\lambda_H^0 + \lambda_{OH}^0) \end{aligned} \quad (4.14)$$

Dies bedeutet, daß die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit nicht proportional zur Analytkonzentration c_A ist. Nach dem Durchgang durch den Suppressor sind die vorher vorhandenen Kationen durch Protonen ersetzt worden, die das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers zur undissoziierten Form hin verschieben. Bei der Elution des Analyten ist also der Beitrag des Wassers zur elektrischen Leitfähigkeit gegenüber der Elution des reinen Eluenten herabgesetzt. Dies hat Auswirkungen auf die Linearität der Kalibrierfunktion, wie weiter gezeigt wird. Bei höheren Analytkonzentrationen c_A kann die Wasserdissoziation jedoch vernachlässigt werden und Gl. 4.14 vereinfacht sich gemäß

$$\Delta\kappa_{ideal} = c_A \left(\frac{\lambda_H^0}{2} - \frac{\lambda_{OH}^0}{2} + \lambda_A^0 \right) + \sqrt{\frac{c_A^2}{4}} (\lambda_H^0 + \lambda_{OH}^0) = c_A (\lambda_H^0 + \lambda_A^0) \quad (4.15)$$

womit eine direkte Proportionalität vorliegt.

Tabelle 4.3: Molare Grenzleitfähigkeiten der untersuchten Ionen und Aciditäten der korrespondierenden Säuren ($T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ außer anderweitig angegeben).

Ion	λ_1^0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{S/mol}$)	$\frac{1}{2}\lambda_2^0$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{S/mol}$)	pK_{s1}	pK_{s2}
H^+	396,9 [231]	-	-	-
K^+	88,0 [231]	-	-	-
OH^-	234,6 [231]	-	15,4 [234]	-
NO_3^-	85,7 [231]	-	-1,34 ^a [231]	-
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2^-$	$\approx 38^b$ 28,8 ^c [231]	- -	4,86 [235] 4,86 ^c [231]	- -
$(\text{CO}_2^-)_2$	40,2 ^c [231]	74,0 ^c [231]	1,27 [235]	4,31 [235]
$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2^-)_2$?	52,3 ^c [234]	2,89 ^c [234]	5,51 ^c [234]

^a $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ^b Der Wert wurde durch Extrapolation erhalten. Als Referenz diente die Temperaturabhängigkeit der molaren Grenzleitfähigkeit des Acetations.^c $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ Tabelle 4.4: Wassereigenschaften bei $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ [234].

Ionenprodukt	K_w	$2,0422 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
Wasserdichte	ρ	0,9943756 kg/L

Es wurde eine Modellrechnung für Nitrat durchgeführt. Die notwendigen Konstanten in den Tab. 4.3 und 4.4 sind für $35 \text{ }^\circ\text{C}$ angegeben, da dies auch die Temperatur des Leitfähigkeitsdetektors bei den Experimenten war. Die Abb. 4.3 zeigt den Realfall (Gl. 4.14) und den „Idealfall“ (Gl. 4.15), also ohne Berücksichtigung der Wasserdissoziation. Zu bemerken ist, daß auch bei der Maximalkonzentration von $100 \text{ } \mu\text{mol/L}$ die Verwendung von Grenzleitfähigkeiten zulässig ist, da die durch die Ionenstärke hervorgerufenen Abweichungen weniger als 0,5% betragen (Abschätzung mittels der Debye-Hückel-Onsager-Theorie [233]). In der Abbildung sind die Abweichungen vom linearen Zusammenhang für $c(\text{NO}_3^-) < 2 \text{ } \mu\text{mol/L}$ deutlich erkennbar. Bei größeren Konzentrationen gehen die Kurven schließlich ineinander über. Bei sehr kleinen Analytkonzentrationen gilt

$$K_w \gg \frac{c_A^2}{4} \quad (4.16)$$

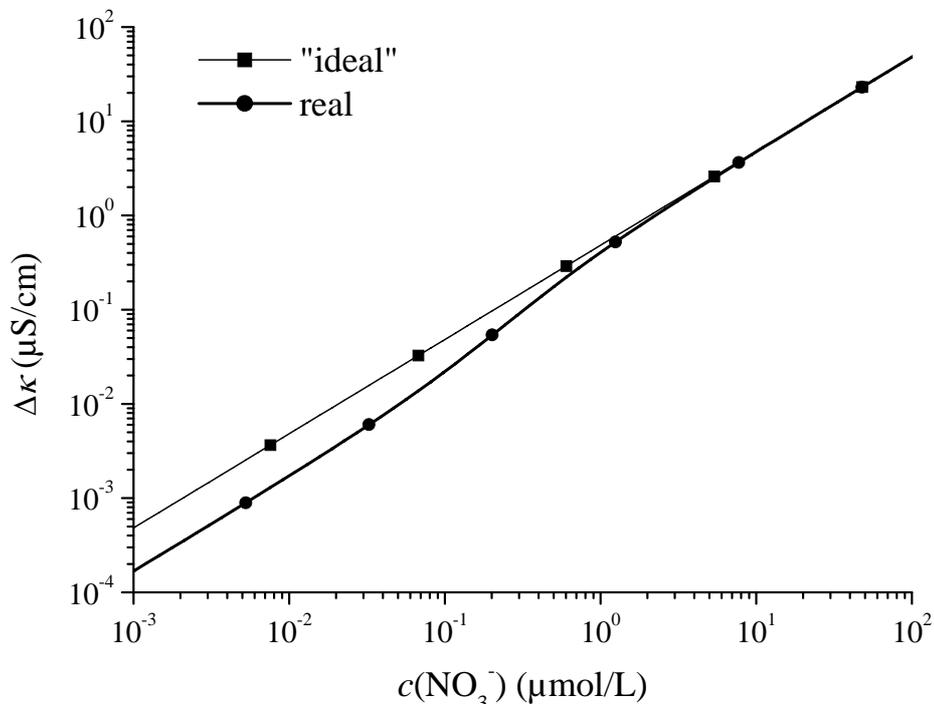


Abbildung 4.3: Berechnete Leitfähigkeitsdifferenz $\Delta\kappa$ verursacht von Nitrat im Leitfähigkeitsdetektor im idealen Fall, also ohne Einfluß der Wasserdissoziation, und im Realfall bei 35 °C.

und damit vereinfacht sich Gl. 4.14 zu

$$\Delta\kappa \approx c_A \left(\frac{\lambda_H^0}{2} - \frac{\lambda_{OH}^0}{2} + \lambda_A^0 \right) \quad (4.17)$$

Für das Verhältnis $\Delta\kappa/\Delta\kappa_{ideal}$ folgt daraus mit Gl 4.15

$$\frac{\Delta\kappa}{\Delta\kappa_{ideal}} = \frac{\lambda_H^0/2 - \lambda_{OH}^0/2 + \lambda_A^0}{\lambda_H^0 + \lambda_A^0} \quad (4.18)$$

Die Abweichung von der Idealität wird bei sehr niedrigen Konzentrationen also konstant. Das Verhältnis $\Delta\kappa/\Delta\kappa_{ideal}$ beträgt im Fall von Nitrat 0,346 und wird mit zunehmender molarer Grenzleitfähigkeit des Anions λ_A^0 größer.

Übertragung auf die Chromatographie: Bei der Elution einer Substanz nach einer chromatographischen Trennung ist die Konzentration nicht konstant sondern je nach Trennbedingungen variabel verteilt. Im Idealfall lassen sich diese durch eine

Gauß-Kurve beschreiben [203].

$$c_P(t) = \frac{c_{P,0} V_{Inj}}{F s \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{t - t_r}{s}\right)^2\right) \quad (4.19)$$

Dabei steht $c_P(t)$ für die Probenkonzentration zur Elutionszeit t , $c_{P,0}$ für die Probenkonzentration bei der Injektion, V_{Inj} für das Injektionsvolumen, F für die Flußrate, s für die Standardabweichung und t_r für die Retentionszeit des Analyten. Mit dieser Formel wurden nun Modellpeaks für Nitrat bei $c_{P,0} = 0,1$ und $10 \mu\text{mol/L}$ berechnet. Wie bei den Experimenten galt $V_{Inj} = 100 \mu\text{L}$ und $F = 2 \text{ mL/min}$. Die Standardabweichung wurde aus den Chromatogrammen bestimmt ($s(c_{P,0} = 0,1 \mu\text{mol/L}) = 0,029 \text{ min}$, $s(c_{P,0} = 10 \mu\text{mol/L}) = 0,035 \text{ min}$). Die temporäre Leitfähigkeit κ wurde dann berechnet und gegen Vielfache der Standardabweichung s aufgetragen.

Wie in der Abb. 4.4 zu sehen ist, ist die reale Leitfähigkeit der Lösung wegen der Zurückdrängung der Autoprotolyse des Wassers kleiner als die „ideale“, welche sich aus der Addition der Leitfähigkeiten von Elutionen (H^+ , OH^-) und Analytionen (H^+ , NO_3^-) ergäbe. Der Effekt ist bei Analytkonzentrationen im Bereich der Konzentrationen von H^+ und OH^- von reinem Wasser deutlich ausgeprägter als bei höheren Konzentrationen. Die Darstellung zeigt bereits, daß der relative Effekt der Autoprotolyse des Wassers nicht konstant für verschiedene Analytkonzentrationen ist, woraus Abweichungen von der Linearität der Kalibrierfunktion resultieren.

Kalibrierungen werden in der Chromatographie durch Korrelation experimentell erhaltener Peakflächen PF mit den Analytkonzentrationen bei der Injektion erhalten.

$$PF = \int_{t_s}^{t_e} \Delta\kappa dt = f(c_{P,0}) \quad (4.20)$$

Dabei sind t_s und t_e die Start- und Endzeiten des Peaks. Um das Integral zu berechnen muß eine bestimmte Peakform angenommen werden, beispielsweise ein Gauß-Peak (vgl. Gl. 4.19). Die analytische Lösung der resultierenden Gleichung ist allerdings aufwendig. Einfacher ist die separate Berechnung der Peaks für verschiedene Analytkonzentrationen und ihre näherungsweise Integration mit der Simpsonschen Regel [236].

$$\int_{t_s}^{t_e} \Delta\kappa dt \approx \frac{t_e - t_s}{3n} \sum_{i=1}^n \Delta\kappa_1 + 4\Delta\kappa_2 + 2\Delta\kappa_3 + 4\Delta\kappa_4 + 2\Delta\kappa_5 + \dots + 2\Delta\kappa_{n-2} + 4\Delta\kappa_{n-1} + \Delta\kappa_n \quad (4.21)$$

Dabei ist n eine gerade Zahl, die die Anzahl gleicher Stufen repräsentiert. Bevor die auf diese Weise berechneten Kalibrierkurven dargestellt werden, sollen die Überlegungen zunächst auf Anionen schwacher, einwertiger Säuren übertragen werden.

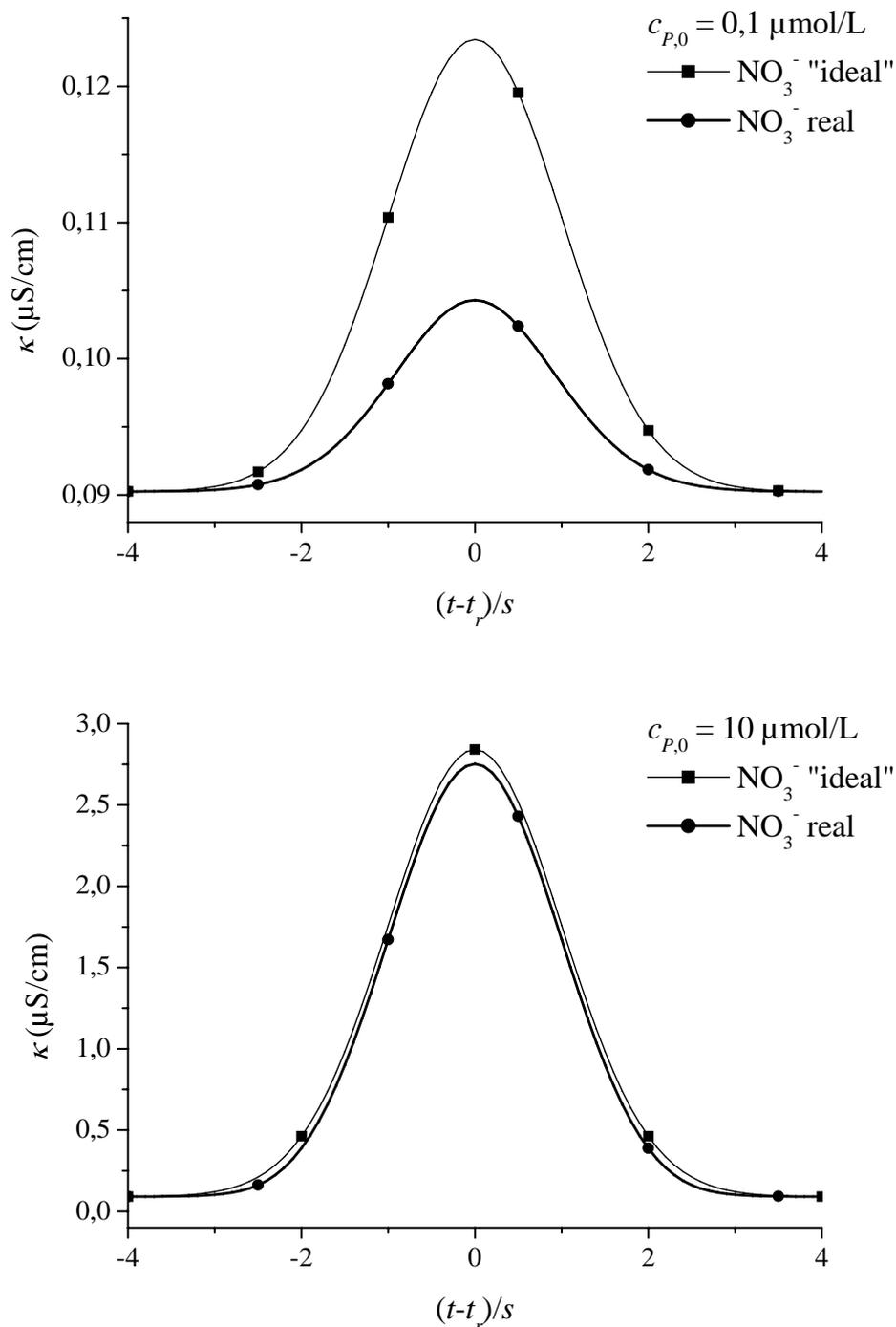


Abbildung 4.4: Berechnete Nitratpeaks bei $c_{P,0} = 0,1 \mu\text{mol}/\text{L}$ (oben) und $10 \mu\text{mol}/\text{L}$ (unten): real und „ideal“, das heißt ohne Berücksichtigung der Verschiebung der Eigendissoziation des Wassers.

4.2.1.3 Anionen schwacher, einwertiger Säuren

Bei Anionen schwacher Säuren ist zusätzlich die nicht vollständige Dissoziation zu beachten. Für die Dissoziationskonstante K_s gilt

$$K_s = \frac{c_H c_A}{c_{HA}} \quad (4.22)$$

Dabei stehen c_{HA} und c_A für die Konzentrationen der undissoziierten Säure und des zugehörigen Anions. Die Gesamtkonzentration an Probe c_P ist also

$$c_P = c_{HA} + c_A \quad (4.23)$$

Mit dem Ionenprodukt des Wassers (Gl. 4.6) und der Elektroneutralitätsbedingung (Gl. 4.7) ergibt sich

$$K_s = \frac{c_H(c_H - c_{OH})}{c_P - (c_H - c_{OH})} = \frac{c_H \left(c_H - \frac{K_w}{c_H} \right)}{c_P - \left(c_H - \frac{K_w}{c_H} \right)} = \frac{c_H^3 - K_w c_H}{c_P c_H - c_H^2 + K_w} \quad (4.24)$$

$$c_H^3 + K_s c_H^2 - (K_s c_P + K_w) c_H - K_s K_w = 0 \quad (4.25)$$

Diese Gleichung kann unter Anwendung der Cardanischen Formel gelöst werden (vgl. B.1.2, S. 202). Dabei wurden unter den gegebenen experimentellen Bedingungen drei reelle Lösungen erhalten, von denen nur eine ein positives Vorzeichen trug. Aus diesem c_H konnten dann bei gegebenem c_P die Konzentrationen c_{OH} und c_A berechnet werden. Diese Werte wurden wie bei den Anionen starker Säuren zur Berechnung von Peaks verwandt, die dann mittels Simpsonscher Regel (Gl. 4.21) integriert wurden.

Die Abb. 4.5 zeigt die so berechneten Kalibrierkurven für unterschiedliche Konzentrationsbereiche am Beispiel von Nitrat und Valeriansäure (Daten vgl. Tab. 4.3 und 4.4, S. 67). Bei kleinen Konzentrationen ist bei beiden Analyten eine Linkskrümmung der Kalibrierkurve erkennbar, die von der Eigendissoziation des Wassers hervorgerufen wird. Bei hohen Konzentrationen ist die Kurve von Nitrat linear, die der Valeriansäure verläuft parabolisch. Dies wird durch die nicht mehr vollständige Dissoziation der schwachen Säure verursacht.

Wird bei diesen hohen Konzentrationen die Eigendissoziation des Wassers vernachlässigt so gilt $c_{OH} \approx 0$ und Gl. 4.24 vereinfacht sich zu

$$K_s = \frac{c_H^2}{c_P - c_H} \quad (4.26)$$

$$c_H^2 + K_s c_H - K_s c_P = 0 \quad (4.27)$$

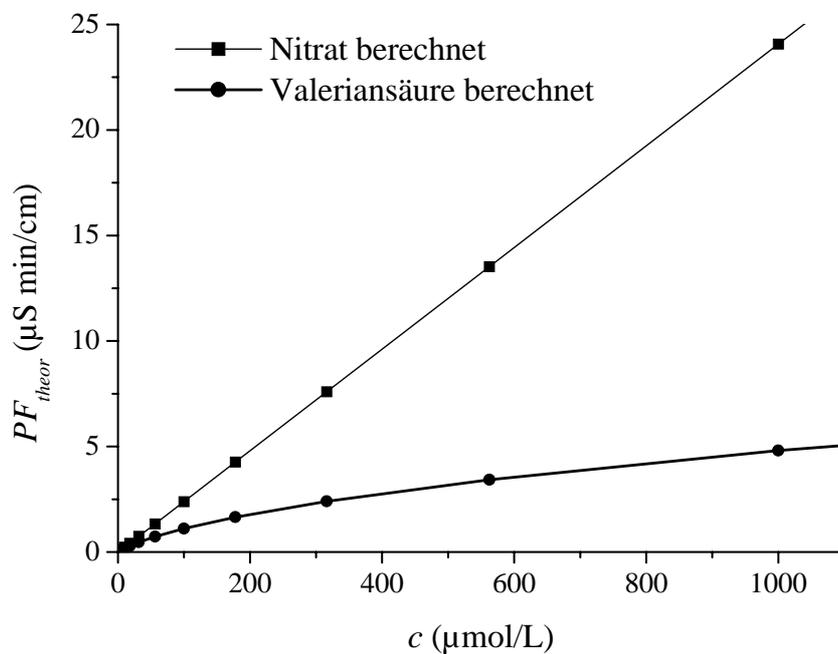
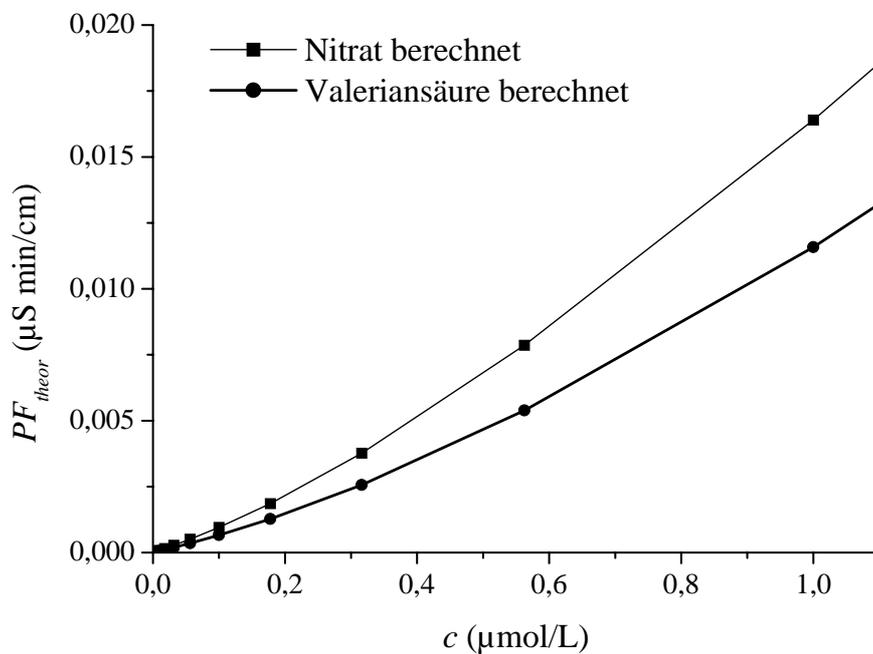


Abbildung 4.5: Berechnete Kalibrierfunktionen für Nitrat und Valeriansäure in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen (Integration von $-8s$ bis $8s$ mit $n = 641$ Stufen; $s(\text{NO}_3^-) = 0,032$ min; $s(\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}) = 0,052$ min).

$$c_H = \frac{-K_s}{2} + \sqrt{\frac{K_s^2}{4} + K_s c_P} \quad (4.28)$$

Daraus folgt für $\Delta\kappa$ wegen $\kappa(c_P = 0) = 0$ und $c_H = c_A$ mit Gl. 4.13

$$\Delta\kappa = \lambda_H^0 c_H(c_P) + \lambda_A^0 c_A(c_P) = (\lambda_H^0 + \lambda_A^0) \left(\frac{-K_s}{2} + \sqrt{\frac{K_s^2}{4} + K_s c_P} \right) \quad (4.29)$$

Der Leitfähigkeitsunterschied ist bei höheren Konzentrationen also eine Funktion der Quadratwurzel einer Summe, die die Probenkonzentration enthält.

4.2.1.4 Anionen schwacher, zweiwertiger Säuren

Bei den Anionen schwacher, zweiwertiger Säuren sind beim Rechenansatz neben der Wasserdissoziation (Gl. 4.6) zwei Säuredissoziationskonstanten K_{s1} und K_{s2} zu berücksichtigen.

$$K_{s1} = \frac{c_H c_{HA}}{c_{H_2A}} \quad (4.30)$$

$$K_{s2} = \frac{c_H c_A}{c_{HA}} \quad (4.31)$$

Zudem gilt für die gesamte Probenkonzentration und die Elektroneutralität

$$c_P = c_{H_2A} + c_{HA} + c_A \quad (4.32)$$

$$c_H - c_{OH} - c_{HA} - 2c_A = 0 \quad (4.33)$$

Beim Auflösen der fünf Gleichungen nach c_H ergibt sich eine Gleichung 4. Ordnung, die analytisch nicht mehr lösbar war. Auf die aufwendige numerische Lösung wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da sich bei den Experimenten gezeigt hatte, daß sich der Kalibrierkurvenverlauf qualitativ nicht von dem der schwachen, einwertigen Säuren unterschied.

4.2.2 Versuchsergebnisse

Die oben skizzierten Überlegungen wurden experimentell im Konzentrationsbereich von $c = 0,01\text{--}1000 \mu\text{mol/L}$ mit einem gemischten Standard überprüft. Dabei wurden Nitrat und Dibromessigsäure als starke Elektrolyte gewählt, Valeriansäure als schwache, einwertige sowie Oxal- und Phthalsäure als schwache, zweiwertige Säuren. Ein zusätzliches Kriterium bei der Auswahl war, daß alle Analyten unter den gegebenen chromatographischen Bedingungen voneinander basisliniengetrennt sein sollten. Die Standards wurden zwecks höherer Genauigkeit gravimetrisch hergestellt (Daten vgl. C.2, S. 208).

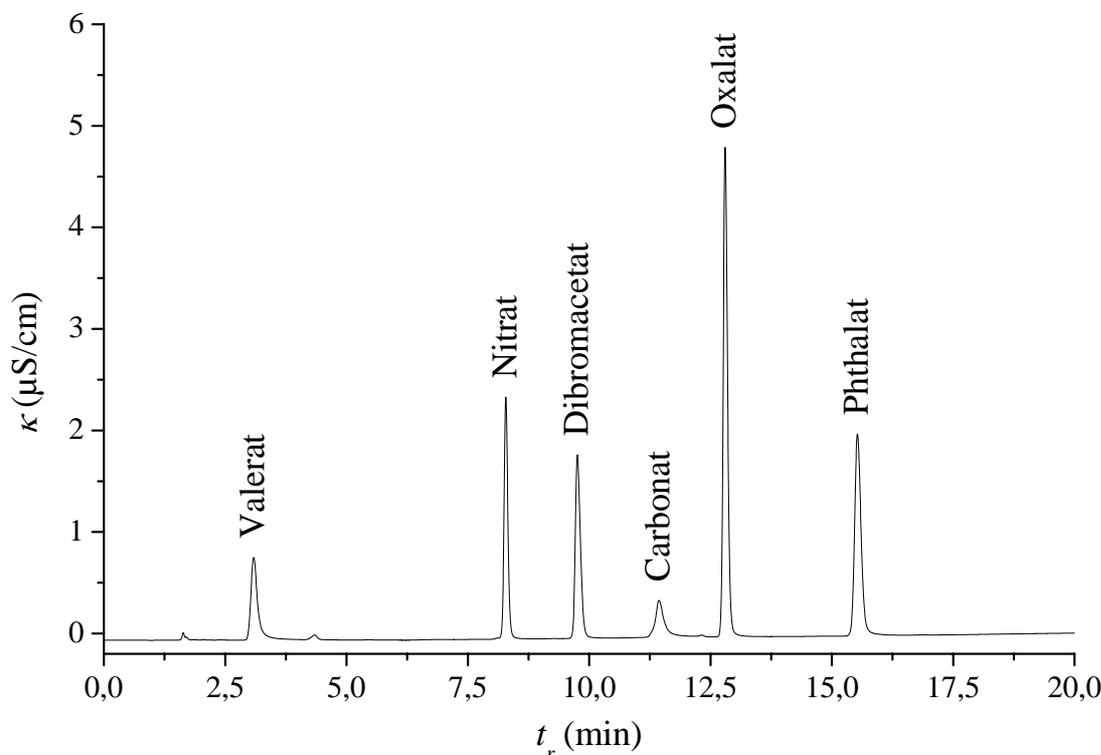


Abbildung 4.6: Ionenchromatogramm des Standards zur Überprüfung der Linearität der Kalibrierfunktion mit Valeriansäure, Nitrat, Dibromessig-, Oxal- und Phthalsäure ($b = 10,3, 10,3, 11,2, 10,4$ und $10,4 \mu\text{mol/kg}$).

Die Abb. 4.6 zeigt das Chromatogramm eines Standards, der von jedem Analyten etwa $10 \mu\text{mol/kg}$ enthält. Der Peak der Valeriansäure zeigte bei dieser Konzentration eine leichte Schwanzbildung (tailing). Bei höheren Konzentrationen wurden stärkere Asymmetrien gefunden. Für Nitrat und Oxalsäure wurden im deionisierten Wasser kleine Signale gefunden. Diese wurden als Blindwerte von den Meßwerten subtrahiert.

Die experimentell erhaltenen Peakflächen sind in Abb. 4.7 gegen die zugehörigen Konzentrationen aufgetragen. Die Daten wurden zudem einer linearen und einer quadratischen Regression unterworfen (Tab. 4.5). In den Diagrammen sind die Regressionsfunktionen 2. Ordnung eingezeichnet mit Ausnahme von Oxalsäure im Konzentrationsbereich von $0,10\text{--}1,0 \mu\text{mol/L}$ sowie von Nitrat und Dibromessigsäure im Konzentrationsbereich von $100\text{--}1000 \mu\text{mol/L}$, bei welchen die lineare Regressionsfunktion eingezeichnet ist.

Der Kurvenverlauf bei kleinen Konzentrationen zeigt für fast alle Analyten das Verhalten, das die theoretischen Überlegungen erwarten ließen. Bis auf Oxalsäure liegen die Punkte auf linksgekrümmten Kurven, weshalb der quadratische Koeffizient

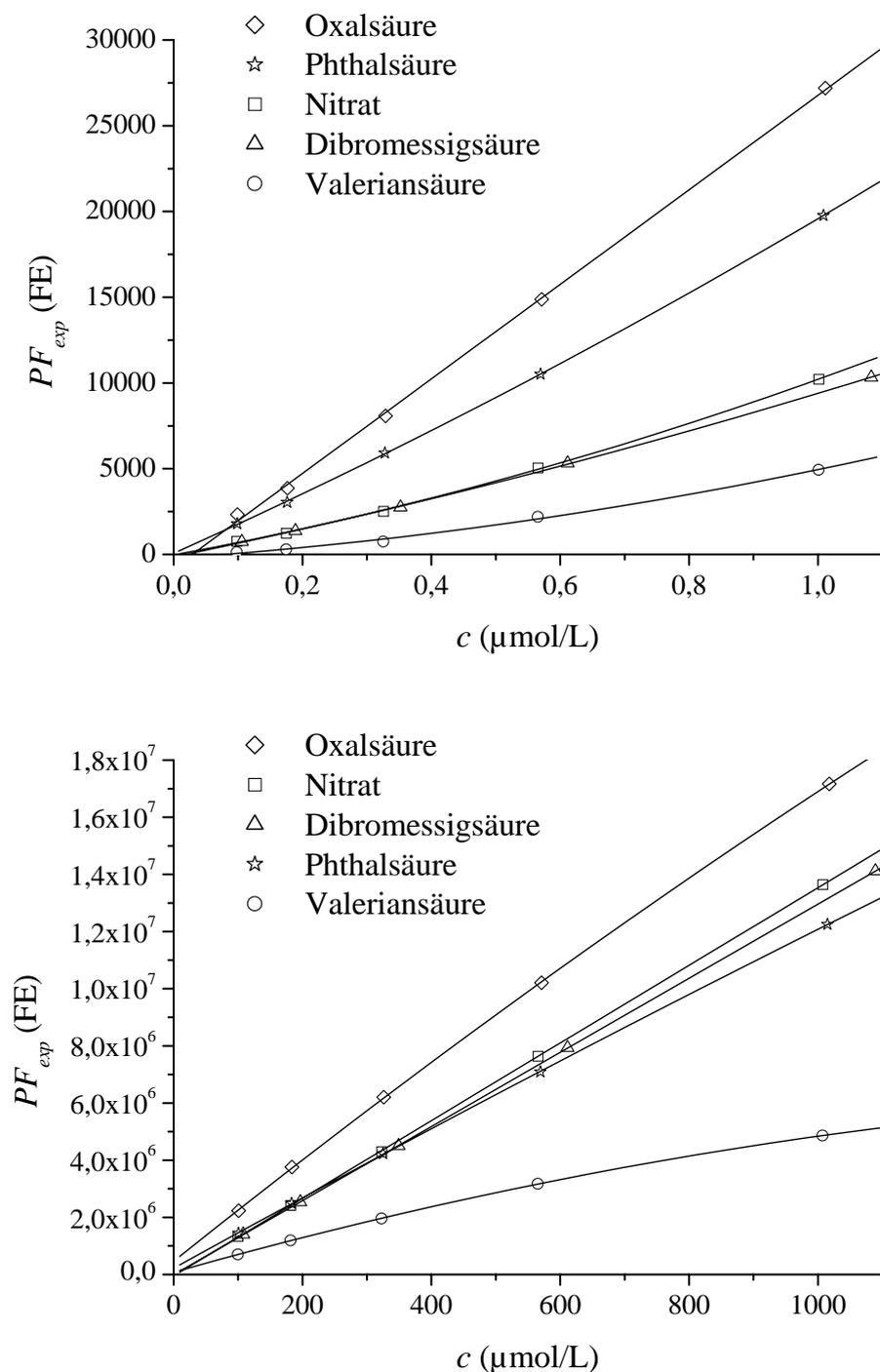


Abbildung 4.7: Experimentell erhaltene Peakflächen in Abhängigkeit von der Konzentration mit quadratischen Regressionsfunktionen (Ausnahmen: Oxalsäure bei $c = 0,10\text{--}1,0 \mu\text{mol/L}$ sowie Nitrat und Dibromessigsäure bei $c = 100\text{--}1000 \mu\text{mol/L}$: lineare Regressionsfunktionen).

Tabelle 4.5: Lineare und quadratische Regressionsdaten für Valeriansäure, Nitrat, Dibromessig-, Oxal- und Phthalsäure in zwei verschiedenen Konzentrationsbereichen.

Analyt	c $\mu\text{mol/L}$	a_0 (FE)	a_1 $\left(\frac{\text{FE}\cdot\text{L}}{\mu\text{mol}}\right)$	a_2 $\left(\frac{\text{FE}^2\cdot\text{L}^2}{\mu\text{mol}^2}\right)$	r	s_y (FE)	PG
Oxalsäure	0,0990–1,01	-791 -453	27600 25600	- 1770	0,9997 0,9998	292 270	1,50
	101–1020	780000 467000	16200 18000	- -1,60	0,9997 1,000	178000 46400	42,0
Phthal- säure	0,0987–1,01	-446 64,5	19800 16800	- 2690	0,9994 1,000	293 61,4	66,5
	101–1010	331000 218000	11800 12400	- -0,582	0,9999 1,000	68100 32500	11,1
Nitrat	0,0980–1,00	-638 -29,3	10600 6990	- 3250	0,9968 0,9998	356 109	30,0
	99,9–1010	-47200 -22600	13600 13400	- 0,128	1,000 1,000	26900 28400	0,689
Dibrom- essigsäure	0,106–1,08	-530 -143	9890 7760	- 1770	0,9987 0,9999	226 67,7	31,5
	108–1090	-7450 -5660	13000 13000	- 0,00794	1,000 1,000	15200 18600	0,00846
Valerian- säure	0,0980–1,00	-701 -221	5450 2600	- 2570	0,9916 0,9985	300 154	9,30
	99,9–1010	389000 81300	4560 6360	- -1,60	0,9961 1,000	17100 11800	620

a_2 positiv ist. Im Fall von Nitrat, Dibromessigsäure, Phthalsäure und Valeriansäure ist der Korrelationskoeffizient der quadratischen Regression deutlich besser als der der linearen. Im Fall von Oxalsäure ist kein signifikanter Unterschied erkennbar. Zur Prüfung, ob die quadratische Regression die Daten besser beschreibt als die lineare, wurde eine Varianzanalyse nach Mandel [237] durchgeführt. Dazu wurde die Prüfgröße PG aus den Reststandardabweichungen $s_{y,l}$ und $s_{y,q}$ (Tab. 4.5) der linearen und der quadratischen Regression sowie der Zahl der Kalibrierproben n berechnet

$$PG = \frac{(n-2)s_{y,l}^2 - (n-3)s_{y,q}^2}{s_{y,q}^2} \quad (4.34)$$

und danach einem F-Test unterworfen [229, 237]. Die Kalibrierkurve der Phthalsäure

läßt sich mit einer Wahrscheinlichkeit von 98,5% durch eine quadratische Kalibrierkurve besser beschreiben als durch eine lineare. Für Dibromessigsäure, Nitrat sowie Valerian- und Oxalsäure liegen die Wahrscheinlichkeiten bei 97,0, 96,8, 90,7 und 65,5 %. Für Phthalsäure, Dibromessigsäure, Nitrat und mit geringerer Wahrscheinlichkeit auch für Valeriansäure liegen also nicht-lineare Kalibrierfunktionen vor. Der Vergleich von PG mit den Werten der F-Verteilung ergibt jedoch nicht, daß eine quadratische Kalibrierfunktion die richtige ist. Die theoretischen Überlegungen lassen, wie gezeigt, einen komplizierteren Verlauf der Kalibrierfunktion erwarten. Bei Oxalsäure liegt in diesem Konzentrationsbereich entgegen den theoretischen Überlegungen keine Nicht-Linearität vor. Eine mögliche Ursache dafür könnten die variablen Blindwerte im deionisierten Wasser sein, die möglicherweise den Einfluß der Wasserdissoziation überdeckt haben.

Da bei niedrigen Konzentrationen von einer nahezu vollständigen Dissoziation der Säuren ausgegangen werden kann, spiegelt die von der Valerian- über die Dibromessigsäure zum Nitrat zunehmende Empfindlichkeit das Verhältnis der molaren Grenzleitfähigkeiten wider (vgl. Tab. 4.3, S. 67). Die zweiwertigen Carbonsäuren zeigen die größten Werte, da bei ihnen durch die Dissoziation zwei Protonen freigesetzt werden.

Bei höheren Konzentration zeigen Nitrat und Dibromessigsäure lineares Verhalten. Die Kalibrierpunkte der anderen Carbonsäuren liegen wegen der unvollständigen Dissoziation je nach Höhe des pK_s -Wertes auf mehr oder weniger stark rechtsgekrümmten Kurven, weswegen der quadratische Koeffizient a_2 negativ ist. Die quadratische Regression liefert bei Valeriansäure mit einer Wahrscheinlichkeit von 99,8% eine bessere Anpassung, bei Oxalsäure und Phthalsäure liegen die Wahrscheinlichkeiten bei 97,7 und 92,1%, bei Nitrat und Dibromessigsäure betragen sie hingegen nur 50,6 und 6,5%. Nitrat weist gegenüber Valerian-, Phthal- und Oxalsäure im Vergleich zum niedrigen Konzentrationsbereich eine erhöhte Empfindlichkeit auf, da letztere nur unvollständig dissoziiert sind. Dagegen hat sich gegenüber der Dibromessigsäure kaum etwas geändert, da diese eine relativ starke Säure ist, die in diesem Konzentrationsbereich praktisch vollständig dissoziiert vorliegt.

4.2.3 Vergleich von Experiment und Theorie

Zum Vergleich der experimentellen mit den theoretisch berechneten Kurven wurden die Skalen so angepaßt, daß sich für Nitrat eine möglichst gute Übereinstimmung ergab (Abb. 4.8). Qualitativ geben die Rechnungen den experimentellen Verlauf der Kalibrierkurven gut wieder, insbesondere die Lage der Wendepunkte. Die Abweichungen für Nitrat bei sehr niedrigen Konzentrationen ergaben sich durch die schwankenden Blindwerte im deionisierten Wasser. Für die Valeriansäure zeigten sich auf der absoluten Skala signifikante Abweichungen. Dies kann mehrere Ursachen haben. Zum einen lagen nur Näherungswerte für die molare Grenzleitfähigkeit

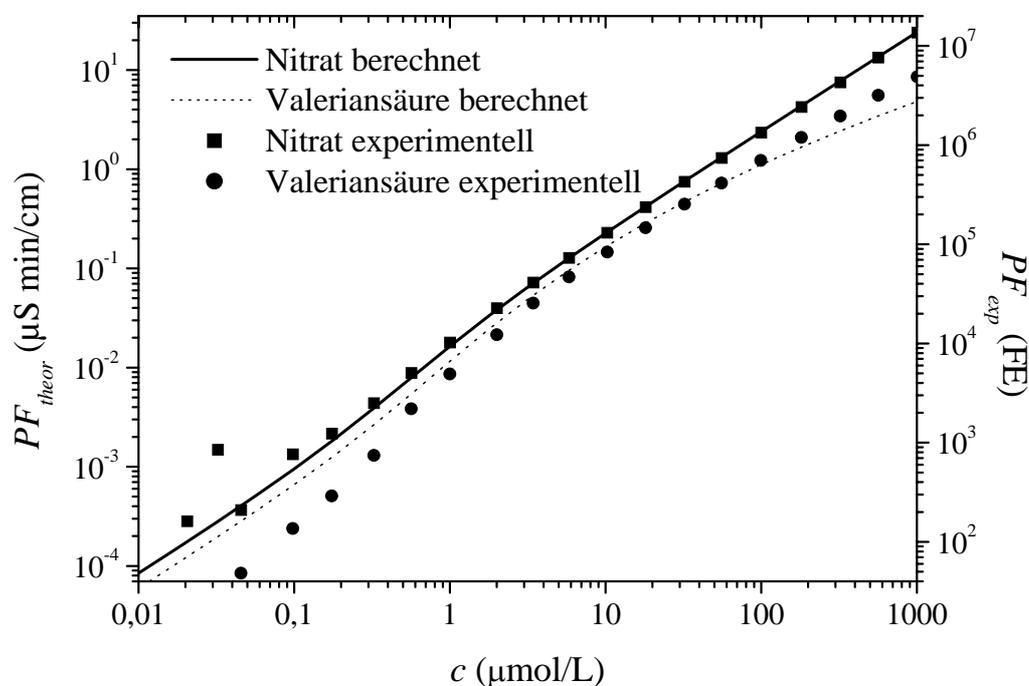


Abbildung 4.8: Vergleich der experimentell ermittelten mit der theoretisch berechneten Kalibrierkurve für Valeriansäure und Nitrat.

und die Acidität vor. Allerdings ist deren Einfluß auf die berechnete Kalibrierkurve gering wie die Abb. 4.9 zeigt. Mit zunehmendem λ_A^0 verschiebt sich die Kurve nach oben, aber nur geringfügig, da die Protonen wegen ihrer hohen Grenzleitfähigkeit den Hauptanteil an der Gesamtleitfähigkeit ausmachen. Ein zunehmender pK_s -Wert verschiebt die Kalibrierkurve erst bei höheren Konzentration nach unten, da sich erst dann die unvollständige Dissoziation bemerkbar macht.

Einen größeren Effekt auf die Kalibrierfunktion hat eine unvollständige Suppression. Aus der Literatur ist bekannt, daß allein dies zu Abweichungen von der Linearität führen kann [208]. Um den Einfluß noch vorhandener Kaliumionen zu berücksichtigen, wurde die Elektroneutralitätsbedingung (Gl. 4.7) erweitert.

$$c_H + c_K - c_{OH} - c_A = 0 \quad (4.35)$$

Auf diese Weise konnten Kalibrierfunktionen für verschiedene Restkonzentrationen an Kaliumionen berechnet werden.

Die Konzentration des Eluenten an Kaliumhydroxid vor, während und nach der Elution von Valeriansäure betrug $200 \mu\text{mol/L}$. Der Detektor zeigte zu diesen Zeitpunkten eine Gesamtleitfähigkeit von etwa $0,20 \mu\text{S/cm}$ an. Ein Teil dieser Leitfähig-

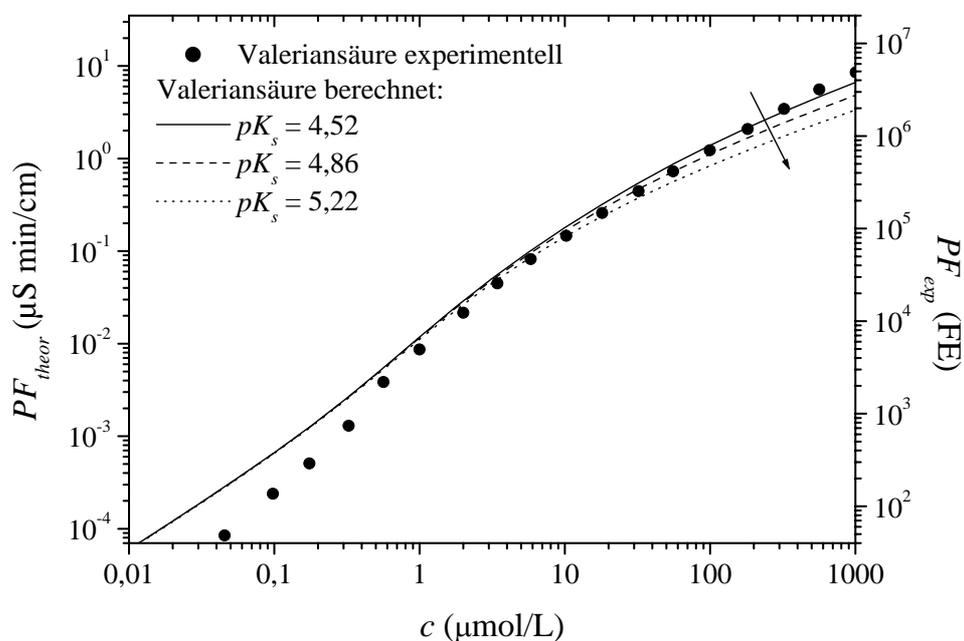
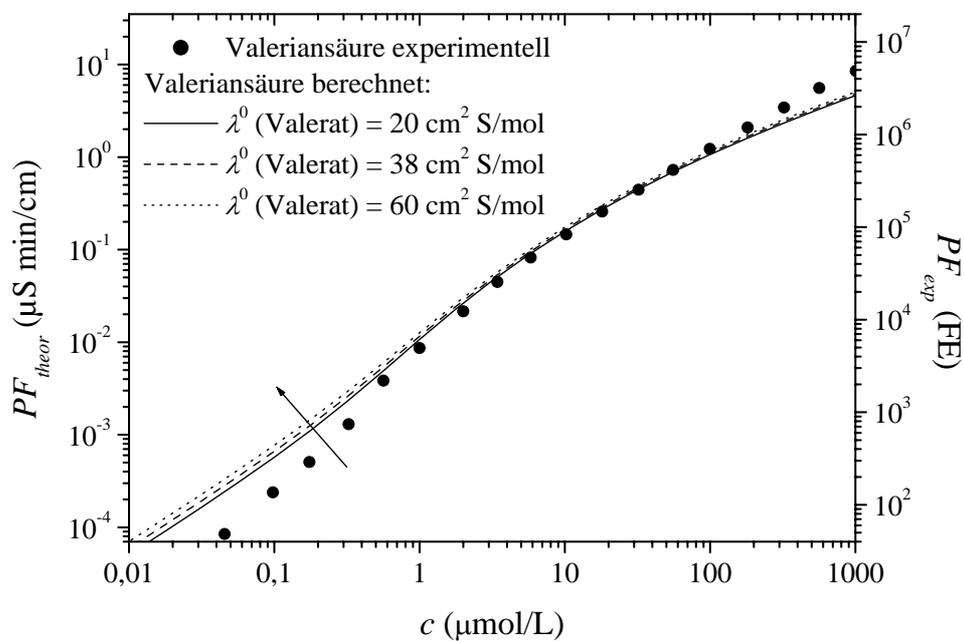


Abbildung 4.9: Veränderung der berechneten Kalibrierkurve der Valeriansäure für verschiedene Grenzleitfähigkeiten des Valerations und verschiedene Aciditäten.

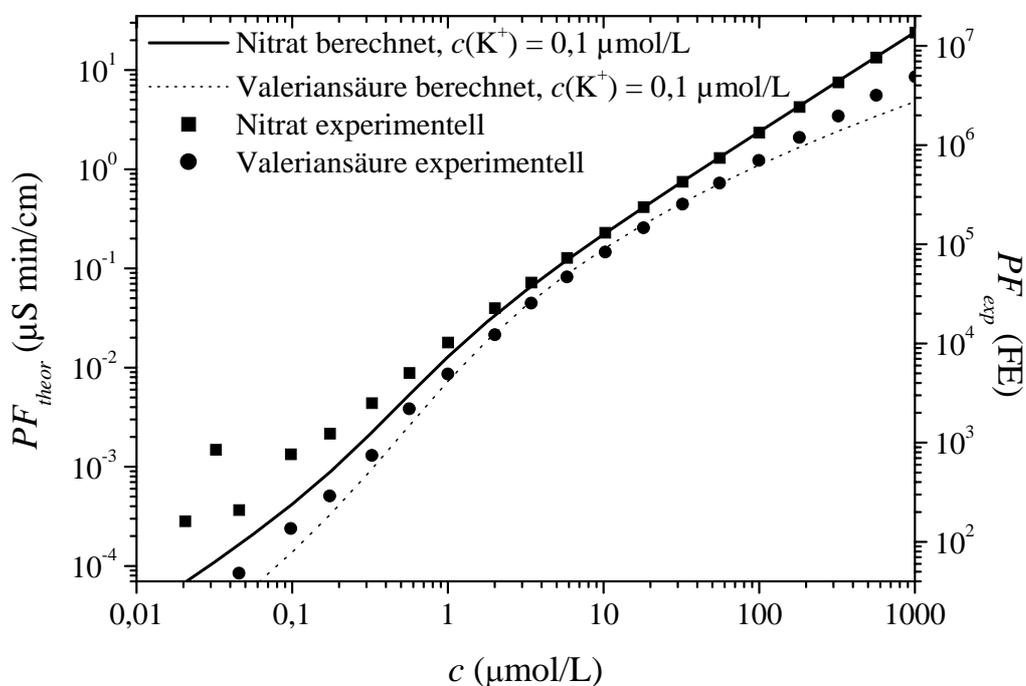


Abbildung 4.10: Vergleich der experimentell ermittelten mit der theoretisch berechneten Kalibrierkurve für Valeriansäure und Nitrat bei unvollständiger Suppression.

keit, etwa $0,090 \mu\text{S}/\text{cm}$, wurde durch die Autoprotolyse des Wassers verursacht (vgl. Abb. 4.4, S. 70). Kaliumhydroxid hat bei 35°C eine Grenzleitfähigkeit von $323 \text{ cm}^2 \cdot \text{S}/\text{mol}$. Angenommen, die Leitfähigkeitsdifferenz von $0,11 \mu\text{S}/\text{cm}$ würde allein durch nicht suppressiertes KOH hervorgerufen, so ergäbe dies unter Vernachlässigung der Verschiebung des Wasserdissoziationsgleichgewichts eine Konzentration von $c(\text{KOH}) = 0,34 \mu\text{mol}/\text{L}$ und die Suppressions-Effizienz läge bei $99,8\%$, also recht hoch.

Eine deutliche Auswirkung noch vorhandener Kaliumionen auf die berechneten Kalibrierkurven ist allerdings schon bei $c(\text{K}^+) = 0,1 \mu\text{mol}/\text{L}$ erkennbar (Abb. 4.10). Im Vergleich zur Abb. 4.8 sind die Kurven bei kleinen Konzentrationen nach unten verschoben, bei großen jedoch praktisch unverändert. Die nach dem Suppressor noch vorhandene Kalilauge wird von den Analytprotonen neutralisiert. Dadurch sinkt die Gesamtleitfähigkeit in der Probenzone, was sich im niedrigen Konzentrationsbereich besonders stark auswirkt. Qualitativ ändert sich jedoch nichts am Kurvenverlauf. Die Anpassung an die experimentellen Daten der Valeriansäure ist zwar besser geworden, an die des Nitrats dagegen schlechter.

Ein weiterer gewichtiger Faktor, der die Kalibrierkurve beeinflusst, ist die Peak-

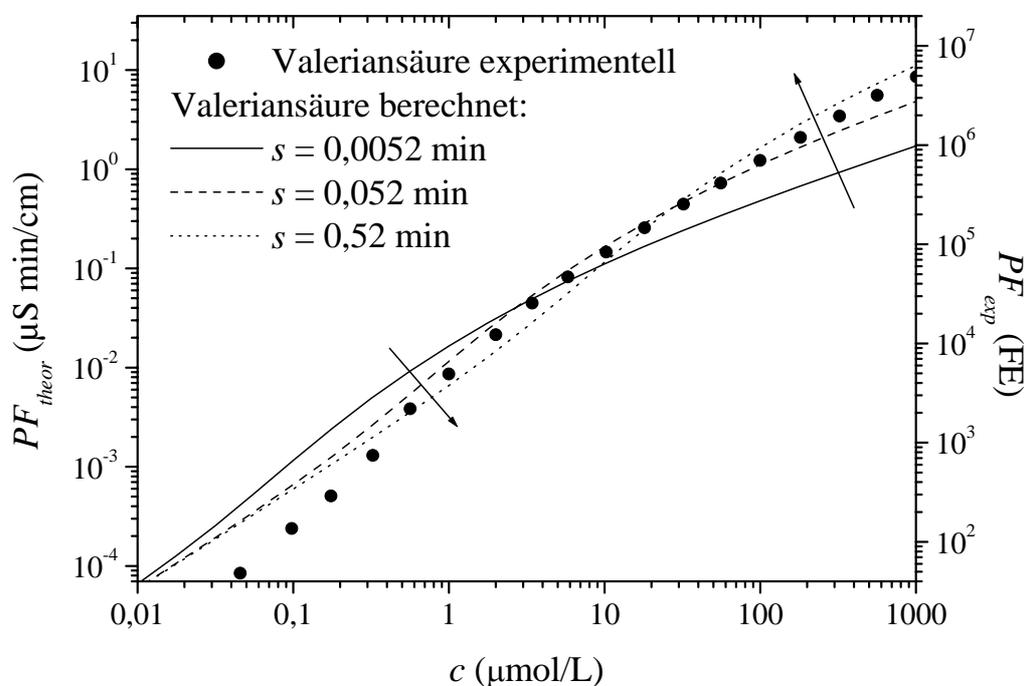


Abbildung 4.11: Veränderung der berechneten Kalibrierkurve der Valeriansäure für verschiedene Standardabweichungen s der Peaks.

form. Bei der Berechnung wurde eine Gauß-Form der Peaks angenommen. Dies mag für kleine Konzentrationen an Valeriansäure recht gut mit der Realität übereinstimmen, bei höheren Konzentrationen gilt dies wegen des starken Tailings sicherlich nicht mehr. Die Abb. 4.11 zeigt, daß allein schon eine Vergrößerung der Standardabweichungen s der Valeriansäurepeaks unter Beibehaltung der Gauß-Form zu Veränderungen in der Kalibrierfunktion führen kann. Zudem stellt sich die Frage, ob nicht noch Spuren von Carbonat aus der Umgebungsluft im Eluenten vorhanden sind. In diesem Fall müßte ein weiteres Gleichgewicht bei der Berechnung der Kalibrierfunktionen berücksichtigt werden.

Die Summe dieser vielen Effekte kann die Abweichungen der berechneten Kalibrierfunktionen von den experimentellen Daten erklären. Der Einfluß der Wasserdissoziation wird jedoch trotz allem bei der Nicht-Linearität eine wesentliche Rolle spielen, wenn die injizierten Analytkonzentrationen sich in der selben Größenordnung ($\approx 0,1 \mu\text{mol/L}$) bewegen wie die der Protonen und Hydroxidionen in reinem Wasser.

Für den Routinebetrieb im Labor ist die Aufnahme und Modellierung von derart komplexen Kalibrierkurven nicht praktikabel. Auf der anderen Seite kann die simple

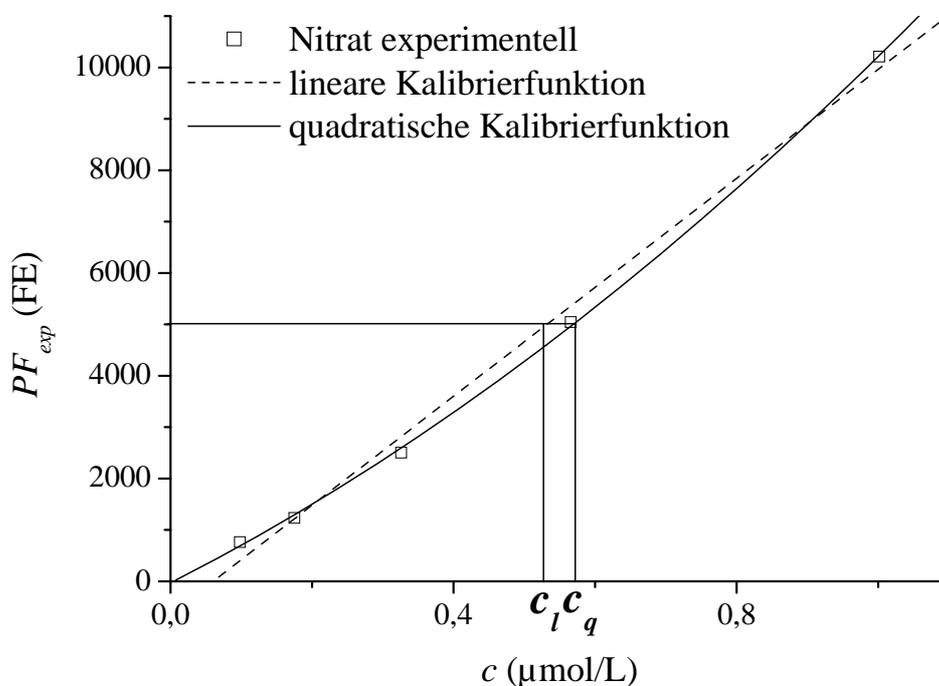


Abbildung 4.12: Kalibrierfunktionen in der Praxis: Vergleich der linearen mit der quadratischen Anpassung für Nitrat im Konzentrationsbereich von 0,1–1,0 $\mu\text{mol/L}$.

Annahme eines linearen Zusammenhangs zu deutlichen Fehlern führen, wie hier am Beispiel des Nitrats gezeigt wird (Abb. 4.12). Eine quadratische Kalibrierfunktion liefert eine signifikant bessere Anpassung. Für eine Peakfläche von $PF_{exp} = 5000$ FE wird bei einer linearen Kalibrierung $c_l = 0,53$, bei einer quadratischen hingegen $c_q = 0,57$ $\mu\text{mol/L}$ erhalten. Dies ist ein Unterschied von 7%. In der Praxis sollte also je nach Analyt und Konzentrationsbereich eine lineare oder quadratische Anpassung vorgenommen werden. Auf diese Weise wurden in dieser Arbeit auch die Konzentrationen niedermolekularer Säuren in den Proben bestimmt.

4.3 Kapillarelektrophorese

Bei der in dieser Arbeit verwandten Methode von Soga und Ross [210] zur Analytik niedermolekularer aliphatischer Carbonsäuren wurde die Injektionszeit von 2,0 s auf 20 s und 60 s vergrößert, um die Nachweisgrenze zu verbessern. In der Tab. 4.6 sind die Verfahrenskennndaten einer einzelnen Kalibrierung wiedergegeben. Der Achsenabschnitt a_0 , die Geradensteigung a_1 und der Korrelationskoeffizient r wurden aus

Tabelle 4.6: Verfahrenskenndaten der Bestimmung von Carbonsäuren mittels Kapillarelektrophorese bei der 20 s- (oben) und 60 s-Druckinjektion (unten).

Analyt	c ($\mu\text{mol/L}$)	a_0 (FE)	a_1 (FE·L/mol)	r	s_{rel} (%)	c_{NG} ($\mu\text{mol/L}$)
Ameisensäure	0,96–9,6	0,43	0,76	0,991	— ^a	1,7
Essigsäure	1,1–11	0,36	1,0	0,992	2,0	1,8
	5,0–50	1,8	0,85	0,996		
Glykolsäure	1,1–11	-0,45	1,1	0,993	1,4	1,7
	10,9–109	0,76	0,94	1,00		
Milchsäure	2,8–10	0,21	1,2	0,991	0,36	2,3
	10,0–100	-0,87	1,2	0,998		
Oxalsäure	6,3–63	-0,20	0,52	0,999	9,8	4,4
Malonsäure	1,1–11	-0,16	1,1	0,997	— ^a	1,1
Bernsteinsäure	1,1–11	0,15	1,2	0,997	0,88	1,2
	10,9–109	0,57	1,3	1,00		
Glutarsäure	1,0–10	-0,40	1,5	0,995	1,0	1,3
	10,2–83,9	1,1	1,4	1,00		
Tartronsäure	1,0–10	-0,72	1,2	0,996	1,9	1,3
	10,3–103	-0,17	1,1	1,00		
Äpfelsäure	1,1–11	-0,15	1,4	0,998	0,93	0,93
	10,9–109	0,030	1,3	1,00		

^a Wegen Coelution waren Ameisen- und Malonsäure bei dieser Konzentration nicht bestimmbar.

Analyt	c ($\mu\text{mol/L}$)	a_0 (FE)	a_1 (FE·L/mol)	r	s_{rel} (%)	c_{NG} ($\mu\text{mol/L}$)
Essigsäure	1,1–11	1,2	2,8	0,998	4,8	0,90
Glykolsäure	1,1–11	0,21	3,3	0,998	2,2	0,91
Milchsäure	2,8–10	-0,74	3,9	0,989	3,5	2,5
Oxalsäure	0,98–9,8	-0,40	2,8	0,997	10	1,0
Bernsteinsäure	1,1–11	0,14	4,3	1,00	2,2	0,25
Glutarsäure	1,0–10	0,16	4,5	1,00	1,6	0,28
Tartronsäure	1,0–10	-0,70	4,0	1,00	3,0	0,40
Äpfelsäure	1,1–11	-0,23	4,2	1,00	2,3	0,34

der Messung von 5–6 Kalibrierstandards im angegebenen Konzentrationsbereich ermittelt. Die Nachweisgrenzen wurden nach der Kalibriergeradenmethode ermittelt, da in den Leerproben für die meisten Analyten keine Blindwerte vorhanden waren

und dementsprechend auch keine Leerwerte bestimmt werden konnten. Aus $m = 1$ Einzelmessungen an $n = 5$ bzw. 6 Kalibrierstandards wurde c_{NG} für ein Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$ entsprechend einer statistischen Sicherheit von 95% ermittelt [228]. Die relativen Standardabweichungen s_{rel} wurden durch Mehrfachinjektion ($n = 3$) eines Standards ($c = 46 \mu\text{mol/L}$ bei 20 s bzw. $c = 8,2 \mu\text{mol/L}$ bei 60 s) aus den Peakflächen berechnet und sind mit Ausnahme von Oxalsäure kleiner 2% bzw. 5%.

Oxalsäure zeigte bei beiden Injektionsmethoden die größten Standardabweichungen und die geringste Empfindlichkeit. Verantwortlich dafür waren die große Peakbreite und -asymmetrie (vgl. Abb. 5.8, unten, S. 100). Ameisen-, Essig-, Glykolsowie Milchsäure zeigten die schlechtesten Korrelationskoeffizienten, da diese Analyten durch Verunreinigungen sehr leicht in die Probe eingetragen werden konnten, was zu erhöhten Blindwerten führte, teilweise auch im deionisierten Wasser. Einige Analyten konnten in bestimmten Konzentrationsbereichen nicht mehr voneinander getrennt werden, vor allem dann, wenn der eingestellte pH-Wert vom Sollwert 5,6 abwich. Die Nachweisgrenzen sind bei der CE um etwa eine Zehnerpotenz höher als bei der IC (vgl. Tab. 4.1, S. 62). Der Versuch, die Empfindlichkeit der kapillarelektrophoretischen Methode zu steigern, indem die Schichtdicke vergrößert wurde, die der Lichtstrahl passiert, führte zu keinem Erfolg. Während bei der direkten UV-Detektion mit einer hochsensitiven Detektionszelle (High-Sensitivity Detection Cell, Hewlett-Packard) Verbesserungen des Signal/Rausch-Verhältnisses um einen Faktor von zehn erreicht werden [238], scheiterte der Ansatz bei der indirekten UV-Detektion, da die Absorption des Puffers zu groß war und das Analytsignal im Rauschen verschwand. Die verwendete kapillarelektrophoretische Methode ist der ionenchromatographischen also hinsichtlich der Empfindlichkeit deutlich unterlegen, dafür kommt sie jedoch mit deutlich kürzeren Meßzeiten (etwa 15 min gegenüber 40 min) und geringeren Probevolumina aus.

4.4 Probenvorbereitung für die Analytik

Zur Bestimmung der Wiederfindung der DOM wurden Größenausschlußchromatogramme der Fulvinsäurelösung HO14 FA vor und nach Förderung durch den Filter und den OnGuard H-Kationenaustauscher gemessen (Abb. 4.13). Es ergaben sich sehr ähnliche Chromatogramme. Der Großteil der Stoffe eluierte zwischen Verteilungskoeffizienten K_d von 0–1. Dies ist ein Indiz dafür, daß die Trennung hauptsächlich auf dem Größenausschlußprinzip basierte. Im Bereich niedriger Retentionszeiten, also im Bereich nominell großer Moleküle, zeigte sich eine exakte Übereinstimmung, weswegen DOC-Verluste durch Adsorption der DOM an der Kationenaustauscherkartusche ausgeschlossen werden konnten. Bei größeren Retentionszeiten kam es zu Signalerhöhungen, die wahrscheinlich durch Verunreinigungen

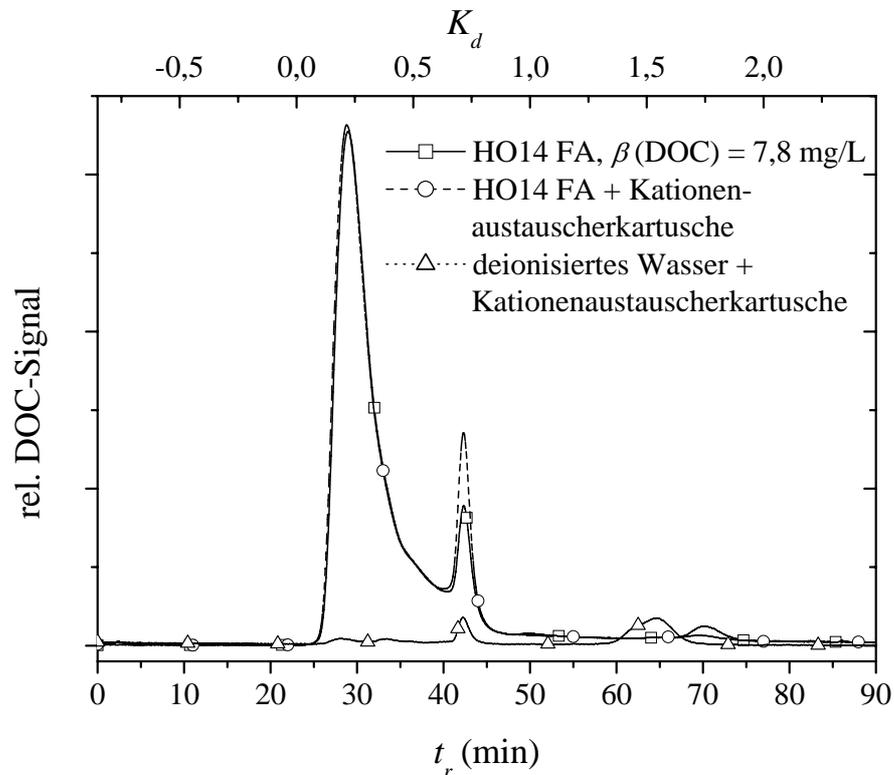


Abbildung 4.13: Wiederfindung der Fulvinsäure HO14 FA: Größenausschlußchromatogramme vor und nach Förderung durch Filter ($0,45 \mu\text{m}$, PVDF) und Kationenaustauscherkartusche (OnGuard-H, Dionex).

aus den Glasgefäßen, der Spritze, dem Filter oder der Kartusche hervorgerufen wurden. Bezogen auf den Gesamt-DOC-Gehalt war der Fehler akzeptabel.

Die Messung der Wiederfindung der niedermolekularen Carbonsäuren erfolgte in deionisiertem Wasser und in einer FA-Lösung. Zusätzlich wurden noch drei Proben deionisierten Wassers der Probenvorbereitung unterworfen, um mögliche Analyteinträge aus der Spritze, dem Filter und den beiden Kartuschen abzuschätzen, die bei der Spurenanalytik von Carbonsäuren leicht auftreten können [239]. Die gefundenen Konzentrationen an Ameisen-, Oxal-, Malon-, Bernstein- und Glutarsäure lagen jedoch unter der Nachweisgrenze, nur die von Essigsäure betrug etwa das Doppelte der Nachweisgrenze ($c = 0,37 \mu\text{mol/L}$). Bei der Probenvorbereitung erfolgte also kein Analyteintrag, der die Messungen in signifikanter Weise verfälschte.

Die Wiederfindungen der Analyten in der reinen Wassermatrix und in der Fulvinsäurelösung HO14 FA ($\beta(\text{DOC}) = 212 \text{ mg/L}$) sind in der Abb. 4.14 gezeigt. Die dargestellten Werte sind blindwertkorrigiert. Die zugesetzten Konzentrationen betragen: Ameisensäure: 7,1, Essigsäure: 4,7, Oxalsäure: 4,4, Malonsäure: 4,7, Bernsteinsäure: 4,7 und Glutarsäure: 4,4 $\mu\text{mol/L}$. Die Fehler wurden hier und im fol-

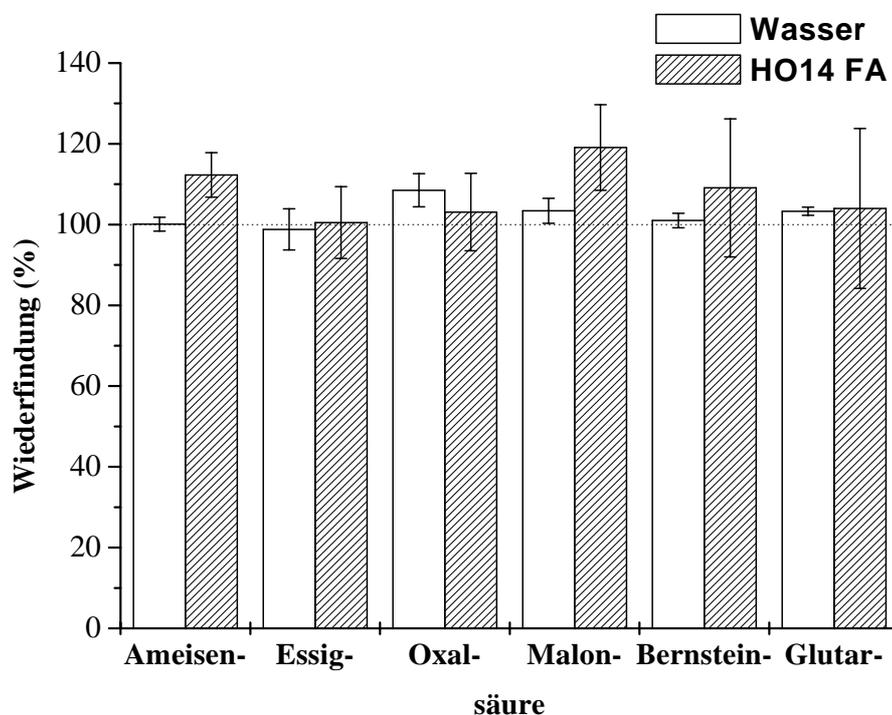


Abbildung 4.14: Wiederfindungen von sechs niedermolekularen aliphatischen Carbonsäuren ($c \approx 4,6 \mu\text{mol/L}$) in Wasser und in der Fulvinsäurelösung HO14 FA ($\beta(\text{DOC}) = 212 \pm 10 \text{ mg/L}$) nach der Probenvorbereitung.

genden immer als 95%-Konfidenzintervalle berechnet (B.1.1, S. 201). Die Zahl der Proben betrug $n = 3$. In den meisten Fällen betrug die Wiederfindung im Rahmen der Fehlergrenzen 100%, manchmal lag sie geringfügig höher.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Methoden zur Bestimmung niedermolekularer Carbonsäuren auf Basis der IC und der CE erarbeitet. Die ionenchromatographische Methode zeichnete sich durch Nachweisgrenzen $< 0,3 \mu\text{mol/L}$ bei relativen Standardabweichungen der Injektion von $s_{rel} < 4\%$ aus. Dagegen war die schnellere, kapillarelektrophoretische Methode bei einer Injektionszeit von 20 s mit Nachweisgrenzen im $\mu\text{mol/L}$ -Bereich weniger sensitiv. Auf der anderen Seite war s_{rel} aber meist kleiner als 2% (Ausnahme Oxalsäure). Durch Verlängerung der Injektionszeit konnten die Nachweisgrenzen zwar knapp unter $1 \mu\text{mol/L}$ gesenkt werden, s_{rel} stieg aber bis zu Werten von 5% (Ausnahme: Oxalsäure). Aufgrund der unterschiedlichen Trennprin-

zipien ergänzen sich die beiden Methoden.

Weiterhin wurde gezeigt, daß im Gegensatz zu Literaturaussagen bei der verwendeten ionenchromatographischen Methode mit suppressierter Leitfähigkeitsdetektion und Hydroxideluents nicht-lineare Kalibrierfunktionen auftreten. Dies konnte experimentell für Nitrat, Dibromessig-, Valerian- und Phthalsäure im Konzentrationsbereich von 0,10–1,0 $\mu\text{mol/L}$ und für Valerian-, Phthal- und Oxalsäure im Bereich von 100–1000 $\mu\text{mol/L}$ gezeigt und statistisch untermauert werden. Die theoretischen Überlegungen ergaben, daß die Ursachen für die Abweichungen von der Linearität die Eigendissoziation des Wassers bei kleinen Konzentrationen und die unvollständige Dissoziation im Fall schwacher Säuren bei großen Konzentrationen sind. Die berechneten Kalibrierkurven gaben den Verlauf der experimentell erhaltenen Kalibrierdaten qualitativ gut wieder. Die quantitative Anpassung war jedoch aufgrund der Vielzahl der beeinflussenden Parameter (unbekannte physikalische Konstanten, Eluentverunreinigungen, unvollständige Suppression, unbekanntes Peakform) erschwert. Es konnte aber gezeigt werden, daß die simple Annahme einer linearen Kalibrierfunktion zu deutlichen Fehlern führen kann. Es wurde deshalb empfohlen, mit den experimentell gemessenen Kalibrierdaten je nach Analyt und Konzentrationsbereich eine lineare oder eine quadratische Regression durchzuführen.

Die linksgekrümmten Kalibrierkurven im niedrigen Konzentrationsbereich sind vermutlich bisher nicht beschrieben worden, weil ihre Messung einen sehr reinen Eluenten voraussetzt. Dessen Herstellung ist erst mit der Entwicklung des elektrolytisch arbeitenden Eluentengenerators möglich geworden.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wurde eine Probenvorbereitung vorgestellt, die es ermöglicht, stark basische DOM-haltige Proben zu neutralisieren, ohne daß es dabei zu nennenswerten DOC-Verlusten kommt. Dies geschieht mittels Förderung durch einen Filter und einen Kationenaustauscher. Bei Einsatz einer weiteren Kartusche können auch die hochmolekularen Anteile der DOM entfernt werden, falls niedermolekulare aliphatische Carbonsäuren der Gegenstand der Untersuchung sind. Die Wiederfindungen der Analyten waren quantitativ.

Alles Gescheite ist schon gedacht worden,
man muß nur versuchen, es noch einmal zu denken.
Johann Wolfgang von Goethe

Kapitel 5

Alkalischer Abbau von gelöster organischer Materie

In diesem Arbeitsabschnitt wurden die Kinetik des alkalischen Abbaus von DOM sowie der Einfluß der Herkunft untersucht. Als analytische Methoden wurden die UV/VIS-Spektroskopie und die Größenausschlußchromatographie eingesetzt sowie niedermolekulare aliphatische Carbonsäuren als Abbauprodukte bestimmt.

5.1 Basisparameter der untersuchten gelösten organischen Materie

Die in den Versuchen dieses Kapitels verwandte DOM stammte aus einem Braunwassersee im Nordschwarzwald (HO14, HO18b) und dem Ablauf einer kommunalen Kläranlage (ABV3). Das Braunwasser des Hohlohsees ist natürlichen Ursprungs und im Gegensatz zum Kläranlagenablauf durch anthropogene Aktivitäten nur wenig beeinflusst. Als Präkursoren für die DOM des Hohlohsees kommen vor allem abgestorbene Pflanzenmaterialien in Frage, für die des Kläranlagenablaufes Kohlenhydrate und Proteine aus Exkrementen und mikrobielle Stoffwechselprodukte. In Tabelle 5.1 sind einige Parameter der beprobten Wässer aufgelistet. Die Wässer des Hohlohsees weisen im Vergleich zum Abwasser ABV3 nur einen geringen Salzgehalt auf, was an der geringen elektrischen Leitfähigkeit κ erkennbar ist. Auf der anderen Seite haben sie viel größere spektrale Absorptionskoeffizienten $a_{254\text{ nm}}$ und $a_{436\text{ nm}}$, was ein Indiz für einen höheren Gehalt an aromatischen und olefinischen Substrukturen ist. Die $SUVA_{254\text{ nm}}$ -Werte von HO14 und HO18b sind mit 4,59 und 5,39 L/(mg·m) typisch für HS-reiche Wässer und deutlich größer als der von ABV3 (0,90 L/(mg·m)). Eine Anpassung der Gl. 2.3, S. 8, an das UV/VIS-Spektrum von HO18b (Abb. 5.1) ergab $a_{300\text{ nm}} = 73\text{ m}^{-1}$ und $S = 0,014\text{ nm}^{-1}$, beides typische Werte für „braune“, huminstoffreiche Süßwässer [38].

Tabelle 5.1: Eigenschaften der untersuchten DOM-haltigen Wässer (HO14 und ABV3 nach Abbt-Braun und Frimmel [36], HO18b eigene Messungen).

Probe	Datum der Probenahme	β (DOC) (mg/L)	pH	κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	$a_{254 \text{ nm}}$ (m^{-1})	$a_{436 \text{ nm}}$ (m^{-1})
HO14	07/1997	25,7	3,5 (22 °C)	46 (22 °C)	118	9,6
HO18b	05/2000	20,6	4,3 (20 °C)	31 (19 °C)	111	7,6
ABV3	04/1999	8,8	8,0 (22 °C)	420 (22 °C)	15,6	1,1

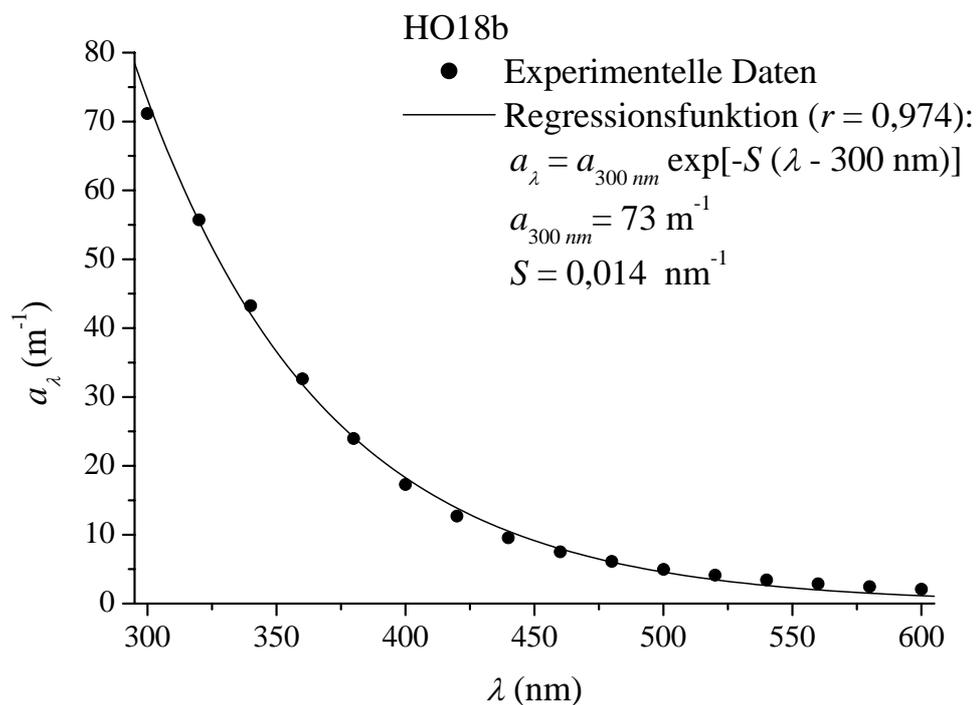


Abbildung 5.1: UV/VIS-Spektrum des Hohlohseewassers HO18b und exponentielle Regressionsfunktion.

5.2 Kinetik des alkalischen Abbaus von gelöster organischer Materie

5.2.1 UV/VIS-Spektroskopie

Bei der Reaktion der DOM des Hohlohseewassers HO18b mit Natronlauge kam es nach ausreichend langer Reaktionszeit zu einem Bleicheffekt, was auf einen Verlust an chromophoren Gruppen wie Aromaten und Olefinen hindeutet. Die Bleichung war jedoch nicht gleichmäßig über den gesamten Wellenlängenbereich verteilt, sondern zeigte definierte Maxima und Minima wie aus den Differenzspektren erkennbar ist (Abb. 5.2, oben). Die Spektren sind erst ab einer Wellenlänge größer 230 nm aufgetragen, da sich unterhalb die Absorption der Natronlauge bemerkbar machte. Minima fanden sich bei etwa 275 und 325 nm, Maxima bei etwa 230, 300 und 420 nm. Die Lage dieser Extrema verschob sich mit zunehmender Reaktionszeit teils bathochrom (zu größeren Wellenlängen), teils hypsochrom (zu kleineren Wellenlängen). Die größte relative Abnahme der Absorption zeigte sich bei Wellenlängen größer 400 nm (Abb. 5.2, unten). Die Absorption von DOM im sichtbaren Bereich elektromagnetischer Strahlung wird hauptsächlich chinoiden Struktureinheiten und interchromophoren Wechselwirkungen zugeordnet, beispielsweise Charge-Transfer-Banden (Elektronen-Donor-Akzeptor-Übergänge) [30, 31, 48]. Die interchromophoren Wechselwirkungen werden bei den Reaktionen mit Hydroxidionen also bevorzugt gestört.

Im Wellenlängenbereich von 260–390 nm wurden bei kurzen Reaktionszeiten negative Werte für ΔA gefunden, was bedeutet, daß in diesem Bereich die UV/VIS-Absorption zunahm. Dieser Effekt kann nicht durch das Lösen von Kohlendioxid aus der Umgebungsluft unter Bildung von Kohlensäure und Verschiebung des pH-Wertes verursacht worden sein, da die Reaktionsgefäße nach Zugabe der Natronlauge mit Schraubdeckeln verschlossen worden waren und keine signifikante pH-Wert-Änderung gemessen wurde. Die Abb. 5.3 zeigt das Verhältnis der Absorptionen zu verschiedenen Zeitpunkten t zur Absorption bei $t = 0$ für verschiedene Wellenlängen.

Bei $\lambda = 250$ und 425 nm ließ sich das Verhältnis $A_t/A_{t=0}$ gut durch eine exponentielle Abnahme beschreiben (Kinetik erster Ordnung). Dies traf für $\lambda = 325$ und 380 nm nicht mehr zu. Hier lagen konkurrierende Reaktionen vor. Bei den langsameren kam es zu einer Verringerung der Absorption, bei den schnelleren zu einer Erhöhung. Im Fall letzterer haben sich neue Chromophore gebildet oder die bestehenden wurden chemisch so modifiziert, daß deren Absorption im Bereich von 260–390 nm zunahm (Hyperchromie). Dafür kommen vor allem solche Reaktionen in Frage, die zu einer Vergrößerung des chromophoren Systems führen. Das sind beispielsweise die Aldolkondensation und die Hydrolyse von Carbonsäurephenylestern.

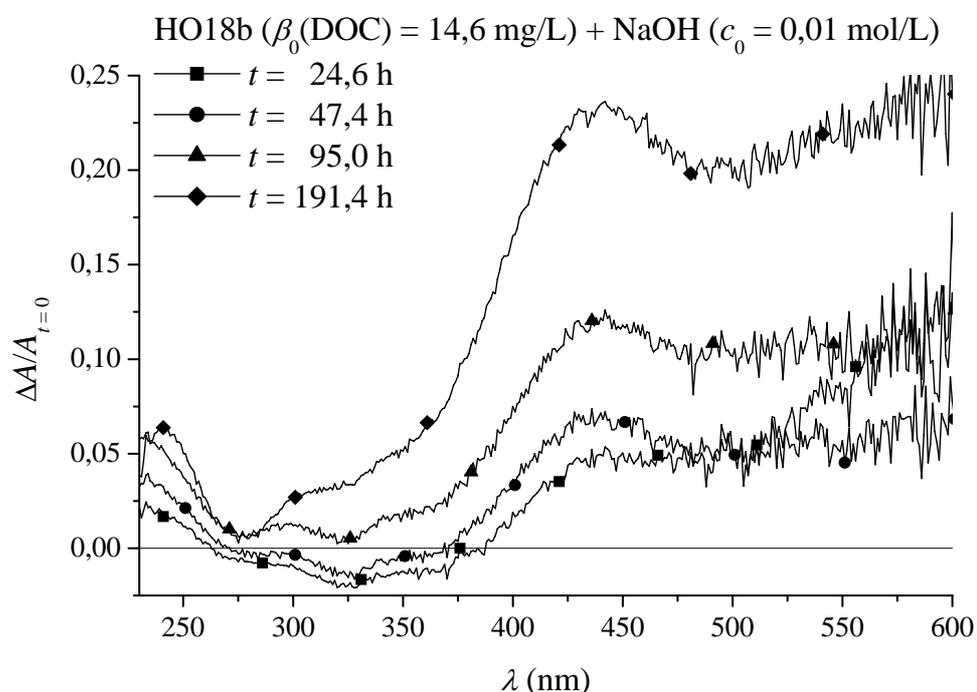
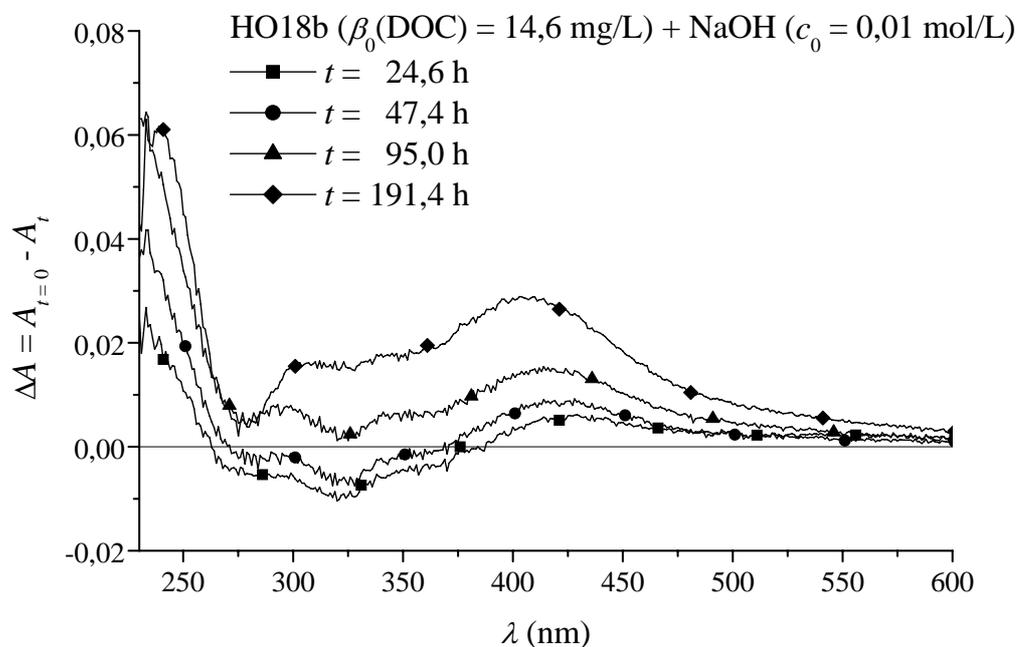


Abbildung 5.2: Absolute (oben) und relative Änderung (unten) der UV/VIS-Absorption von HO18b bei der Reaktion mit Natronlauge für verschiedene Reaktionszeiten bei 22 °C.

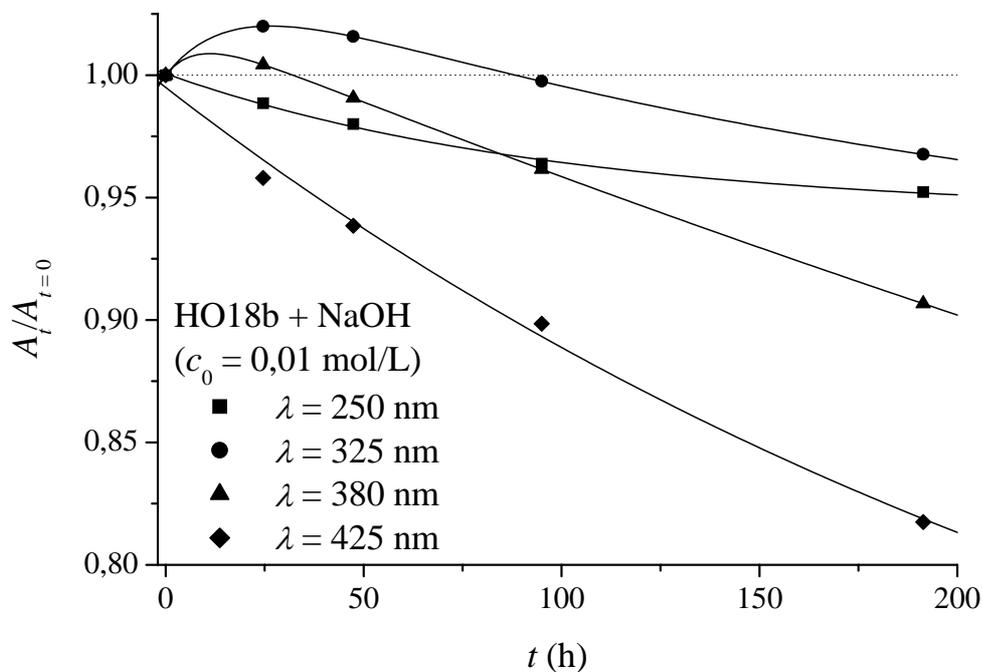


Abbildung 5.3: Verhältnis der Absorptionen zu verschiedenen Zeitpunkten t zu der bei $t = 0$ bei verschiedenen Wellenlängen mit Regressionsfunktionen (Daten vgl. Tab. 5.2).

Tabelle 5.2: Regressionsparameter der Kinetik der Bleichung bei der Reaktion von HO18b ($\beta_0(\text{DOC}) = 14,6$ mg/L) mit NaOH ($c_0 = 0,01$ mol/L).

$$A_t/A_{t=0} = P_1 + P_2 \exp(-t/P_3) + P_4 \exp(-t/P_5) \quad (5.1)$$

λ (nm)	P_1	P_2	P_3 (h)	P_4	P_5 (h)	r
250	0,94	0,057	99	0	-	0,998
325	0,92	0,13	210	-0,044	17	kein Freiheitsgrad
380	0,37	0,64	990	-0,021	7,8	kein Freiheitsgrad
425	0,63	0,37	290	0	-	0,997

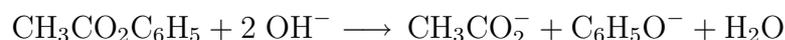
Tabelle 5.3: Spektroskopische Eigenschaften ausgewählter Reinsubstanzen nach Pestemer [240].

Substanz	$\lg \epsilon_\lambda$ $\left(\lg\left(\frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{cm}}\right)\right)$	λ (nm)	Lösemittel	pH
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ (Butyraldehyd)	1,07 1,13	225 282	Wasser	
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{C}(\text{CHO})\text{C}_2\text{H}_5$ (2-Ethyl-2-hexenal)	4,19 1,46	224 326	Heptan	
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (Essigsäurephenylester)	2,38 1,75	262 277	Hexan	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ (Phenolation)	3,996 3,415	235 287	Natronlauge	12,3
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (Essigsäure)	1,6	203	Wasser	

Bei ersterer bilden sich α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen, die einen höheren molaren Absorptionskoeffizienten aufweisen als die ursprünglichen Carbonylverbindungen, wie beispielsweise den Daten von Butyraldehyd und seinem Kondensationsprodukt 2-Ethyl-2-hexenal zu entnehmen ist (Tab. 5.3).



Bei der Verseifung von Carbonsäurephenylestern wie beispielsweise dem Essigsäurephenylester erhöht sich die UV-Absorption durch die Bildung des Phenolations. Die negative Ladung des Sauerstoffatoms steht dabei in Konjugation mit den π -Elektronen des aromatischen Systems.



Zu einer starken Erhöhung der UV-Absorption dürfte auch die α -Etherspaltung von Lignineinheiten mit gekoppelter Retro-Aldol-Kondensation führen, da sich dabei ein großes konjugiertes System bildet (Abb. 5.4). Die Reaktion ist hier am Beispiel des 8,5'-Dehydrodiconiferylalkohols **30** gezeigt. Sie tritt bei α -Arylethern auf, wenn sich eine freie Hydroxygruppe in *para*-Position zur Propylseitengruppe befindet.

Mit zunehmender Reaktionszeit wurden dann auch die weniger reaktiven Substrukturen der DOM angegriffen. Diese Reaktionen waren mit einer Abnahme der UV/VIS-Absorption verbunden. Dazu dürften der Abbau konjugierter Systeme wie

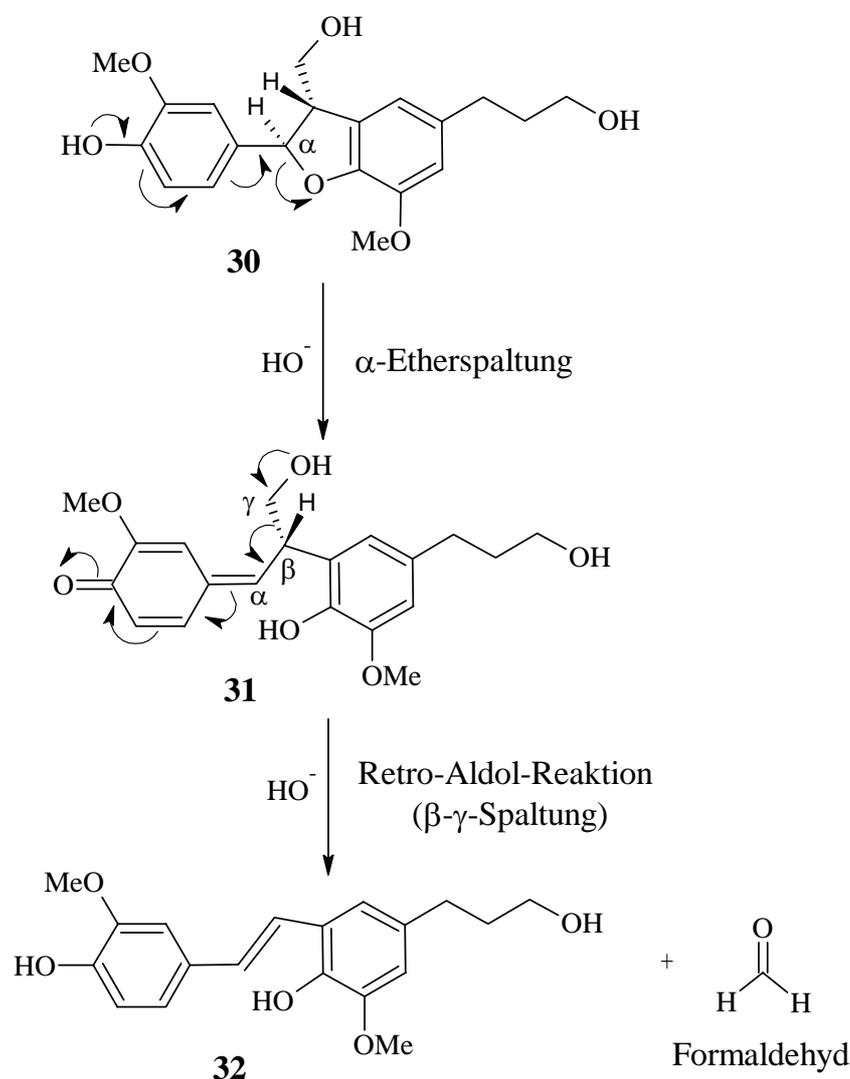


Abbildung 5.4: α -Etherspaltung von phenolischen Lignineinheiten mit nachfolgender Retro-Aldol-Reaktion (β - γ -Spaltung) am Beispiel des 8,5'-Dehydrodiconiferylalkohols **30** nach Wallis [66].

durch die Hydrolyse von α,β -ungesättigten Ketonen [60] sowie vor allem die Oxidation und Spaltung aromatischer und chinoider Systeme durch molekularen Sauerstoff [67] wesentlich beitragen.

Es fanden sich nur geringe Unterschiede in den Differenzspektren in Abhängigkeit von der Konzentration an Natronlauge ($c_0 = 0,01$ und $0,25$ mol/L), obwohl sie sich um das 25-fache unterschied (Abb. 5.5). Die Geschwindigkeit und die Art der ablaufenden Reaktionen war also unabhängig von der Hydroxidionenkonzentration.

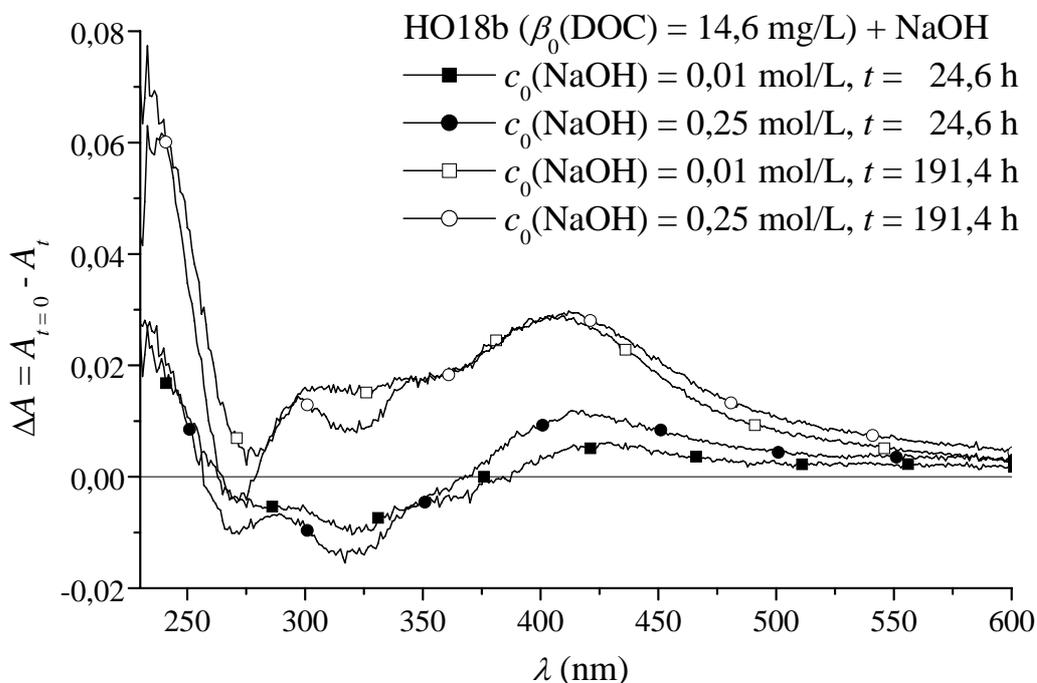


Abbildung 5.5: Differenzspektren von HO18b bei verschiedenen Konzentrationen an Natronlauge bei 22 °C.

Möglicherweise verliefen einige Reaktionen derart schnell, daß sie zwischen Start und erster Messung bereits vollständig abgelaufen waren. Die langsameren Reaktionen könnten dagegen von der Konzentration an Sauerstoff und damit von dessen Diffusion in die Lösung abhängen, weswegen die Konzentration an Natronlauge keine Rolle spielte.

5.2.2 Größenausschlußchromatographie

Die Auswirkungen des alkalischen Abbaus auf die Gesamtheit der DOM der Fulvinsäure HO14 FA zeigt die Abb. 5.6. Der Anteil der Fraktion, die zwischen 25 und 30,5 min eluierte, nahm ab, wohingegen die Anteile der Fraktionen mit Retentionszeiten größer als 30,5 min zunahm. Dies deutet auf eine Verringerung der mittleren Molmasse der Fulvinsäure hin, wobei der Gesamt-DOC innerhalb der Fehlergrenzen konstant blieb (vorher: $71,0 \pm 7,3$ mg/L, nachher: $85,2 \pm 11,9$ mg/L). Beim alkalischen Abbau ist eine Zunahme carbonylischer und carboxylierender funktioneller Gruppen zu erwarten [70], die zu einer Verkürzung der Retentionszeit führen würde [241]. Dieser Effekt wurde offensichtlich vom Größeneffekt mehr als ausgeglichen.

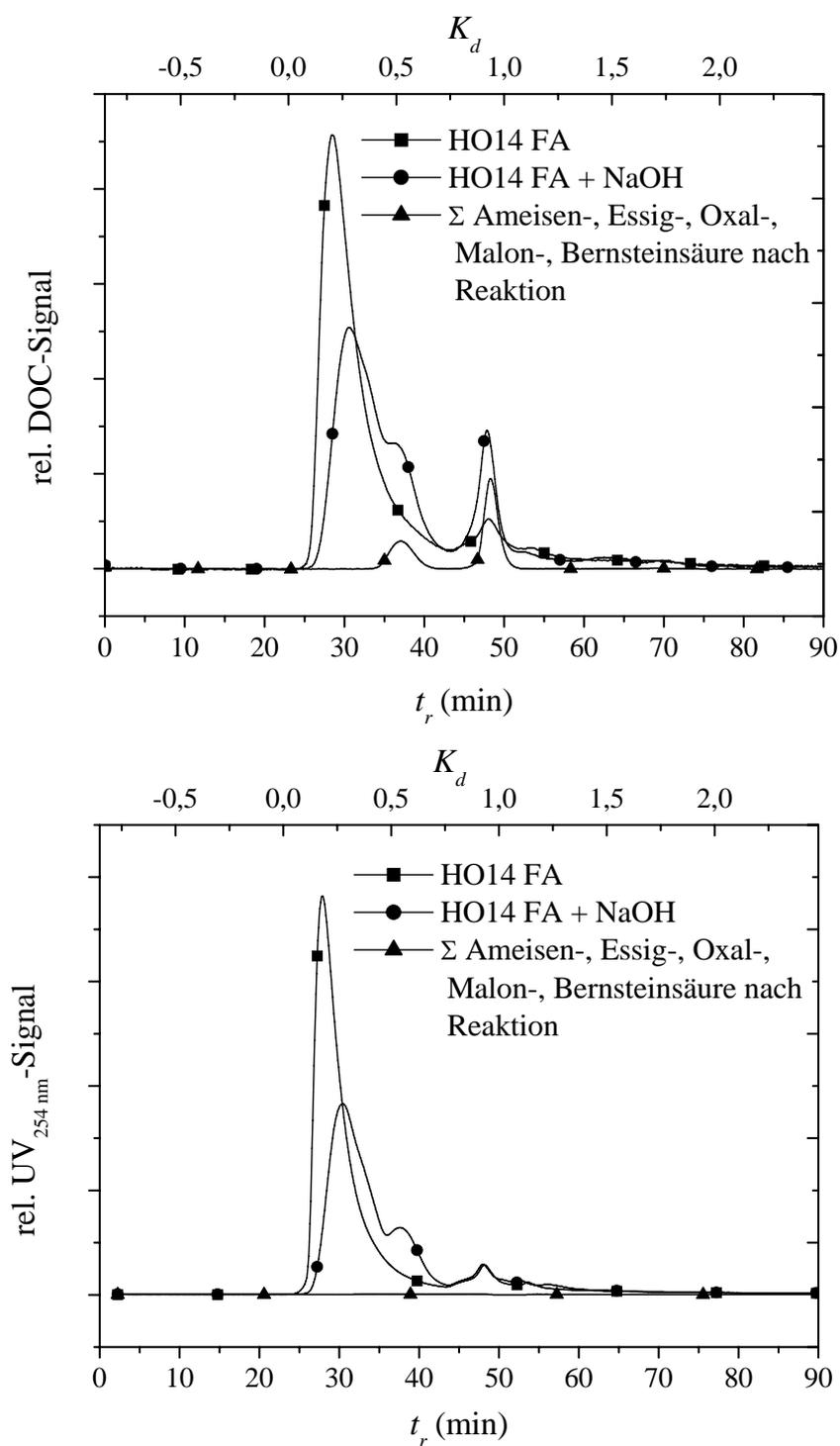


Abbildung 5.6: Größenausschlußchromatogramme von HO14 FA vor und nach alkalischem Abbau ($\beta_0(\text{DOC}) = 71,0 \text{ mg/L}$, $c_0(\text{NaOH}) = 0,25 \text{ mol/L}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 48 \text{ h}$) sowie aus den Carbonsäurekonzentrationen berechnete Chromatogramme.

Ein neuer Peak zeigte sich bei der DOC-Detektion bei $t_r = 36$ min, wo typischerweise aliphatische Dicarbonsäuren wie Oxal-, Malon- und Bernsteinsäure eluieren. Da jedoch auch bei der UV_{254 nm}-Detektion ein neues Signal erkennbar ist, waren darüberhinaus auch UV-absorbierende Bruchstücke im Hydrolysat enthalten. Dabei könnte es sich um mehrfach carboxylisch substituierte Aromaten handeln [241]. Der Peak bei $t_r = 47,8$ min nahm für die DOC-Detektion stark zu, blieb bei der UV-Detektion aber gleich groß. Dies bedeutet, daß die Abbauprodukte in dieser Fraktion nicht UV-absorbierend waren. Zu dieser Zeit eluieren typischerweise aliphatische Monocarbonsäuren wie Ameisen- und Essigsäure.

Bei den mit Dreiecken gekennzeichneten Chromatogrammen handelt es sich um berechnete Kurven. Dazu wurden die gemessenen Einzelchromatogramme von Ameisen-, Essig-, Oxal-, Malon- und Bernsteinsäure jeweils mit den Konzentrationen aus den IC- und CE-Messungen multipliziert und addiert. Diese Kurven zeigen, daß die fünf Carbonsäuren einen erheblichen Anteil des DOC in den entstandenen Fraktionen ausmachten, jedoch keinen Beitrag zur UV-Absorption lieferten. Die Kinetik ihrer Freisetzung wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

5.2.3 Niedermolekulare aliphatische Carbonsäuren

5.2.3.1 Wiederfindung

Zunächst wurde die Wiederfindung eines wäßrigen Standards nach Erhitzen mit Natronlauge, Probenaufbereitung und Messung mittels CE (Injektionszeit 20 s) ermittelt (Abb. 5.7). Die Ausgangskonzentrationen betragen: Ameisensäure: 72,0, Essigsäure: 80,9, Glykolsäure: 81,9, Oxalsäure: 73,6, Malonsäure: 85,0, Bernsteinsäure: 81,7, Glutarsäure: 76,8, Tartronsäure: 77,5 und Äpfelsäure: 84,0 $\mu\text{mol/L}$ (Strukturen vgl. Abb. B.2, S. 205). Die Fehler wurden aus $n = 3$ Proben berechnet. Quantitative Wiederfindungen ergaben sich bei Ameisen- und Oxalsäure, alle anderen lagen deutlich unter 100%. Die geringsten Wiederfindungen zeigten Essigsäure mit 55 und Malonsäure mit 56%. Da die Probenaufbereitung quantitative Wiederfindungen lieferte, muß ein Teil der Analyten bei der Reaktion abgebaut worden sein. Von Essig- und Malonsäure ist bekannt, daß sie relativ leicht decarboxylieren, wobei im ersten Fall Methan und im letzteren Essigsäure entsteht [60]. Von ähnlichen Prozessen scheinen auch die übrigen Dicarbonsäuren betroffen zu sein. Für die Reaktion von DOM mit Natronlauge bedeutet dies, daß es neben einer Freisetzung der Carbonsäuren aus DOM auch zu deren Abbau kommt. Die gefundenen Konzentrationen entsprechen in den meisten Fällen nicht den freigesetzten sondern sind geringer.

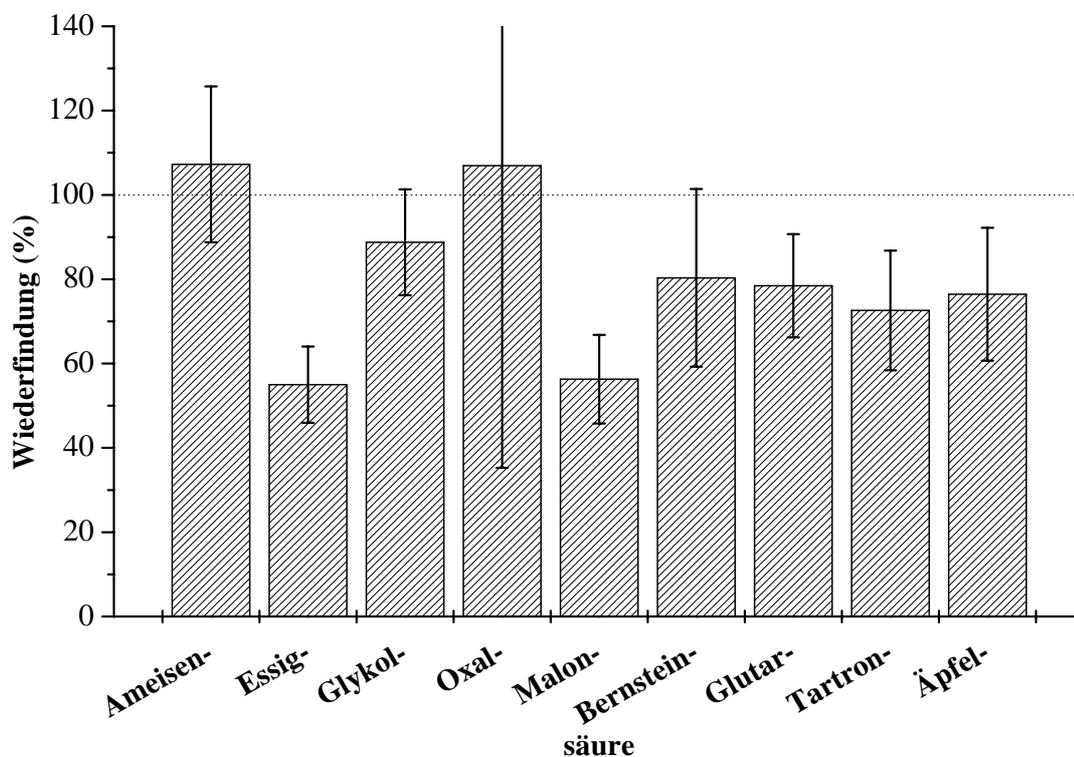


Abbildung 5.7: Wiederfindungen von neun niedermolekularen aliphatischen Carbonsäuren ($c \approx 80 \mu\text{mol/L}$) nach Erhitzen mit Natronlauge ($c_0(\text{NaOH}) = 0,25 \text{ mol/L}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 48 \text{ h}$) und Probenaufbereitung.

5.2.3.2 Freisetzung niedermolekularer aliphatischer Carbonsäuren

Die Abb. 5.8, oben, zeigt die Ionenchromatogramme der Fulvinsäure HO14 FA vor und nach 14,5-stündiger Reaktion mit Natronlauge. Die Zuordnung der Peaks erfolgte durch Vergleich mit den Retentionszeiten von Standards. Die Freisetzung bestimmter niedermolekularer Carbonsäuren war deutlich erkennbar. Dies waren vor allem Ameisen-, Essig-/Glykol- und Oxalsäure. Ein Teil der gebildeten Substanzen konnte wegen der substanzunspezifischen Detektionsart nicht identifiziert werden. Bei der verwendeten Methode kam es zur Coelution von Essig- und Glykolsäure, Bernstein- und Äpfelsäure sowie Carbonat und Malonsäure. Tartronsäure und Sulfat waren zwar nicht basisliniengetreunt, konnten in vielen Fällen aber separat integriert werden. Milchsäure konnte nicht quantifiziert werden, da zum einen im Bereich kleiner Retentionszeiten eine Vielzahl von Substanzen eluierte und zum anderen hohe Blindwerte im deionisierten Wasser gefunden wurden.

Für die eindeutige Identifizierung und Quantifizierung der übrigen Säuren wur-

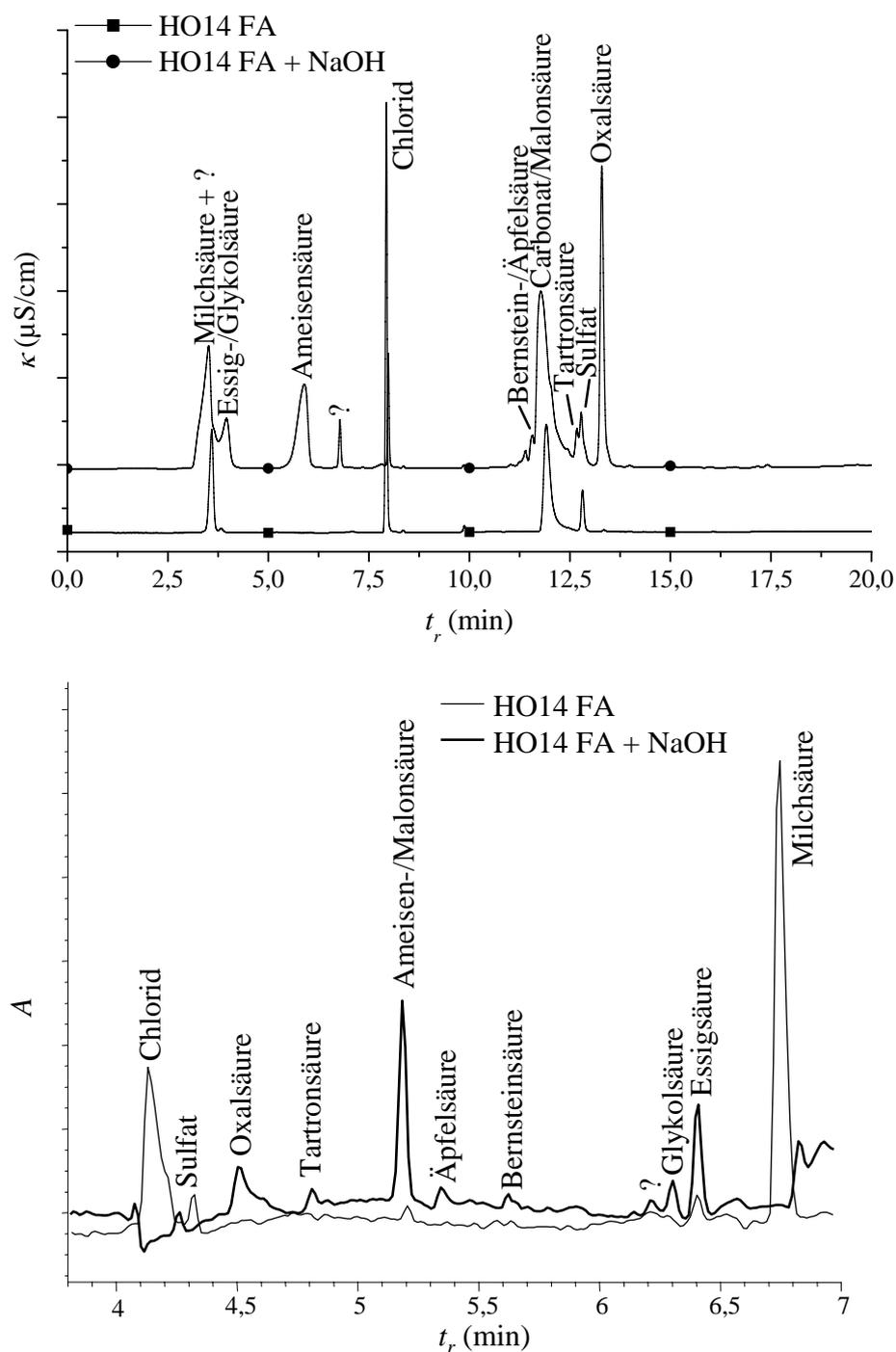


Abbildung 5.8: Ionenchromatogramme (oben) und Elektropherogramme (unten, 20 s-Injektion) der Fulvinsäure HO14 FA ($\beta_0(\text{DOC}) = 71,0 \text{ mg/L}$) vor und nach Reaktion mit Natronlauge ($c_0(\text{NaOH}) = 0,25 \text{ mol/L}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 14,5 \text{ h}$).

de dann die CE eingesetzt (Abb. 5.8, unten). Man erkennt die im Vergleich zur IC deutlich andere Selektivität. Die Trennung der Analyten gelang bei dieser Probe bis auf das Paar Ameisen-/Malonsäure. Da leichte pH-Wert-Abweichungen des Puffers einen starken Effekt auf die Trennung dieser beiden Substanzen hatten, gelang die Quantifizierung jedoch zum Teil bei anderen Meßsequenzen. Bei vielen Substanzen waren die Peaks nur wenig größer als das Rauschen der Basislinie. In diesen Fällen lagen die gefundenen Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze, was eine Quantifizierung verhinderte. Milchsäure konnte wie bei der IC wegen hoher Blindwerte nicht gemessen werden. Die Freisetzung der Tartronsäure (Hydroxymalonsäure) ist insofern bemerkenswert, als daß sie nicht in der Natur vorkommt [62] und in bisherigen Arbeiten noch nicht als Produkt des alkalischen Abbaus von DOM beschrieben worden ist.

5.2.3.3 Kinetik der Freisetzung

Die Abb. 5.9 zeigt die Konzentrationen von Ameisen-, Essig-, Oxal- und Tartronsäure in Abhängigkeit von der Reaktionszeit von HO14 FA mit Natronlauge bei verschiedenen Temperaturen. Die freigesetzte Konzentration aller Carbonsäuren nahm mit der Reaktionszeit kontinuierlich zu, wobei die Reaktion auch nach 100 h bei 100 °C noch nicht beendet war. Bei Oxalsäure bewirkte eine Erhöhung der Temperatur von 22 auf 100 °C, daß etwa die vierfache Menge freigesetzt wurde.

Ein Vergleich dieser kinetischen Daten mit denen von Einzelsubstanzen kann Aufschlüsse über die Substrukturen geben, aus denen Carbonsäuren aus HS freigesetzt werden. In der Literatur sind Esterbindungen für die Entstehung der Carbonsäuren verantwortlich gemacht worden. Die basenkatalysierte Hydrolyse von Carbonsäureestern



folgt bis zu einem pH-Wert von 14 einer Kinetik zweiter Ordnung [242]

$$-\frac{dc_E}{dt} = k_{OH} \cdot c_E \cdot c_{OH} \quad (5.2)$$

wobei c_E und c_{OH} für die Konzentrationen des Esters und der Hydroxidionen stehen, t für die Reaktionszeit und k_{OH} für die Geschwindigkeitskonstante der Esterhydrolyse im alkalischen Bereich. Durch Umformung und Integration ergibt sich für die Konzentration der bei der Hydrolyse freigesetzten Säure c_S (vgl. B.1.3, S. 203)

$$c_S = c_{E_0} - c_E = c_{E_0} - \frac{(c_{E_0} - c_{OH_0})c_{E_0}}{c_{E_0} - c_{OH_0} \exp[(c_{OH_0} - c_{E_0})(k_{OH} \cdot t)]} \quad (5.3)$$

wobei c_{E_0} und c_{OH_0} für die Anfangskonzentrationen an Ester und Hydroxidionen stehen.

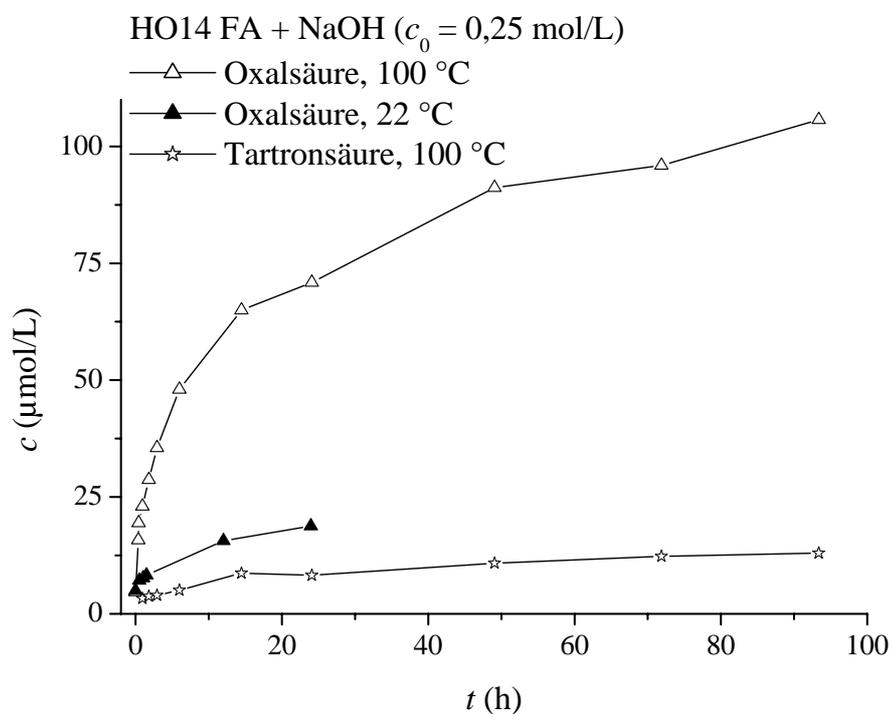
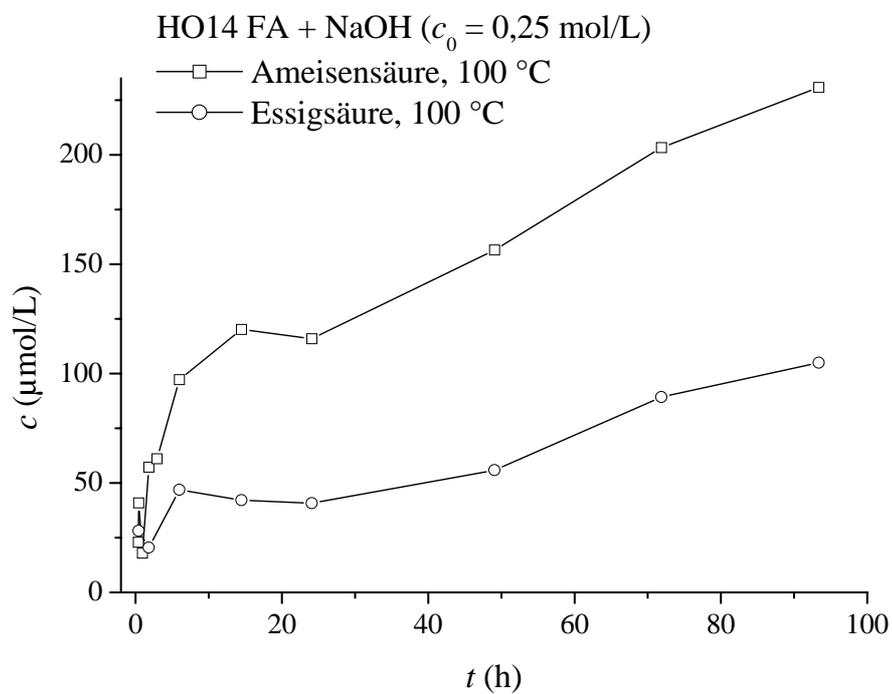


Abbildung 5.9: Kinetik der Freisetzung niedermolekularer aliphatischer Carbonsäuren aus HO14 FA ($\beta_0(\text{DOC}) = 89,2 \text{ mg/L}$ bei 22 °C und 71,0 mg/L bei 100 °C).

Tabelle 5.4: Kinetische Daten der basenkatalysierten Hydrolyse von Carbonsäureestern nach Kirby [242].

Ester	Formel	Lösemittel	T (°C)	k_{OH} (L/(mol·s))
Ameisensäure-ethylester	$\text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	Wasser	25	2,82
Essigsäuremethylester	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	Wasser 70% Aceton	25 24,7	0,152 0,108
Essigsäureethylester	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	70% Aceton	24,7	$4,66 \cdot 10^{-2}$
Essigsäure- <i>tert</i> -butylester	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	70% Aceton	24,7	$2,65 \cdot 10^{-4}$
<i>tert</i> -Butylsäureethylester	$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	70% Aceton	24,8	$2,23 \cdot 10^{-4}$
Triphenylmethansäuremethylester	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCO}_2\text{CH}_3$	80% Methanol	60	$5,93 \cdot 10^{-5}$
Essigsäure- <i>m</i> -methoxyphenylester	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-}m$	60% Aceton	1	$9,51 \cdot 10^{-2}$

Ausgehend von Literaturdaten (Tab. 5.4) wurden daraus Kinetiken der Freisetzung von Carbonsäuren aus Estern für $c_{E_0} = 250 \mu\text{mol/L}$ und $c_{OH_0} = 0,25 \text{ mol/L}$ berechnet (Abb. 5.10). Reaktive Ester wie der Essigsäuremethylester sind bei Raumtemperatur bereits nach zwei Minuten zu mehr als 99% hydrolysiert. Elektronenziehende Substituenten aktivieren die Carbonylgruppe und beschleunigen die Hydrolyse. Sterisch anspruchsvolle Gruppen wie die *tert*-Butylgruppe führen dagegen zu einer deutlichen Verlangsamung der Verseifung. Einen Extremfall stellt der Triphenylmethansäuremethylester dar, der bei 60 °C erst nach etwa 90 h zu über 99% umgesetzt ist. Die Kurven wurden für Wasser-Aceton- und Wasser-Methanol-Gemische als Lösemittel berechnet. Wie das Beispiel des Essigsäuremethylesters zeigt (vgl. Tab. 5.4), führt der Übergang zu reinem Wasser sogar noch zu einer Beschleunigung der Hydrolyse.

Im Vergleich dazu war die Reaktion der Fulvinsäure HO14 FA bei 100 °C nach 100 h immer noch nicht beendet (Abb. 5.9). Falls die bei der Reaktion mit Natronlauge freigesetzten Carbonsäuren also aus Esterbindungen stammten, würde dies bedeuten, daß der zugehörige Alkoholsubstituent R_2 sterisch sehr gehindert und elektronisch deaktivierend sein müßte. Dies trifft insbesondere für Phenole aber nicht zu (vgl. Essigsäure-*m*-methoxyphenylester, Tab. 5.4). Es wäre auch möglich, daß die

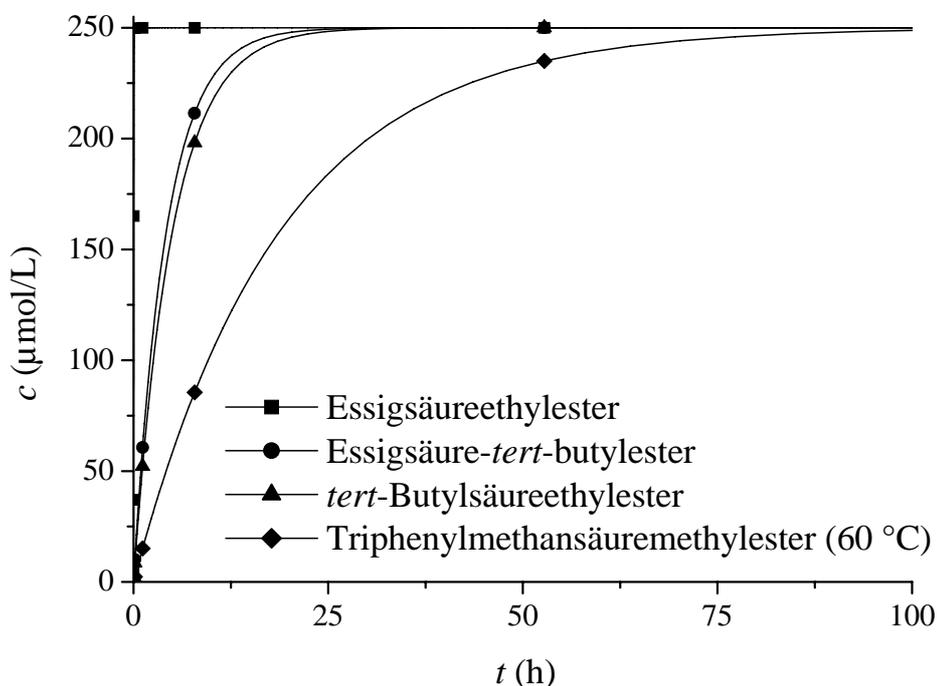


Abbildung 5.10: Berechnete Kinetiken der basenkatalysierten Hydrolyse verschiedener Carbonsäureester bei 25 °C und $c_0(\text{NaOH}) = 0,25 \text{ mol/L}$ (Daten vgl. Tab. 5.4).

Estergruppen sich innerhalb der dreidimensionalen Struktur der HS befänden und für Hydroxidionen nur erschwert zugänglich wären. Da die Daten sich aber zudem nur schlecht an ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung anpassen ließen, erscheint es plausibler anzunehmen, daß Estergruppen nur zu einem geringen Anteil an der Freisetzung von Carbonsäuren beteiligt sind, was die in der Literatur geäußerten Thesen [8, 9, 25, 72] einschränkt. Carbonsäureester dürften lediglich am Beginn der Reaktion eine Rolle spielen. Möglicherweise sind die reaktiven Esterbindungen aber auch schon bei der Isolierung der HS unter den wechselnden sauren und basischen Bedingungen gespalten worden.

5.3 Alkalischer Abbau von gelöster organischer Materie unterschiedlicher Herkunft

5.3.1 UV/VIS-Spektroskopie

Weiterhin wurde der Einfluß der Herkunft von DOM auf ihre Reaktion mit Natronlauge untersucht. Dazu wurden verschiedene HS-Fractionen aus dem Hohlohsee und dem Karlsruher Abwasser mit Natronlauge versetzt und auf 100 °C für 48 h

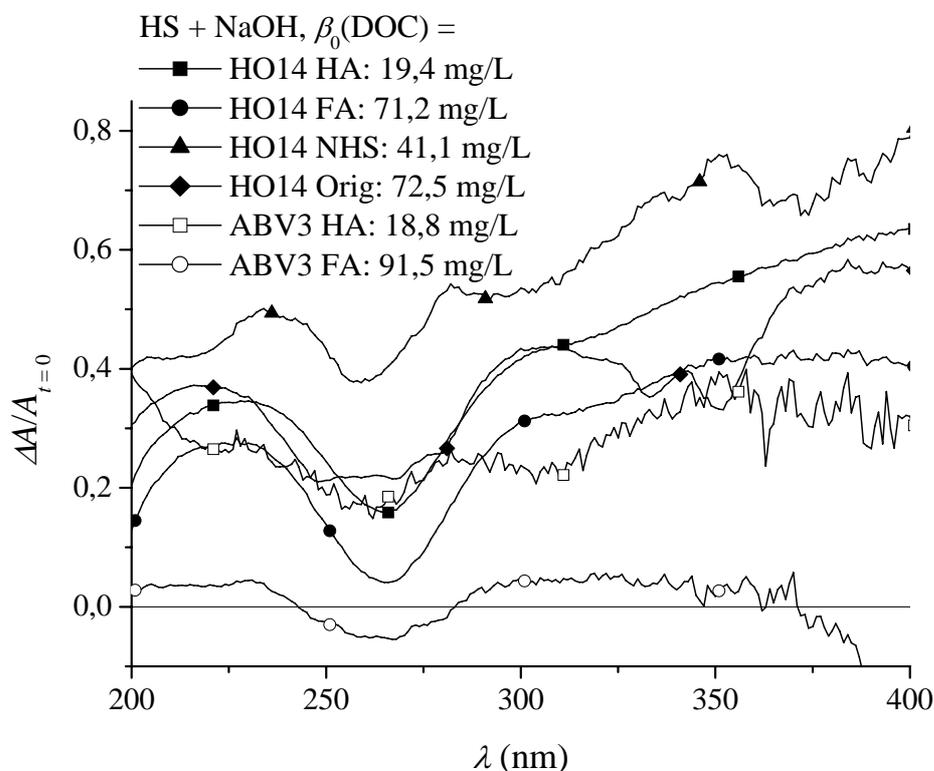


Abbildung 5.11: Normierte Differenzspektren von HS-Fractionen des Hohlohsees (HO14) und des Karlsruher Abwassers (ABV3) nach Reaktion mit NaOH ($c_0 = 0,25 \text{ mol/L}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 48 \text{ h}$).

erwärmt. Die hohe Temperatur wurde gewählt, damit genügend große Konzentrationen an Carbonsäuren in den resultierenden Lösungen vorlagen. Die Reaktionszeit hatte sich aus der Kinetik des Abbaus von HO14 FA ergeben (Abb. 5.9, S. 102). Nach 48 h verlief der Abbau deutlich langsamer als zu Beginn womit Fehler minimiert wurden, und zudem konnten die Experimente in einer praktikablen Zeit durchgeführt werden. Die Abb. 5.11 zeigt die auf die ursprüngliche UV/VIS-Absorption normierten Differenzspektren. Da die Natronlauge vor der Messung mittels Kationenaustauscherkartusche entfernt worden war, sind die Differenzspektren hier schon ab 200 nm abgebildet. Die obere Grenze liegt bei 400 nm, da darüberhinaus die Absorption der Proben zu klein wurde, so daß die Spektren von starkem Rauschen überlagert waren. Bei der Interpretation muß der unterschiedliche DOC-Wert und damit das unterschiedliche NaOH/DOC-Verhältnis zu Beginn des Abbaus berücksichtigt werden. Es können nur Proben mit ähnlichen DOC-Werten verglichen werden.

Für die HO14-Fractionen fanden sich Minima bei etwa 260 nm, Maxima bei 230 und Maxima bzw. Schultern bei 300 nm. Der Bleicheffekt war für HO14 FA kleiner als für HO14 Orig. Bei ABV3 HA fanden sich im Vergleich zu HO14 HA wie bei

Tabelle 5.5: Elementarzusammensetzungen in Gewichtsprozent nach Abbt-Braun und Frimmel [36], Abbt-Braun [243] und Anteile von säurehydrolysierbaren Kohlenhydraten (KH) in % des DOC der untersuchten HS-Fractionen nach Jahnel et al. [68] und eigenen Messungen.

Probe	C <i>w/w</i> (%)	H <i>w/w</i> (%)	O <i>w/w</i> (%)	N <i>w/w</i> (%)	KH ($\sum \beta(\text{KH})/\beta(\text{DOC})$) (%)
HO14 HA	49,5	4,14	36,4	1,36	3,3
HO14 FA	53,0	4,07	41,5	0,62	0,6
HO14 NHS					2,5
HO14 Orig					0,7
ABV3 HA			29,8		9,7
ABV3 FA	52,4	5,16	32,9	2,15	1,5
ABV3 NHS					13,2

ABV3 FA im Vergleich zu HO14 FA deutlich geringere Abnahmen der Absorption. Die chromophoren Einheiten der HS-Fractionen des Abwassers wurden also deutlich weniger von Hydroxidionen angegriffen als die des Hohlohsees. Allerdings zeigten die Differenzspektren vom Verlauf her Ähnlichkeiten, wie sie beispielsweise die Extrema bei 230, 260 und 300 nm verdeutlichen.

Die geringere Bleichung der ABV3-Fractionen läßt sich teilweise mit der Elementarzusammensetzung der untersuchten HS erklären (Tab. 5.5). Wie im Abschnitt 2.3.2 dargelegt, reagieren Hydroxidionen praktisch ausschließlich mit funktionellen Gruppen, die Sauerstoff enthalten. Sowohl die HA als auch die FA des Hohlohsees enthalten mehr Sauerstoff als die des Abwassers. Dies kann also zum Teil den stärkeren Bleicheffekt bei den HO14-Fractionen erklären. Allerdings betragen die relativen Unterschiede der Sauerstoffgehalte nur etwa 20%. Dies deutet darauf hin, daß die sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppen der HS-Fractionen von HO14 reaktiver sind als die von ABV3. Beispielsweise werden Carbonyl- und Carboxylverbindungen leichter angegriffen als Ether und Kohlenhydrate. Die HS-Fractionen des Kläranlagenablaufs weisen auch tatsächlich höhere Kohlenhydratgehalte auf als die des Hohlohsees (Tab. 5.5). Die Präkursoren der Hohlohsee-HS stammen vor allem aus abgestorbenem pflanzlichen Material und sind reich an Lignineinheiten [244]. Diese phenolischen Substrukturen können bei alkalischen pH-Werten durch Sauerstoff oxidiert werden und ihren aromatischen Charakter verlieren, womit ein starker Bleicheffekt verbunden ist. Als Präkursoren der Abwasser-HS kommen neben Kohlenhydraten vor allem Proteine in Frage. Dies zeigt sich in dem deutlich höheren Stickstoffgehalt von ABV3 FA gegenüber HO14 FA. Die Spaltung proteinogener

Peptidbindungen durch Hydroxidionen ist aber vermutlich nicht mittels UV/VIS-Spektroskopie erfassbar, da keine größeren chromophoren Einheiten abgebaut werden.

5.3.2 Niedermolekulare aliphatische Carbonsäuren

Die Abb. 5.12 zeigt die Stoffmengen der freigesetzten Carbonsäuren für die verschiedenen HS-Fractionen. Ameisen- und Oxalsäure wurden mittels IC gemessen, alle anderen Carbonsäuren mittels CE (20 s-Injektion: Essigsäure, 60 s-Injektion: die übrigen Carbonsäuren). Insgesamt konnten nach 48-stündigem Abbau zwischen 5,9 und 17,2% des ursprünglichen DOC niedermolekularen aliphatischen Carbonsäuren zugeordnet werden, also ein erheblicher Anteil. Liao et al. [74] konnten bei einem $\beta_0(\text{DOC})$ von etwa 40 g/L und $c_0(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol/L}$ nach 1,5 h bei 100 °C nur 0,75–1,2 Gewichts-% des Materials aliphatischen Carbonsäuren zuordnen. Der deutliche Mehrbefund in dieser Arbeit läßt sich mit dem größeren Verhältnis von Natronlauge zu DOC, der längeren Reaktionszeit von 48 h und der Tatsache

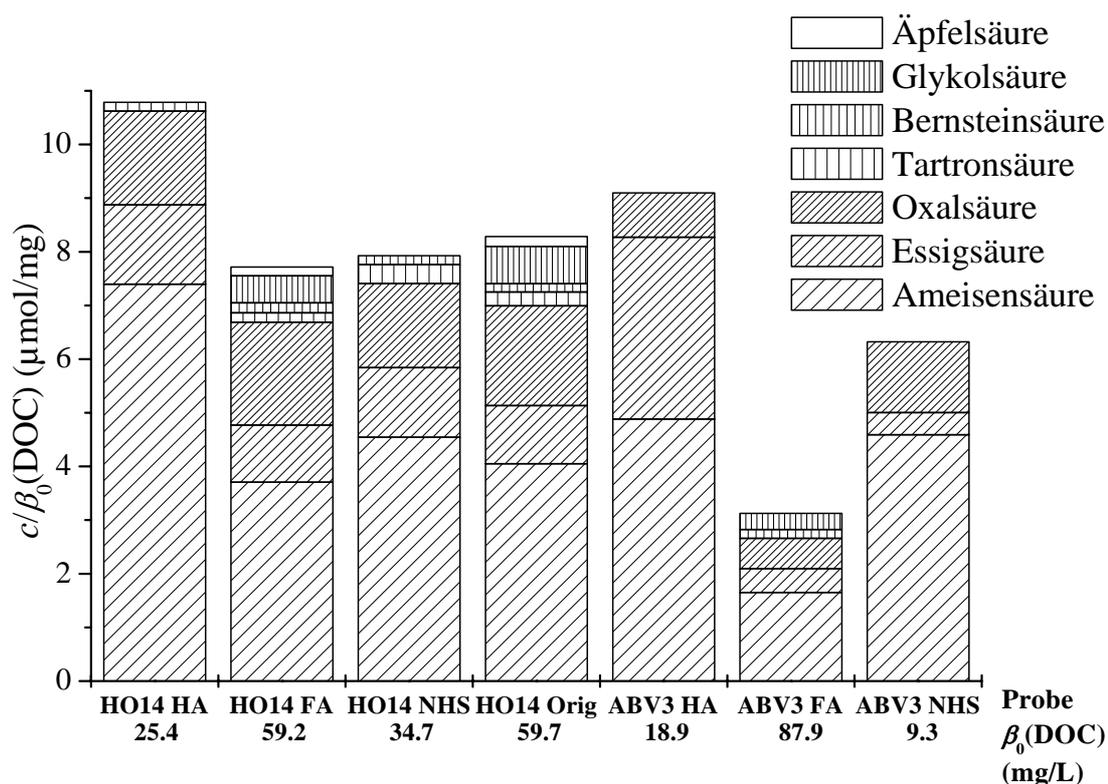


Abbildung 5.12: Freigesetzte Carbonsäuren pro DOC nach Reaktion von HS mit Natronlauge ($c_0(\text{NaOH}) = 0,25 \text{ mol/L}$, $T = 100 \text{ °C}$, $t = 48 \text{ h}$).

erklären, daß in dieser Arbeit Ameisensäure die mengenmäßig wichtigste Einzelsubstanz darstellte, die von Liao et al. jedoch nicht gemessen wurde. Hänninen und Niemelä [75] ordneten beim Abbau einer Torf-HA mit Natronlauge ($\beta_0(\text{DOC}) \approx 12$ g/L, $c_0(\text{NaOH}) = 2$ mol/L, 2 h, 185 °C) 6,3% des ursprünglichen Materials hydrophilen Carbonsäuren zu. In dieser Arbeit wurde ein höheres NaOH/DOC-Verhältnis eingestellt und die Reaktionen über längere Zeit durchgeführt, jedoch bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Die gefundenen Werte liegen somit in der selben Größenordnung wie die von Hänninen und Niemelä.

Was die Freisetzung niedermolekularer Carbonsäuren angeht, so zeigten sich Unterschiede in Abhängigkeit vom Probenursprung als auch von der Fraktion der Anreicherung. Bei der Interpretation müssen wie zuvor jedoch die unterschiedlichen Anfangs-DOC-Werte berücksichtigt werden. Aus den HA-Fractionen wurden mehr Carbonsäuren freigesetzt als aus den FA-Fractionen, wofür sich auch Hinweise in der Literatur finden [74]. Die Ursache dafür könnte neben strukturellen Unterschieden allerdings auch im höheren NaOH/DOC-Verhältnis bei der Reaktion begründet liegen. Im Fall von HO14 unterschieden sich die gefriergetrocknete Originalprobe und die FA-Fraktion nicht signifikant voneinander. Beim Vergleich der Herkunft zeigte sich, daß aus den Hohlohseehuminstoffen HO14 HA und FA mehr Carbonsäuren freigesetzt wurden als aus ABV3 HA und FA. Wie bei der Abnahme der UV/VIS-Absorption korrelierte dies mit den höheren Sauerstoff- und niedrigeren Kohlenhydratgehalten von HO14 gegenüber ABV3 (Tab. 5.5, S. 106).

In allen Proben war Ameisensäure die in den größten Mengen freigesetzte Carbonsäure, danach folgten Oxalsäure und Essigsäure mit Ausnahme der Probe ABV3 HA, bei der mehr Essig- als Oxalsäure freigesetzt wurde. Die anderen Säuren wurden in deutlich geringeren Konzentrationen gebildet, was zumindest teilweise mit ihrer geringeren Stabilität bei den gewählten Reaktionsbedingungen erklärt werden kann (vgl. den Versuch zur Wiederfindung, Abb. 5.7, S. 99). In früheren Arbeiten waren im Gegensatz zu diesen Ergebnissen Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glykol-, Milch- und Äpfelsäure die mengenmäßig wichtigsten aliphatischen Einzelsubstanzen [7, 8, 9, 72, 74, 75]. Dies rührt daher, daß in diesen Arbeiten die sehr polaren Abbauprodukte Ameisen-, Essig- und Tartronsäure nicht erfaßt wurden, welche hier einen erheblichen Anteil an der Gesamtheit der Carbonsäuren ausmachten.

Die Entstehung von Hydroxycarbonsäuren, wie beispielsweise Glykol-, Tartron- und Äpfelsäure, wurde von Hänninen und Niemelä [75] auf saccharidische Substrukturen in HS zurückgeführt. Die Säuren können sich bei der Benzil-Benzilsäure-Umlagerung aus α -Dicarbonylverbindungen bilden, die wiederum aus Kohlenhydraten entstehen [60, 67, 75]. Bezieht man die freigesetzten Konzentrationen an Tartronsäure auf die Gesamtkonzentrationen der Carbonsäuren (Abb. 5.13), so zeigt ein Vergleich mit den Kohlenhydratgehalten (Tab. 5.5, S. 106) keine Korrelation. So hat HO14 HA von den Hohlohsee-HS mit 3,3% einen deutlich höheren Anteil an Kohlenhydraten als HO14 FA und HO14 Orig (0,6 und 0,7%), aber es wird aus ihr im Ver-

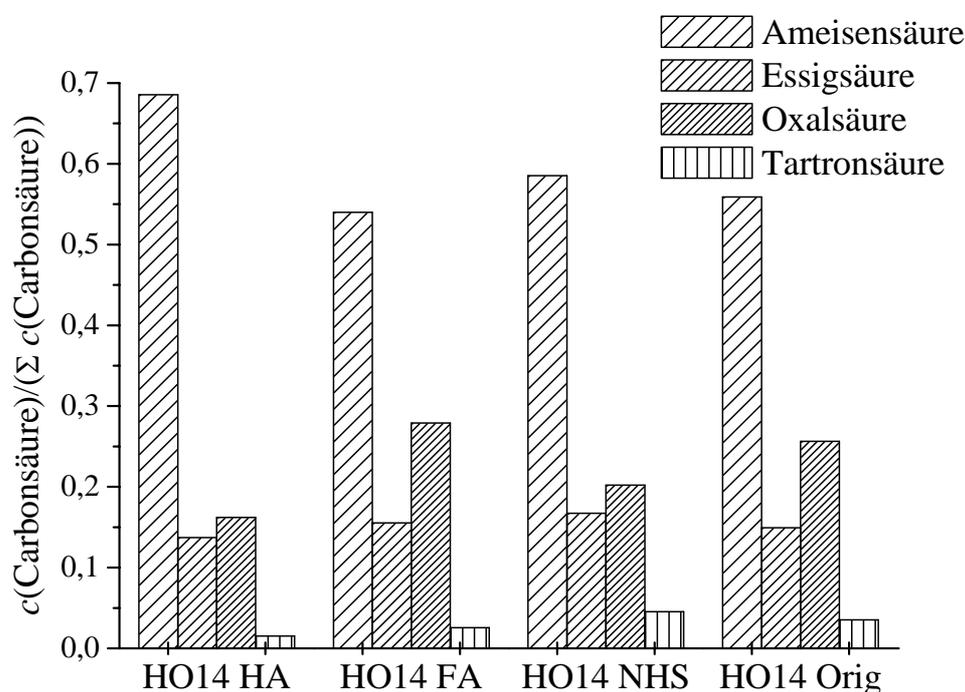


Abbildung 5.13: Anteile der einzelnen Carbonsäuren an der Gesamtkonzentration der beim alkalischen Abbau freigesetzten Carbonsäuren.

gleich nur etwa halb so viel Tartronsäure freigesetzt. Die Hypothese von Hänninen und Niemelä [75] von der Entstehung von Hydroxycarbonsäuren aus saccharidischen Substrukturen von HS konnte in dieser Arbeit also nicht bestätigt werden. Dabei ist allerdings einschränkend zu bemerken, daß es sich bei den angegebenen Gehalten nur um diejenigen Kohlenhydrate handelt, die mittels Säurehydrolyse aus den HS freigesetzt werden. Diese Kohlenhydrate müssen nicht unbedingt denen entsprechen, die beim alkalischen Abbau zu Carbonsäuren umgewandelt werden.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit wurde der Einfluß der Reaktionszeit und der Probenherkunft auf den Abbau von DOM mit Natronlauge bei verschiedenen Temperaturen mittels UV/VIS-Spektroskopie, Größenausschlußchromatographie und anhand der freigesetzten niedermolekularen aliphatischen Carbonsäuren untersucht. Als Proben dienten Originalwässer und isolierte HS-Fractionen eines Braunwassersees und eines Kläranlagenablaufs, die bezüglich verschiedener summarischer Parameter charakte-

ristische Unterschiede zeigten.

Generell wurde bei der Reaktion mit Natronlauge eine Bleichung, also eine Abnahme der UV/VIS-Absorption beobachtet, die auf den Abbau chromophorer Substrukturen wie Aromaten und Olefinen zurückzuführen war. Die Bleichung zeigte in Abhängigkeit von der Wellenlänge charakteristische Maxima und Minima, wobei die größte relative Abnahme im sichtbaren Spektralbereich gefunden wurde. Die zeitliche Veränderung der Absorption konnte bei bestimmten Wellenlängen gut durch eine exponentielle Abnahme beschrieben werden. Bemerkenswerterweise zeigte sich beim Hohlohseewasser HO18b im Wellenlängenbereich von 260–390 nm zu Beginn der Reaktion aber auch eine Zunahme der Absorption. Aus den besonders reaktiven Substrukturen wurden am Anfang also neue Chromophore gebildet oder die bestehenden hyperchrom modifiziert. Verantwortlich für die Zunahme der Absorption könnten Esterhydrolysen, Aldolkondensationen oder α -Etherspaltungen phenolischer Lignineinheiten mit gekoppelter Retro-Aldol-Reaktion sein. Die Bleichung wurde durch die Konzentration der Natronlauge ($c_0 = 0,01$ und $0,25$ mol/L) nicht beeinflusst, was ein Indiz für den Einfluß von Luftsauerstoff bei den Reaktionen war. Zukünftig könnten Untersuchungen zum alkalischen Abbau definierter Einzelsubstanzen weitere Aufschlüsse über Veränderungen der Struktur und der damit verbundenen spektroskopischen Eigenschaften von DOM geben.

In der Größenausschlußchromatographie konnte eine Verringerung der mittleren Größe der Fulvinsäure HO14 FA nach alkalischer Behandlung beobachtet werden. Die neu entstandenen Größenfraktionen bestanden zu einem erheblichen Anteil aus niedermolekularen aliphatischen Carbonsäuren. Diese konnten durch den kombinierten Einsatz der Ionenchromatographie und der Kapillarelektrophorese identifiziert und quantifiziert werden. Als wichtigste Abbauprodukte traten Ameisen-, Essig- und Oxalsäure neben Glykol-, Bernstein-, Tartron- und Äpfelsäure auf. Die eingesetzten analytischen Methoden einschließlich der entwickelten Probenvorbereitung erwiesen sich als zweckmäßig für die Bestimmung dieser polaren Analyten in der komplexen, huminstoffhaltigen Matrix.

Im Vergleich zur Hydrolyse von Carbonsäureestern hatte die Freisetzung der Carbonsäuren aus der Fulvinsäure HO14 FA einen qualitativ anderen Verlauf und war deutlich langsamer. Estergruppen sind demnach entgegen Thesen aus der Literatur wahrscheinlich zu einem geringeren Teil an der Entstehung von niedermolekularen aliphatischen Carbonsäuren beteiligt, und zwar vor allem am Anfang. Möglich wäre jedoch auch, daß sie sich innerhalb der komplexen dreidimensionalen Struktur der HS befinden und für Hydroxidionen nur schwer zugänglich sind.

Bezüglich des Ursprungs der untersuchten HS zeigte sich, daß beim alkalischen Abbau die Fraktionen des Kläranlagenablaufs ABV3 deutlich weniger gebleicht wurden, was mit deren geringerem Sauerstoffgehalt korrelierte. Zudem zeichneten sich die ABV3-HS durch höhere Gehalte an Kohlenhydraten und Proteinen aus, deren Abbau UV/VIS-spektroskopisch nicht in Erscheinung trat. Je nach Probenherkunft

und Fraktion machten niedermolekulare aliphatische Carbonsäuren nach 48-stündiger Reaktion zwischen 6 und 17% des ursprünglichen DOC aus. Aus den Hohlohsee-HS wurden mehr Carbonsäuren freigesetzt als aus den Abwasser-HS, was mit der stärkeren Bleichung und dem höheren Sauerstoffgehalt der Proben korrelierte. Die wichtigsten freigesetzten Substanzen waren in fast allen Proben Ameisen- und Oxal-säure. Gerade die sehr polaren Abbauprodukte sind in früheren Arbeiten nicht erfaßt worden. Dabei wurde in dieser Arbeit gezeigt, daß gerade sie einen maßgeblichen Anteil an den hydrophilen Reaktionsprodukten ausmachten. Die Menge an freigesetzter Tartronsäure korrelierte nicht mit den Kohlenhydratgehalten. Diese Struktureinheiten tragen entgegen Thesen aus der Literatur vermutlich nur in geringem Maße zur Freisetzung niedermolekularer aliphatischer Carbonsäuren bei.

Die große Vielfalt an möglichen Reaktionen und die Heterogenität der HS erschwerte eine genauere Identifizierung der Substrukturen, denen die freigesetzten Carbonsäuren entstammten. Der definierte Abbau von HS mittels Natronlauge und die Bestimmung der Carbonsäuren ist jedoch eine geeignete, operationell definierte Vorgehensweise zur Charakterisierung von HS in Abhängigkeit von ihrer Herkunft, ihrem Alter und ihrer Fraktion (HA, FA, NHS). Untersuchungen an weiteren HS könnten die diskutierten Ergebnisse bestätigen und fortführen.

Alles Gescheite mag schon siebenmal gedacht worden sein. Aber wenn es wieder gedacht wurde, in anderer Zeit und Lage, war es nicht mehr dasselbe.

Ernst Bloch

Kapitel 6

Photochemischer Abbau von gelöster organischer Materie durch simulierte solare UV-Strahlung

Bestrahlungsversuche mit simuliertem UV-Sonnenlicht sind der Gegenstand dieses Kapitels. Die dadurch induzierten strukturellen Veränderungen der DOM wurden mittels UV/VIS-, Fluoreszenz- und NMR-Spektroskopie sowie Größenausschlußchromatographie untersucht. Zudem wurden die Bildung niedermolekularer Carbon-säuren als Abbauprodukte und ihr Anteil am biologisch verwertbaren DOC quantifiziert. Die Variation der Einflußgrößen Bestrahlungszeit, pH-Wert, Nitrat-, Eisen- und Kupferkonzentration erlaubte Rückschlüsse auf die für den Abbau relevanten photochemischen Prozesse.

6.1 Aktinometrie

Die Photonenstromdichte im Solar-UV-Simulator wurde mittels Ferrioxalat-Aktinometrie ermittelt (vgl. 2.4.3, S. 21). Die Stoffmenge des bei der Bestrahlung gebildeten Eisen(II)ions in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit wurde photometrisch nach Komplexbildung mit 1,10-Phenanthrolin gemessen und ist in Abb. 6.1 dargestellt.

Mit Gl. 2.10, S. 21 ergab sich die Photonenstromdichte im Wellenlängenbereich von 290 bis 500 nm zu $P_P = 4,67 \cdot 10^{-4}$ Einstein/(m²·s), was in etwa dem Ergebnis der Spektralradiometrie entsprach ($4,81 \cdot 10^{-4}$ Einstein/(m²·s)). Der Wert war um einen Faktor von 1,51 größer als die von Schindelin für einen Wellenlängenbereich von 292 bis 400 nm angegebene Photonenstromdichte von $P_P = 3,10 \cdot 10^{-4}$ Einstein/(m²·s) [82, 148], da der von ihm verwendete Aktinometer Phenylglyoxylsäure im sichtbaren Spektralbereich nur eine geringe Absorption zeigt [82, 245]. Weiterhin ist zu beachten, daß es zu Intensitätsschwankungen zwischen verschiedenen Lampen des selben Typs und in Abhängigkeit von der Lebenszeit kommen kann. Da aus praktischen

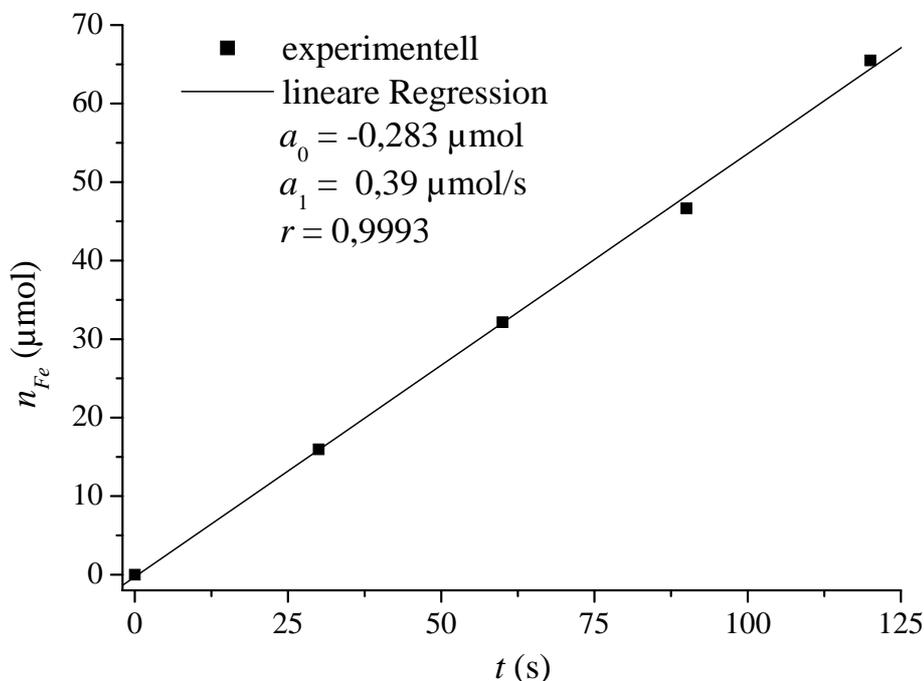


Abbildung 6.1: Stoffmenge an freigesetzten Eisen(II)ionen in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit im UV-Sonnen-Simulator bei der Ferrioxalat-Aktinometrie.

Gründen nicht bei jedem Bestrahlungsversuch eine Aktinometrie durchgeführt wurde, sind folglich nur die neun Proben des selben Versuchs untereinander vergleichbar.

Die gemessene Photonenstromdichte ist etwas größer als die der mittleren Sonneneinstrahlung in Mitteleuropa im Juni im Wellenlängenbereich von 292–500 nm, welche $3,79 \cdot 10^{-4}$ Einstein/($\text{m}^2 \cdot \text{s}$) beträgt (52° nördliche Breite, horizontale Einstrahlung auf Meereshöhe, 15. Tag des spezifizierten Monats, Mittelwert von 8.00–16.00 Uhr, Wolkeneinfluß berücksichtigt) [81]. Allerdings hat die simulierte Strahlung einen deutlich höheren Anteil an der reaktiveren UV-A- und vor allem UV-B-Strahlung. Die photochemischen Prozesse im UV-Sonnen-Simulator laufen deshalb beschleunigt ab, was die Versuchszeit verkürzt. Die Bestrahlungen mit simuliertem UV-Sonnenlicht sind auf der anderen Seite aber auch nicht realitätsfern, da die Photonenstromdichten unter anderen als den genannten Bedingungen (Äquator, wolkenloser Himmel, 12.00 Uhr) bis zu achtfach größer sein können [81].

6.2 Einfluß von Bestrahlungszeit und pH-Wert

6.2.1 Gelöster organischer Kohlenstoff

Bei den Bestrahlungsversuchen wurde nur mit dem huminstoffreichen Wasser des Hohlohsees gearbeitet (Eigenschaften HO18b siehe Tab. 5.1, S. 90). Zunächst wurde der Einfluß der Bestrahlungszeit bei eingestellten pH-Werten von 4,0 und 8,0 untersucht. Die Proben waren nicht gepuffert, und es ergaben sich bei den sauren Proben $\text{pH}_{t=0} = 4,2$ und $\text{pH}_{t=24\text{h}} = 4,8$, bei den alkalischen $\text{pH}_{t=0} = 6,9$ und $\text{pH}_{t=24\text{h}} = 7,2$. Die Abweichung der alkalischen Dunkelprobe vom eingestellten pH-Wert von 8,0 beruht vermutlich auf der Lösung von Kohlenstoffdioxid aus der Umgebungsluft. Mit zunehmender Bestrahlungszeit war bei beiden Versuchsreihen eine leichte Zunahme des pH-Wertes meßbar.

Bei der Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes auf den DOC-Abbau ist zu beachten, daß alkalische Proben eine höhere UV/VIS-Absorption aufweisen und deshalb bei der Bestrahlung mehr Lichtenergie aufnehmen. Die DOC-Werte in der Abb. 6.2 sind deshalb gegen die absorbierten Energien E_{abs} aufgetragen. Sie ergaben

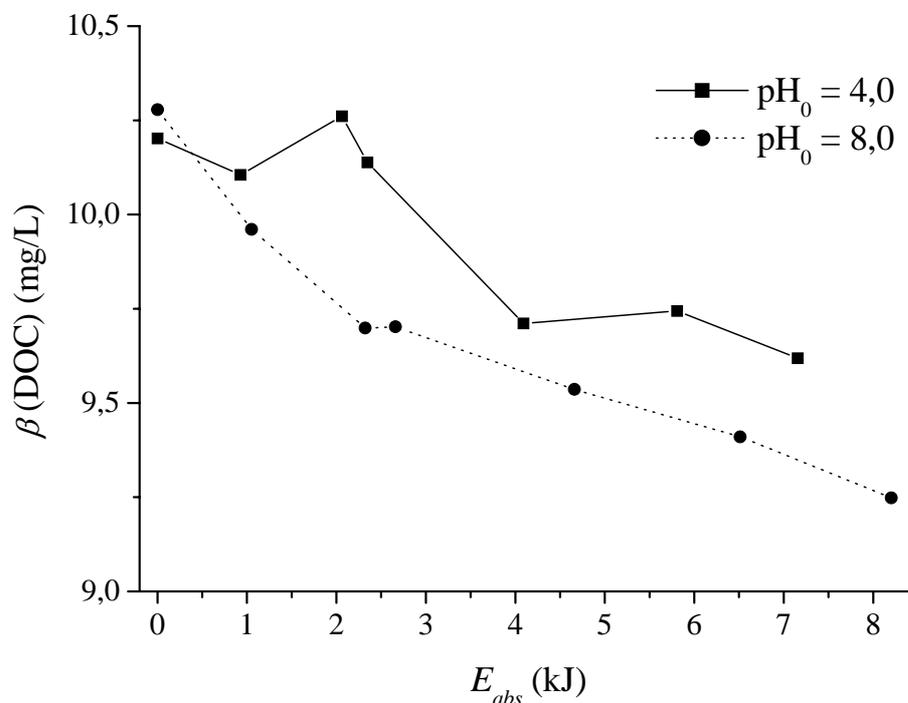


Abbildung 6.2: DOC-Abbau von HO18b im UV-Sonnensimulator in Abhängigkeit von der absorbierten Lichtenergie bei verschiedenen pH-Werten.

Tabelle 6.1: Absorbierte Energien bei verschiedenen Bestrahlungszeiten und pH-Werten von HO18b.

t (h)	E_{abs} (kJ)	
	pH ₀ = 4,0	pH ₀ = 8,0
0	0	0
2,95	0,928	1,05
6,57	2,06	2,32
7,55	2,35	2,66
13,5	4,09	4,66
18,9	5,81	6,52
24,0	7,16	8,20

sich aus den über den jeweiligen Bestrahlungszeitraum gemittelten Absorptionen \bar{A}_λ , der spektralen Strahlungsflußdichte $W_{P,\lambda}$ des UV-Sonnensimulators, der Probenoberfläche O und der Bestrahlungszeit t und sind in Tab. 6.1 aufgeführt.

$$E_{abs} = O \cdot t \cdot \int W_{P,\lambda} (1 - 10^{-\bar{A}_\lambda}) d\lambda \quad (6.1)$$

Bei der Bestrahlung wurde die DOM umso stärker mineralisiert, je länger die Bestrahlung dauerte. Die DOC-Abnahme war bei der Probe mit einem eingestellten pH-Wert von 8,0 etwas größer als bei einem von 4,0.

Die Abb. 6.3 zeigt zusätzlich die Mineralisierungsgeschwindigkeit, das ist die auf die Bestrahlungszeit bezogene Abnahme des DOC, in Abhängigkeit von der absorbierten Energiedichte. Die Mineralisierungsgeschwindigkeit war bei pH₀ = 8,0 stets größer als bei pH₀ = 4,0. Im Sauren war keine Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der absorbierten Energiedichte feststellbar, im Alkalischen nahm sie mit der absorbierten Energiedichte ab. Je länger die Bestrahlung dauerte, desto schwieriger wurde eine weitergehende Mineralisierung. Dies deutet darauf hin, daß die DOM einen Anteil enthält, der nicht solarphotochemisch abgebaut werden kann, wovon bereits in der Literatur berichtet wurde [159, 246]. Die Daten bei pH₀ = 8,0 lassen sich mit einer Exponentialfunktion beschreiben ($r = 0,995$).

$$\frac{[\beta_0(\text{DOC}) - \beta(\text{DOC})]/t}{\mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{h})} = 34,3 + 105 \exp[-E_{abs}/(O \cdot 2830 \text{ kJ}/\text{m}^2)] \quad (6.2)$$

Bertilsson und Tranvik [131] hatten bei der Bestrahlung von Oberflächenwässern unterschiedlicher Seen mit simuliertem Sonnenlicht CO₂-Bildungsgeschwindigkeiten zwischen 0,028 und 0,276 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^2/(\text{L}\cdot\text{h}\cdot\text{kJ})$ bei absorbierten Energiedichten zwischen

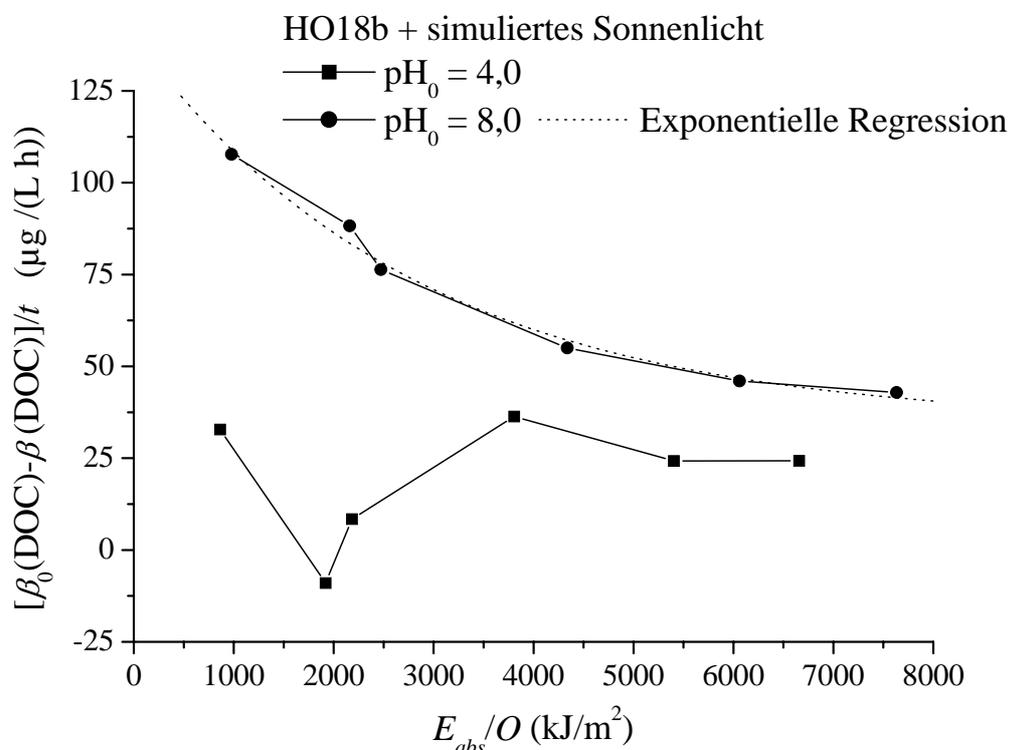


Abbildung 6.3: Mineralisierungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der absorbierten Energiedichte ($\beta_0(\text{DOC}) = 10,2$ (pH₀ = 4,0) und $10,3$ mg/L (pH₀ = 8,0)).

26 und 688 kJ/m^2 gefunden. Die in dieser Arbeit ermittelten Geschwindigkeiten lagen nach einer Bestrahlungszeit von $2,95 \text{ h}$ und absorbierten Energiedichten von 863 kJ/m^2 (pH₀ = 4,0) und 980 kJ/m^2 (pH₀ = 8,0) bei $0,038$ und $0,110 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{m}^2/(\text{L}\cdot\text{h}\cdot\text{kJ})$ und somit im selben Größenbereich.

6.2.2 UV/VIS-Spektroskopie

Die Abb. 6.4, oben, zeigt das UV/VIS-Spektrum des Hohlohseewassers HO18b. Mit dem exponentiellen Anstieg der Absorption zu kürzeren Wellenlängen hin und der Schulter zwischen $\lambda = 250$ und 270 nm ist es typisch für HS. Die Bestrahlung mit simuliertem, solarem UV-Licht führte zu einer Bleichung. Die UV/VIS-Absorption nahm mit zunehmender Dauer der Bestrahlung kontinuierlich ab. Dies galt auch für den $SUVA_{254 \text{ nm}}$ und den $SUVA_{436 \text{ nm}}$, was auf einen bevorzugten Abbau aromatischer und olefinischer Substrukturen hindeutete. Die Vergrößerung des Verhältnisses $a_{250 \text{ nm}}/a_{365 \text{ nm}}$ von $3,93$ auf $4,53$ nach 24-stündiger Bestrahlung bei pH₀ = 4,0 war zudem ein Indiz für eine Abnahme der mittleren Molmasse [38, 45, 46, 47]. Dieses Ergebnis bestätigte sich mit der Größenausschlußchromatographie (6.2.5, S. 128).

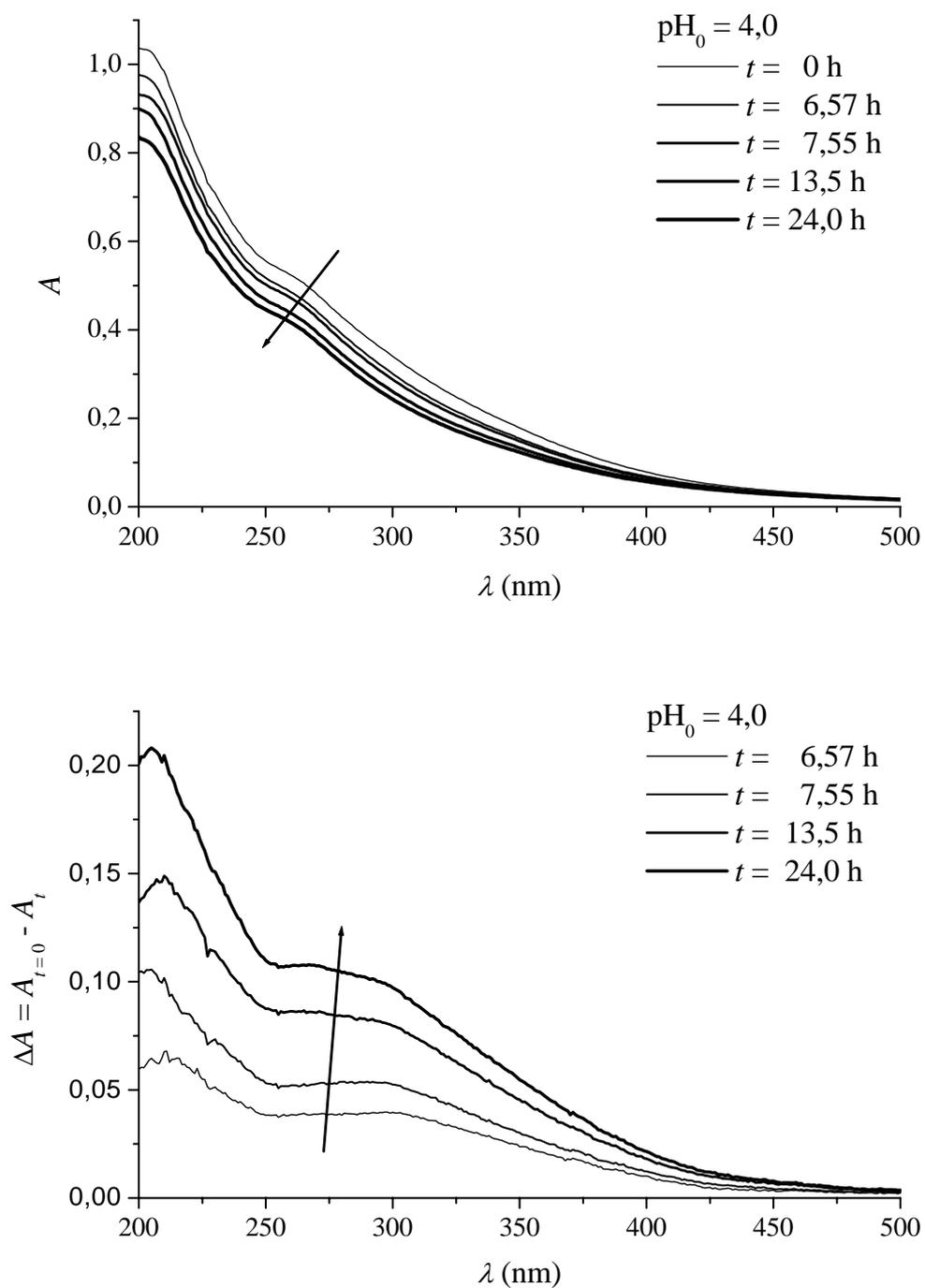


Abbildung 6.4: UV/VIS-Spektren und Differenzspektren von HO18b ($\beta_0(\text{DOC}) = 10,2$ mg/L) bei verschiedenen Bestrahlungszeiten im UV-Sonnensimulator.

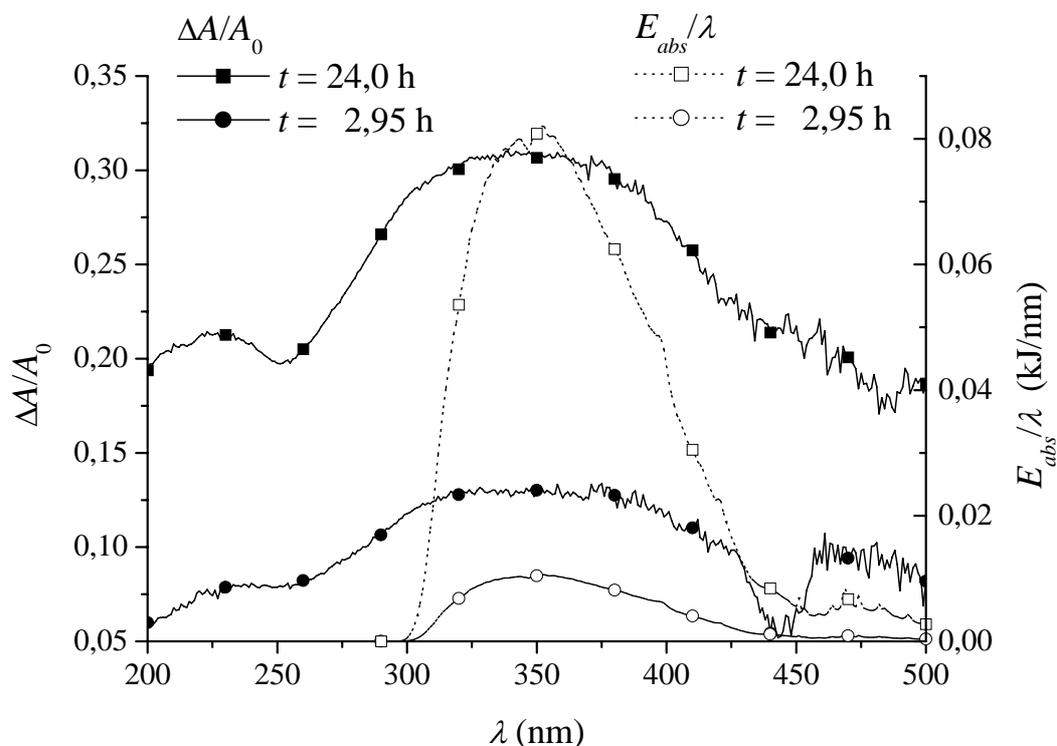


Abbildung 6.5: Normierte Differenzspektren von HO18b ($\beta_0(\text{DOC}) = 10,2 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 4,0$) und Spektren der absorbierten Lichtenergie bei zwei verschiedenen Bestrahlungszeiten.

Eine Anpassung der Gl. 2.3, S. 8, an die UV/VIS-Spektren von HO18b ergab, daß die Werte für S nach 24-stündiger Bestrahlung abnahmen, bei $\text{pH}_0 = 4,0$ von $0,0146 \text{ nm}^{-1}$ auf $0,0143 \text{ nm}^{-1}$ und bei $\text{pH}_0 = 8,0$ von $0,0138 \text{ nm}^{-1}$ auf $0,0128 \text{ nm}^{-1}$. Dies steht qualitativ im Einklang mit den Ergebnissen von Morris und Hargreaves [43] sowie Gao und Zepp [44].

Die Differenzspektren zeigten, daß der Bleicheffekt nicht gleichmäßig über den ganzen Wellenlängenbereich verteilt war, sondern ein Maximum bei 210 nm aufwies (Abb. 6.4, unten). Zu größeren Wellenlängen hin nahm der Bleicheffekt ab, wobei sich zwischen 250 und 300 nm ein Plateau zeigte, welches mit zunehmender Bestrahlungszeit immer schmaler wurde. Dies bedeutet, daß die Chromophore bei der Bestrahlung selektiv verändert oder abgebaut wurden.

Die größte relative Verringerung der UV/VIS-Absorption fand sich bei einer Wellenlänge von etwa 345 nm, wie an den auf die Anfangsabsorption A_0 normierten Differenzspektren erkennbar ist (Abb. 6.5). Ein weiteres Maximum fand sich bei 225 nm und ein Minimum bei 250 nm. Zusätzlich sind in der Abbildung die absorbierten

Tabelle 6.2: Regressionsdaten der Photobleichung von HO18b.

pH ₀	λ (nm)	a ₀	a ₁ (kJ ⁻¹)	r
4,0	200–500	0,018	0,0061	0,901
8,0	200–500	0,0061	0,0057	0,972
4,0	280–500	0,013	0,0034	0,903
8,0	280–500	0,0038	0,0034	0,968

Lichtenergien in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt die gemäß

$$E_{abs}/\lambda = O \cdot t \cdot W_{P,\lambda} (1 - 10^{-\bar{A}_\lambda}) \quad (6.3)$$

berechnet wurden (vgl. Gl. 6.1, S. 116). Das Spektrum von E_{abs}/λ zeigt ein Maximum bei $\lambda = 350$ nm, welches daher rührt, daß einerseits die spektrale Strahlungsflußdichte $W_{P,\lambda}$ des UV-Sonnensimulators mit zunehmender Wellenlänge bis etwa 400 nm zunimmt (vgl. Abb. 2.3, S. 20), aber andererseits die Absorption A_λ der DOM abnimmt. Zum Vergleich: Marine DOM absorbiert den größten Betrag der Energie des natürlichen Sonnenlichts im Wellenlängenbereich von 330–340 nm [102]. Es fand sich in dieser Arbeit also eine klare Übereinstimmung zwischen der Wellenlänge des simulierten Sonnenlichts, bei der die DOM die meiste Energie absorbierte und der Wellenlänge, bei der die größte relative Abnahme der Absorption beobachtet wurde. Allerdings zeigten sich auch bei $\lambda < 290$ nm deutliche Abnahmen von $\Delta A/A_0$, obwohl in diesem Wellenlängenbereich keine Strahlung von der DOM absorbiert wurde. Dies deutet auf indirekte Mechanismen der Bleichung über reaktive Intermediate hin [42].

Zum Vergleich der Photobleichung PB bei unterschiedlichen pH-Werten wurde die gemittelte Abnahme der UV/VIS-Absorption über einen bestimmten Wellenlängenbereich berechnet [247].

$$PB = \frac{\int (A_{\lambda,t=0} - A_{\lambda,t}) d\lambda}{\int d\lambda} \quad (6.4)$$

Die Abb. 6.6 zeigt die Photobleichung für zwei verschiedene Wellenlängenbereiche und pH-Werte in Abhängigkeit von der absorbierten Lichtenergie, die Tab. 6.2 die zugehörigen Daten der linearen Regression. Die Geraden gleicher Wellenlängenbereiche und unterschiedlicher pH-Werte verlaufen jeweils parallel. Sie haben dementsprechend ähnliche Geradensteigungen a_1 bei verschiedenen Ordinatenabschnitten a_0 , die alle größer als Null sind. Dies bedeutet, daß auch im Fall unbestrahlter Proben

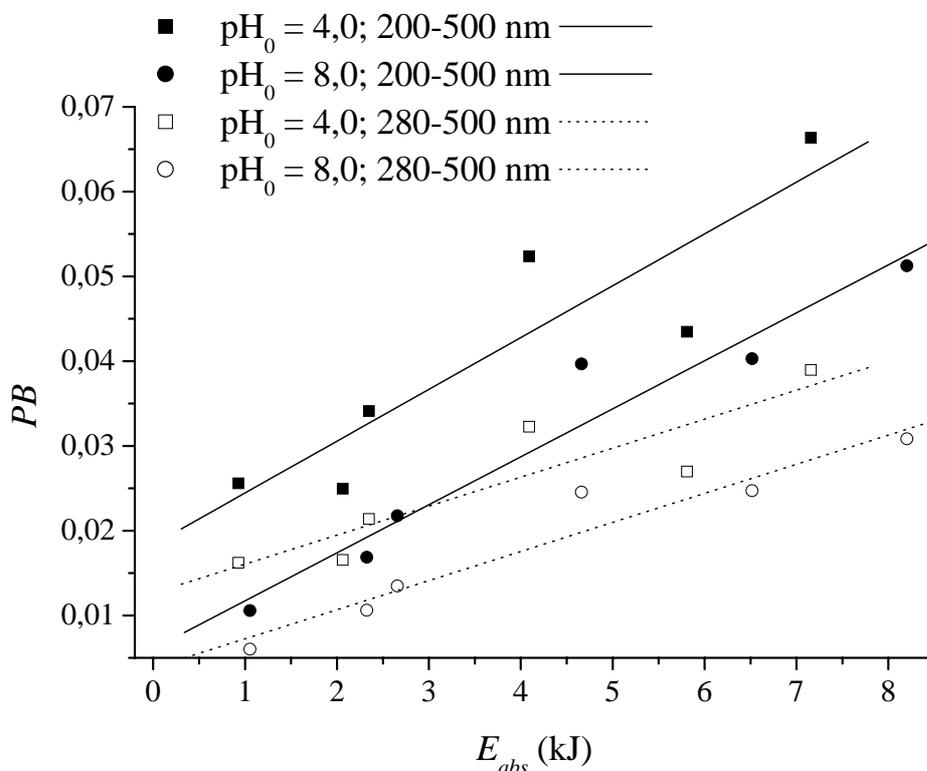


Abbildung 6.6: Photobleichung (PB) von HO18b für zwei verschiedene Wellenlängenbereiche und pH-Werte in Abhängigkeit von der absorbierten Lichtenergie mit Regressionsgeraden ($\beta_0(\text{DOC}) = 10,2$ ($\text{pH}_0 = 4,0$) und $10,3$ ($\text{pH}_0 = 8,0$)).

eine Photobleichung zu erwarten gewesen wäre. Wahrscheinlich folgen die Kurven bei $E_{abs} < 1$ kJ aber nicht mehr dem gefundenen Verlauf, sondern es ergibt sich ein steilerer Anstieg. Die Regressionsgeraden bei jeweils gleichen pH-Werten zeigen weiterhin, daß die Photobleichung im Bereich des Emissionsspektrums solarer Strahlung kleiner ist als im gesamten Bereich von 200–500 nm. Die absolute Abnahme der UV/VIS-Absorption der sauren Proben war stets größer als die der alkalischen. Da $A_{\lambda,0}$ in der alkalischen Probe größer war als in der sauren, war die relative Abnahme in der sauren Probe noch größer als die absolute.

In einem weiteren Versuch wurde Hohlohseewasser bei sechs verschiedenen pH-Werten für 24 h bestrahlt. Die relative DOC-Abnahme war dabei im Rahmen der Fehlergrenzen für alle Proben gleich und lag bei etwa 12%. Die Abb. 6.7, oben, zeigt die auf die absorbierte Lichtenergie normierten Differenzspektren. Es ergab sich keine lineare Abhängigkeit vom pH-Wert. Alle Proben hatten zunächst einmal gemeinsam, daß $\Delta A/E_{abs}$ bis 430 nm positiv war. Unabhängig vom pH-Wert kommt es bei der Bestrahlung also stets zu einer Bleichung. Bei den Proben mit $\text{pH} > 5$ fand sich in den Spektren ein Minimum zwischen 250 und 260 nm, und ein Maximum

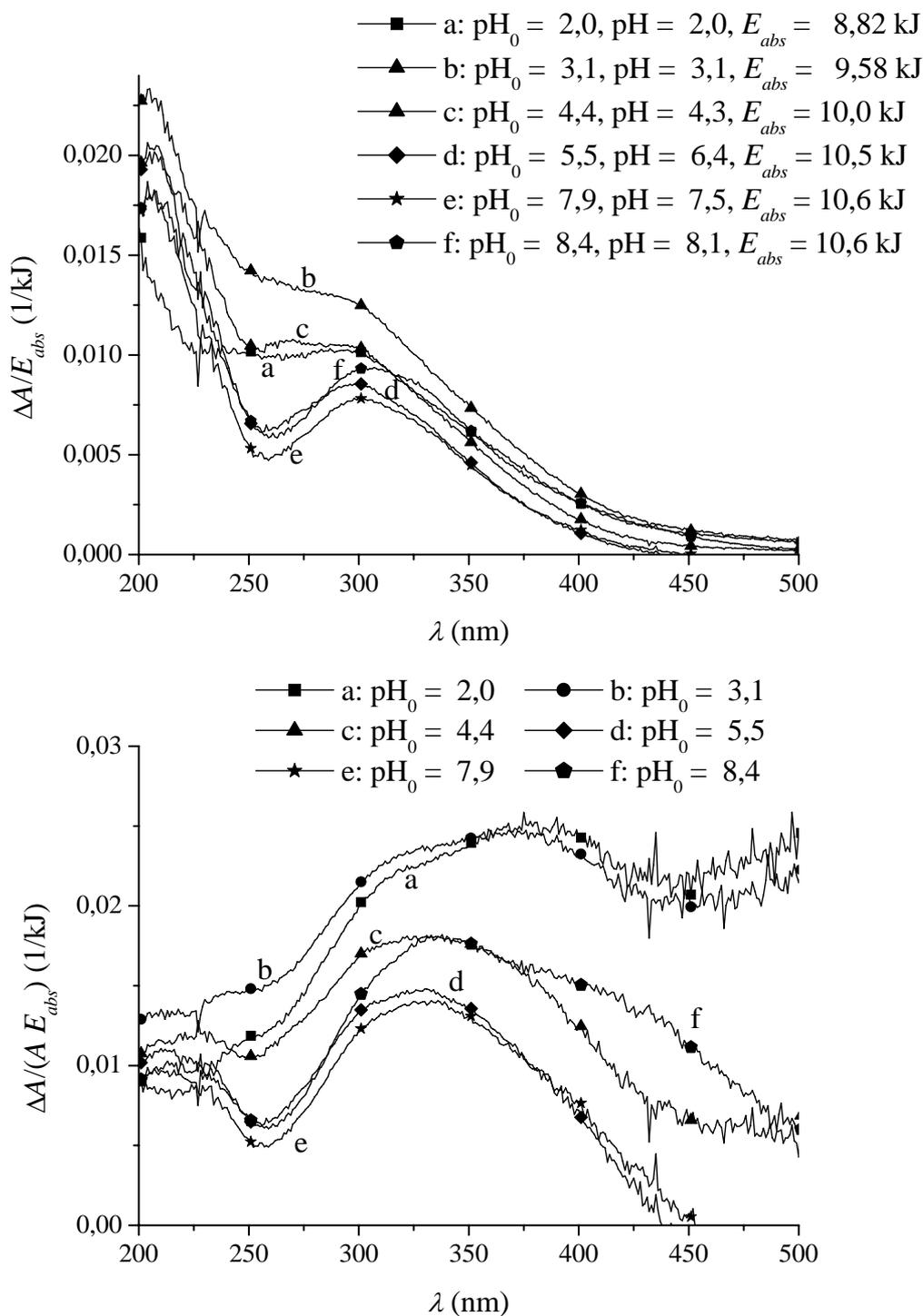


Abbildung 6.7: Normierte Differenzspektren von HO18b ($\beta_0(\text{DOC}) = 18,7$ mg/L) nach 24-stündiger Bestrahlung bei unterschiedlichen pH-Werten.

zwischen 295 und 305 nm. Dies steht im Einklang mit Ergebnissen von Grzybowski, der bei der Bestrahlung eines Flußwassers mit natürlichem Sonnenlicht von Maxima zwischen 296 und 304 nm berichtete [248]. Bei den übrigen Spektren lag in diesem Wellenlängenbereich indes ein Plateau vor. Allen Spektren mit Ausnahme der Probe mit dem geringsten pH-Wert war zudem ein Maximum bei etwa 210 nm gemein. In der Region mit den größten Unterschieden (250–300 nm) nahm die normierte Differenzabsorption mit steigendem pH-Wert von Kurve a nach b zunächst zu, um dann über Kurve c, d und e wieder abzunehmen. Bei Kurve f deutete sich wieder ein leichter Anstieg an. Diese Abfolge mit steigendem pH-Wert konnte in einem Kontrollversuch bestätigt werden. Die Abfolge der Kurven bleibt auch die selbe, wenn $\Delta A/E_{abs}$ auf die ursprüngliche Absorption A_0 bezogen wird (Abb. 6.7, unten). Hier ist erkennbar, daß sich das relative Maximum der Bleichung für die Proben mit $\text{pH} > 4$ zwischen 320 und 340 nm befand, also im UV-A-Bereich, und das Minimum zwischen 250 und 260 nm. Für $\lambda > 400$ nm zeigten alle Spektren wegen der geringen Absorption stärkeres Rauschen.

Die Abhängigkeit der Bleichung vom pH-Wert hat durchaus Relevanz in aquatischen Systemen. Die anthropogen verursachte Emission von Stick- und Schwefeloxiden hat zur Versauerung von Böden und Gewässern geführt, die die solarinduzierte Bleichung von DOM verstärken und damit die Intensität solarer Strahlung im Wasserkörper erhöhen könnte. Die DOM des Hohlohsees wäre davon allerdings weniger betroffen, da das Gewässer natürlicherweise bereits saure pH-Werte im Bereich von 4 bis 5 aufweist.

6.2.3 Fluoreszenzspektroskopie

Neben der UV/VIS-Absorption wurde auch die Veränderung der Fluoreszenz infolge Bestrahlung untersucht (Abb. 6.8). Das aus einer einzelnen Bande bestehende Emissionsspektrum bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 340$ nm ist typisch für HS-reiche DOM. Bei dem scharfen Peak bei 386 nm handelt es sich um die Raman-Bande des Wassers. Qualitative Veränderungen der Spektren waren im Verlauf der Bestrahlung nicht feststellbar. Allerdings nahm die Intensität der Emission $I_{F,korr}$ mit zunehmender Bestrahlungsdauer für $\text{pH}_0 = 8,0$ kontinuierlich ab. Dies galt auch für die auf den DOC bezogene Fluoreszenzintensität. Die Abb. 6.9 zeigt die über die Emissionsspektren von $\lambda = 350\text{--}650$ nm integrierten und auf den DOC bezogenen Intensitäten. In der Versuchsreihe mit $\text{pH}_0 = 4,0$ konnte im Rahmen der Fehlergrenzen keine Veränderung der Fluoreszenzintensität festgestellt werden. Bei $\text{pH}_0 = 8,0$ dagegen fand sich eine Abnahme der Fluoreszenzintensität, die gut mit einer Exponentialfunktion beschrieben werden konnte ($r = 0,980$).

$$\frac{\sum I_{F,korr} \lambda / \beta(\text{DOC})}{\text{Impulse nm L/mg}} = 128000 + 22600 \exp[-E_{abs}/(3,9 \text{ kJ})] \quad (6.5)$$

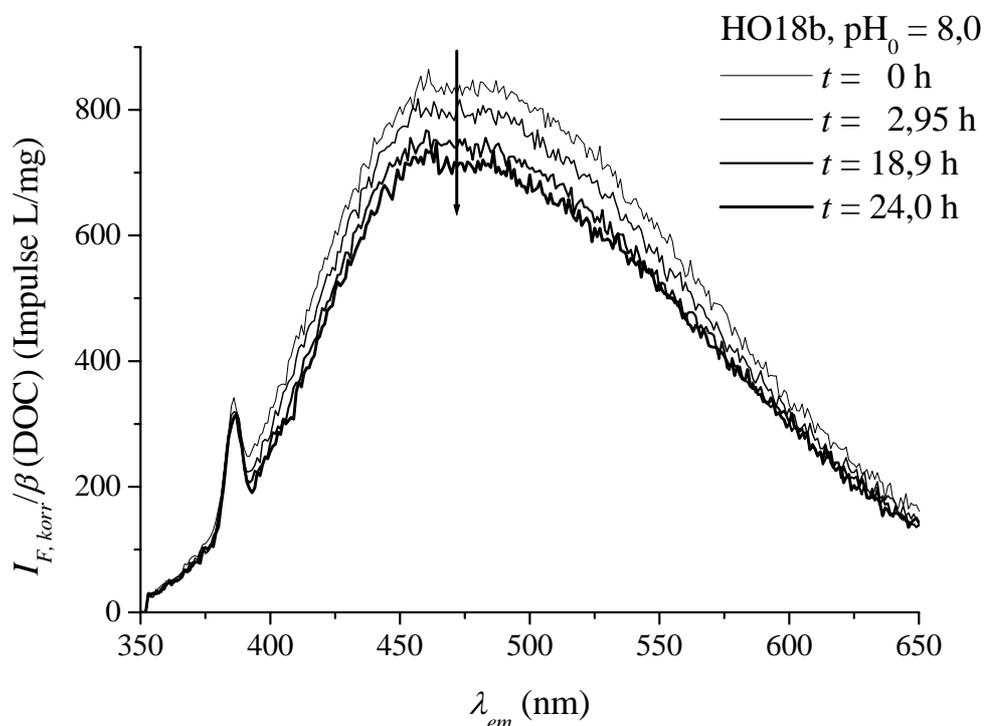


Abbildung 6.8: Normierte Fluoreszenzemissionsspektren von HO18b bei verschiedenen Bestrahlungszeiten ($\beta_0(\text{DOC}) = 10,3 \text{ mg/L}$, $\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$).

Die Abnahme steht im Einklang mit zahlreichen Arbeiten anderer Autorinnen und Autoren [92, 152, 155, 156, 157]. Die relative Abnahme der Fluoreszenzintensität war jedoch im Unterschied zu Literaturbefunden [92, 155] genauso groß wie die der UV-Absorption, also des $SUVA_{340 \text{ nm}}$ (Abb. 6.10).

Die Abnahme der Fluoreszenz deutet auf eine Abnahme des relativen Gehalts an aromatischen Substrukturen hin. Im Unterschied zu den Ergebnissen der UV/VIS-Spektroskopie wurde jedoch bei $\text{pH}_0 = 8,0$ eine stärkere Abnahme gefunden als bei $\text{pH}_0 = 4,0$. Dabei ist zu beachten, daß mit der Fluoreszenzspektroskopie nur ein Teil der absorbierenden Chromophore erfaßt wird und daß andere strukturelle Veränderungen der DOM ebenfalls zu einer Abnahme der Fluoreszenz führen können, beispielsweise eine Zunahme elektronenziehender Substituenten wie $-\text{CO}_2\text{H}$ oder eine Abnahme elektronendrückender Substituenten wie $-\text{OH}$ und $-\text{NH}_2$ an den Aromaten [34, 49]. Wenn die Umgebung der Fluorophore polarer oder weniger starr wird, kann sich ebenfalls die Fluoreszenzintensität verringern [165, 249]. Zudem wurde bei der Oxidation von DOM auch schon eine Zunahme der Fluoreszenz beobachtet, obwohl die UV/VIS-Absorption und damit der Gehalt an olefinischen und aromatischen Strukturen abnahm [250]. Das Zusammenspiel dieser unterschiedlichen

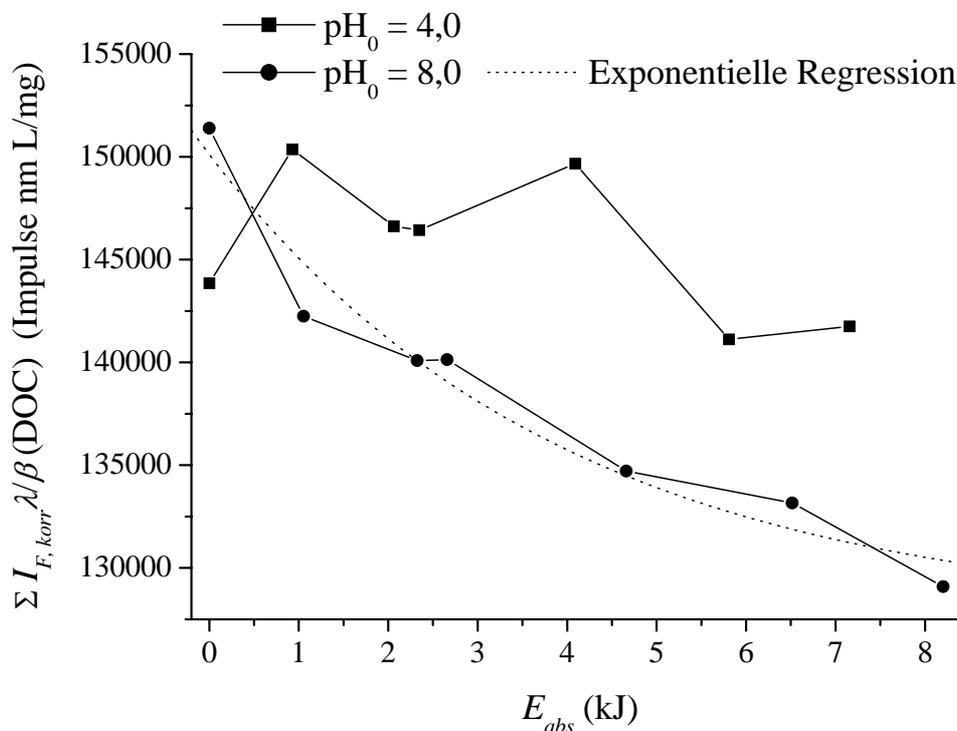


Abbildung 6.9: Integrierte Fluoreszenzemissionen von HO18b in Abhängigkeit von der absorbierten Energie bei verschiedenen pH-Werten ($\beta_0(\text{DOC}) = 10,2$ ($pH_0 = 4,0$) und $10,3$ mg/L ($pH_0 = 8,0$), $\lambda_{ex} = 340$ nm).

Faktoren kann eine mögliche Erklärung für die differierenden Ergebnisse bei den unterschiedlichen pH-Werten sein.

6.2.4 NMR-Spektroskopie

Detailliertere Aussagen über die auf molekularer Ebene induzierten Veränderungen kann die ^{13}C Festkörper NMR-Spektroskopie liefern. Das zu diesem Zweck benötigte größere Volumen (5,8 L) an Hohlohseewasser wurde in einer Phytozelle für 47,2 h simulierter solarer Strahlung ausgesetzt. Die Photonenstromdichte an photosynthetisch aktiver Strahlung wurde vom Hersteller der Zelle mit $P_P = 1,150 \cdot 10^{-3}$ Einstein/($\text{m}^2 \cdot \text{s}$) angegeben und ist somit um einen Faktor von 0,75 kleiner als die mittlere Photonenstromdichte im Bereich von 292–800 nm im Juni in Mitteleuropa (vgl. Tab. 2.3, S. 19).

Unter diesen Bestrahlungsbedingungen nahm der DOC von 18,7 auf 16,9 mg/L ab, also um 9,6%. Die Proben wurden anschließend gefriergetrocknet und mittels ^{13}C MAS-NMR-Spektroskopie vermessen. Die Abb. 6.11 zeigt die im chemischen Ver-

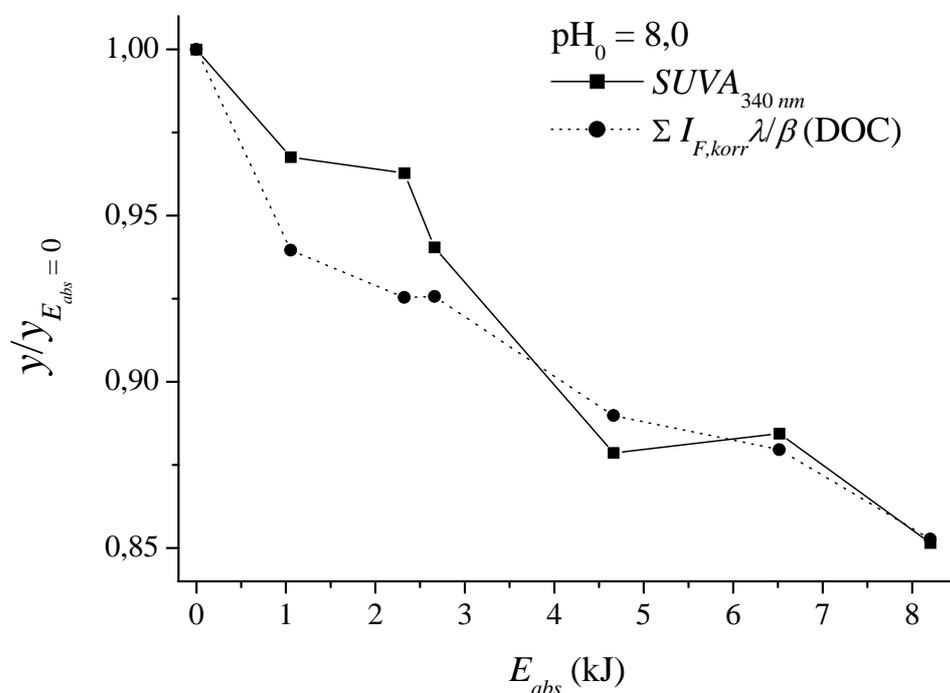


Abbildung 6.10: Änderung des $SUVA_{340\text{ nm}}$ und der normierten Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der absorbierten Energie.

schiebungsbereich von 0–220 ppm auf eine Gesamtintensität der Fläche von 100% normierten Spektren vor und nach Bestrahlung. Die Tabelle 6.3 zeigt zudem die prozentualen Anteile der verschiedenen charakteristischen chemischen Verschiebungsbereiche.

Erkennbar ist eine leichte Zunahme des relativen Anteils an aliphatischen Gruppen (0–50 ppm) bei einer Abnahme von O-Alkyl- (60–100 ppm), Carboxyl- und Carbonyl-Gruppen (160–190 ppm). Die aromatischen Anteile blieben hingegen gleich. Bei der Interpretation ist allerdings zu bedenken, daß die gefundenen Unterschiede im Bereich der relativen Meßgenauigkeit von etwa 5% lagen. Um deutlichere Veränderungen zwischen unbestrahlter und bestrahlter Probe zu erkennen, wäre eine längere Bestrahlungszeit und eine dadurch verursachte größere Mineralisierung notwendig gewesen, was im Hinblick auf die begrenzte Lebensdauer der Lampen jedoch wenig praktikabel ist. Außerdem kam es bei der Bestrahlung von HO18b in der Phytokammer zu einer Wasserverdunstung, die nachträglich ausgeglichen wurde, sowie zu einem Eintrag von Partikeln. Diese Einflußgrößen könnten das Ergebnis verfälscht haben.

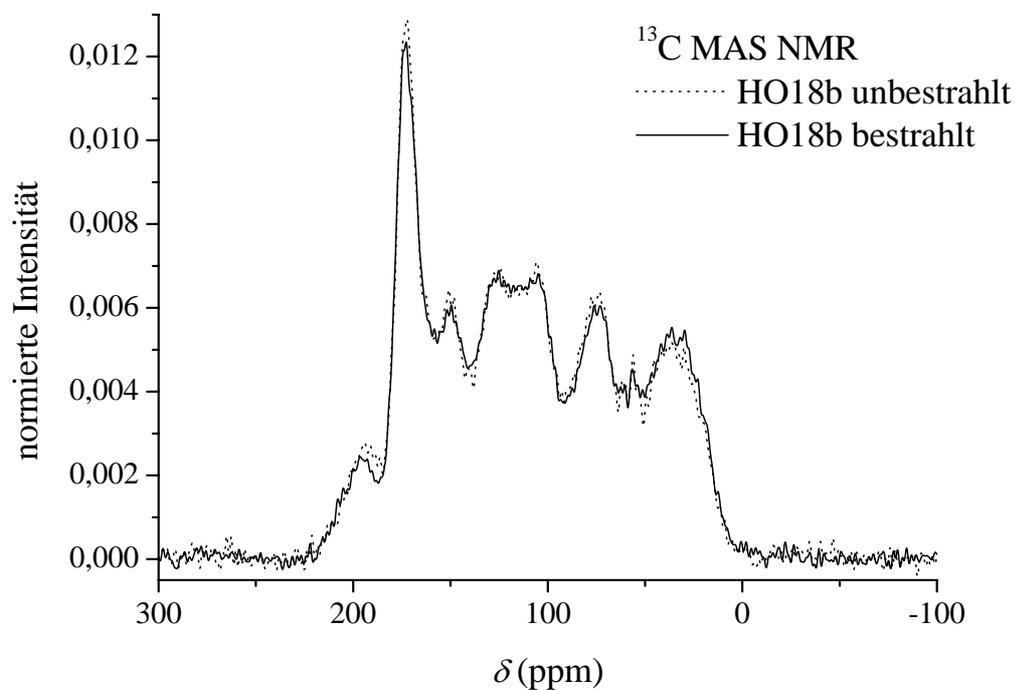


Abbildung 6.11: ^{13}C MAS-NMR-Spektren von gefriergetrockneten Hohlohseeproben vor und nach Bestrahlung in der Phytozelle ($\beta_0(\text{DOC}) = 18,7 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 4,4$).

Tabelle 6.3: Integrale der ^{13}C MAS-NMR-Spektren von HO18b vor und nach Bestrahlung.

Strukturelemente	δ (ppm)	unbestrahlt (%)	bestrahlt (%)
Aliphaten	0–50	15,8	17,0
Überlappungs-Region	50–60	4,0	4,1
O-Alkyl-Kohlenstoff	60–100	19,5	19,0
un-/C-substituierte Aromaten und Olefine	100–140	24,9	24,9
O-/N-substituierte Aromaten und Olefine	140–160	10,9	10,8
Carboxylgruppen	160–190	20,6	20,0
Carbonylgruppen	190–220	4,4	4,2

6.2.5 Größenausschlußchromatographie

Neben den spektroskopischen Eigenschaften wurde wie bei den Versuchen zum alkalischen Abbau auch die Größenverteilung untersucht. Die Abb. 6.12 zeigt die Größenausschlußchromatogramme des Hohlohseewassers bei verschiedenen Bestrahlungszeiten. Der Hauptanteil der Stoffe eluierte mit Verteilungskoeffizienten K_d von 0 bis 1, was ein Indiz dafür war, daß die Trennung hauptsächlich auf dem Größenausschlußprinzip basierte und Ionenausschluß und hydrophobe Wechselwirkungen nur eine untergeordnete Rolle spielten.

Die unbestrahlte Probe zeigte nur ein einzelnes Signal mit ausgeprägtem Tail-ing. Der Peak hatte bei der DOC-Detektion (Abb. 6.12, oben) ein Maximum bei einer Retentionszeit von $t_r = 29,3$ min und war deutlich breiter als der bei der UV_{254 nm}-Detektion, wo $t_r = 27,8$ min war (Abb. 6.12, unten), was im Einklang mit Literaturbefunden steht [251, 252]. Als Konsequenz daraus folgt, daß die Moleküle des Hohlohseewassers mit einem nominell größerem hydrodynamischem Radius auch über eine höhere spezifische UV-Absorption verfügen.

Im Laufe der Bestrahlung nahm die Größe des Peaks kontinuierlich ab und das Maximum verschob sich zu größeren t_r - und K_d -Werten. Daneben war bei der DOC-Detektion die Entstehung neuer Fraktionen im Bereich zwischen 35 und 39 min sowie zwischen 43 und 46 min erkennbar (Abb. 6.12, oben). Diese Veränderungen waren auch von Hesse und Frimmel bei der Bestrahlung von Hohlohseewasser mit einer Quecksilberlampe gefunden worden [253]. Bei der UV_{254 nm}-Detektion war nur die erste der beiden neuen Fraktionen sichtbar (Abb. 6.12, unten). Die Ergebnisse deuten auf eine Verringerung des mittleren hydrodynamischen Radius und damit auch der mittleren Molmasse der Moleküle bei der Bestrahlung hin. Die neu entstandenen Fraktionen zeigen die typischen Retentionszeiten von aliphatischen Dicarbonsäuren wie Oxal- und Malonsäure sowie von Monocarbonsäuren wie Ameisen- und Essigsäure. Diese absorbieren allerdings keine UV-Strahlung bei 254 nm. Im Retentionszeitbereich von 35–39 min müssen also auch UV-absorbierende Stoffe eluieren, beispielsweise mehrfach carboxylisch substituierte Aromaten [241]. Bei den Fraktionen im Retentionszeitbereich zwischen 65 und 80 min handelte es sich um Verunreinigungen, die auch in der Blindprobe gefunden wurden.

Werden die SEC-DOC-Chromatogramme zwischen $t_r = 20$ und 80 min integriert, so erhält man den chromatographierbaren gelösten organischen Kohlenstoff (CDOC). So lange die Adsorptionseffekte der DOM an der Trennsäule vernachlässigbar klein sind, entspricht der CDOC dem DOC. Dies ist für die Proben vor der Bestrahlung unter Berücksichtigung des relativen Fehlers der Messung auch der Fall (Abb. 6.13). Mit zunehmender absorbierter Lichtenergie wird allerdings das Verhältnis $\beta(\text{CDOC})/\beta(\text{DOC})$ immer kleiner, das heißt, daß der CDOC stärker abnimmt als der DOC. Dieser Effekt ist bei $\text{pH}_0 = 4,0$ deutlich stärker ausgeprägt als bei $\text{pH}_0 = 8,0$. Dies deutet auf qualitative Veränderungen der DOM-Zusammensetzung hin.

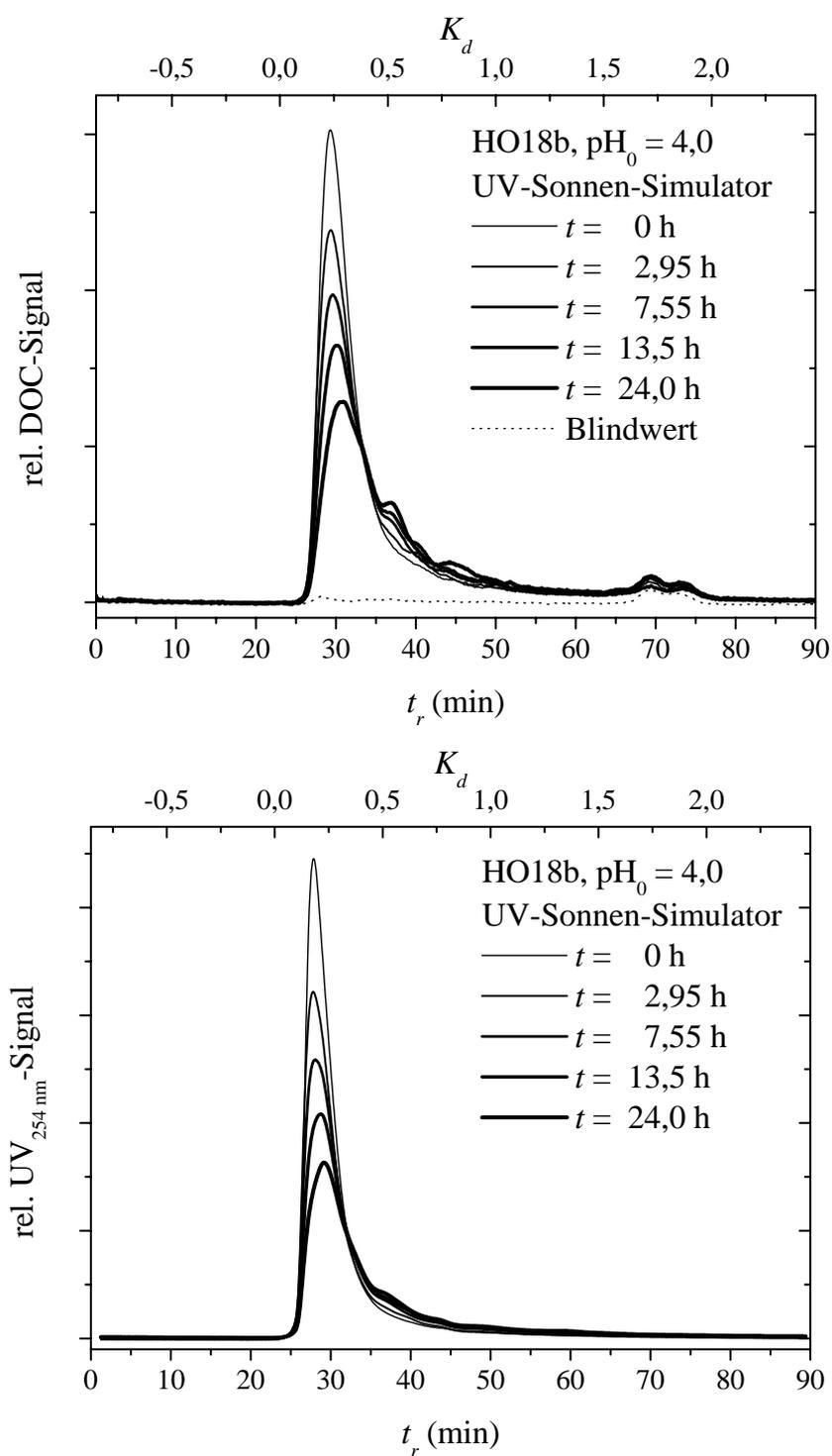


Abbildung 6.12: Größenausschlußchromatogramme des Hohlhohseewassers HO18b bei verschiedenen Bestrahlungszeiten ($\beta_0(\text{DOC}) = 10,2$ mg/L, pH₀ = 4,0).

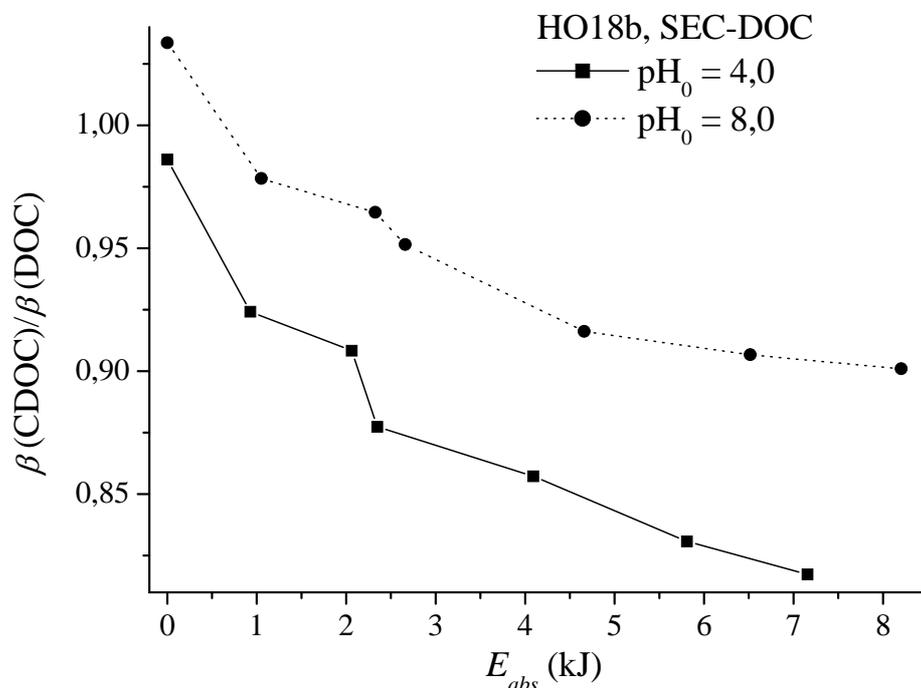


Abbildung 6.13: Chromatographierbarer Anteil des DOC in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit ($\beta_0(\text{DOC}) = 10,2 \text{ mg/L}$ bei $\text{pH}_0 = 4,0$ und $10,3 \text{ mg/L}$ bei $\text{pH}_0 = 8,0$).

Entweder der relative Anteil der Carboxylgruppen und damit der Ionenausschlußeffekt werden infolge Bestrahlung kleiner, oder der Anteil unpolarer, hydrophober Gruppen und damit die hydrophoben Wechselwirkungen nehmen zu. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie, wo gezeigt wurde, daß sowohl der Anteil der Carboxylgruppen ab- als auch der der aliphatischen Gruppen zunahm. In der Literatur gibt es ebenfalls Hinweise darauf, daß der hydrophile Anteil huminstoffhaltiger DOM einem stärkeren photochemischen Abbau unterliegt als der hydrophobe [47]. Zudem wurde in einigen Arbeiten nicht nur von einem Abbau der DOM sondern auch von der Bildung höhermolekularer refraktärer Kopplungsprodukte berichtet [185, 186], beispielsweise Diphenylether [165], die typischerweise auch bei der Bestrahlung von Ligninmodellverbindungen gefunden werden [107, 190]. Die Abnahme des relativen Anteils des CDOC mit zunehmender Bestrahlungszeit ist ein Indiz für die Entstehung derartiger hydrophober Kopplungsprodukte. Die höhermolekularen hydrophilen Fraktionen der DOM wurden bei der Bestrahlung jedoch abgebaut.

6.2.6 Niedermolekulare Carbonsäuren

Die Entstehung niedermolekularer Carbonsäuren bei der Bestrahlung wurde mittels IC und CE untersucht. Die Abb. 6.14, oben, zeigt ein Beispiel für die Ionenchromatogramme des Hohlohseewassers HO18b vor und nach 24-stündiger Bestrahlung. Deutlich erkennbar ist die Freisetzung von Ameisen-, Essig-, Malon-, Oxal-, Bernstein- und Brenztraubensäure. Die Quantifizierung der Malonsäure gelang, wenn Carbonat in den bestrahlten Proben nur in geringen Konzentrationen vorlag. Die CE diente bei den Bestrahlungsversuchen zum schnellen, qualitativen Nachweis der Analyten (Abb. 6.14, unten). Im Gegensatz zu den Versuchen zum alkalischen Abbau spielte die Coelution von Essig- und Glykolsäure sowie von Bernstein- und Äpfelsäure in der IC keine Rolle, da in der CE Glykol- und Äpfelsäure im Rahmen der Fehlergrenzen nicht nachgewiesen wurden. Die Milchsäure war in der IC nicht ausreichend von den anderen Substanzen mit geringer Retentionszeit getrennt und zudem fanden sich in Übereinstimmung mit Dahlén et al. [45] hohe Blindwerte im deionisierten Wasser. Bei den Bestrahlungen war eine Abnahme des Milchsäuresignals feststellbar, was ebenfalls in der Literatur beschrieben ist [45, 164].

Die Konzentrationen der niedermolekularen Carbonsäuren nahmen mit der absorbierten Lichtenergie zu (Abb. 6.15). Der Gesamtanteil der sechs Säuren am DOC nach 24-stündiger Bestrahlung lag für $pH_0 = 4,0$ mit 5,5% höher als für $pH_0 = 8,0$ mit 3,8%. Die Entstehung von Ameisen-, Essig-, Malon- und Bernsteinsäure ließ sich gut durch eine lineare Regression beschreiben, die von Brenztrauben- und Oxalsäure hingegen nicht (Tab. 6.4). Bei letzteren galt für alle Korrelationskoeffizienten $r < 0,82$. Bei diesen beiden Carbonsäuren nahmen die Konzentrationen bis $E_{abs} = 2,1$ kJ zu und blieben danach konstant. Dies ist ein Hinweis darauf, daß es neben der Entstehung von Brenztrauben- und Oxalsäure aus DOM auch zu ihrem photochemischen Abbau kam, so daß nach einer bestimmten Bestrahlungszeit ein stationärer Zustand erreicht wurde.

In der Literatur gibt es diesbezüglich Hinweise sowohl für Brenztrauben- [170] als auch für Oxalsäure [162, 171]. Wie zuvor beschrieben war den Chromatogrammen und Elektropherogrammen qualitativ auch eine Abnahme der Milchsäurekonzentration zu entnehmen. Diesen drei Carbonsäuren ist gemeinsam, daß sie in α -Position zur Carboxylgruppe mindestens einen weiteren Sauerstoffsubstituenten tragen (vgl. Abb. B.2, S. 205), weshalb sie mit Metallionen stabile 5-Ring-Chelatkomplexe bilden können. Diese Metallkomplexe sind thermodynamisch stabiler als solche mit einzähnigen Liganden und auch als solche mit zweizähnigen Liganden, die nicht-planare 6-Ring-Chelatkomplexe bilden, wie beispielsweise Malonsäure [83, 254]. Von Carbonsäuren mit α -Keto- und α -Hydroxysubstituenten wie Oxal-, Glyoxyl-, Brenztrauben- und Äpfelsäure ist zudem bekannt, daß sie durch Eisen(III)ionen photokatalytisch besser abgebaut werden als die strukturanalogen Carbonsäuren ohne α -Sauerstoffsubstituenten (vgl. 2.5.3, S. 27). Die Ergebnisse deuten also darauf hin,

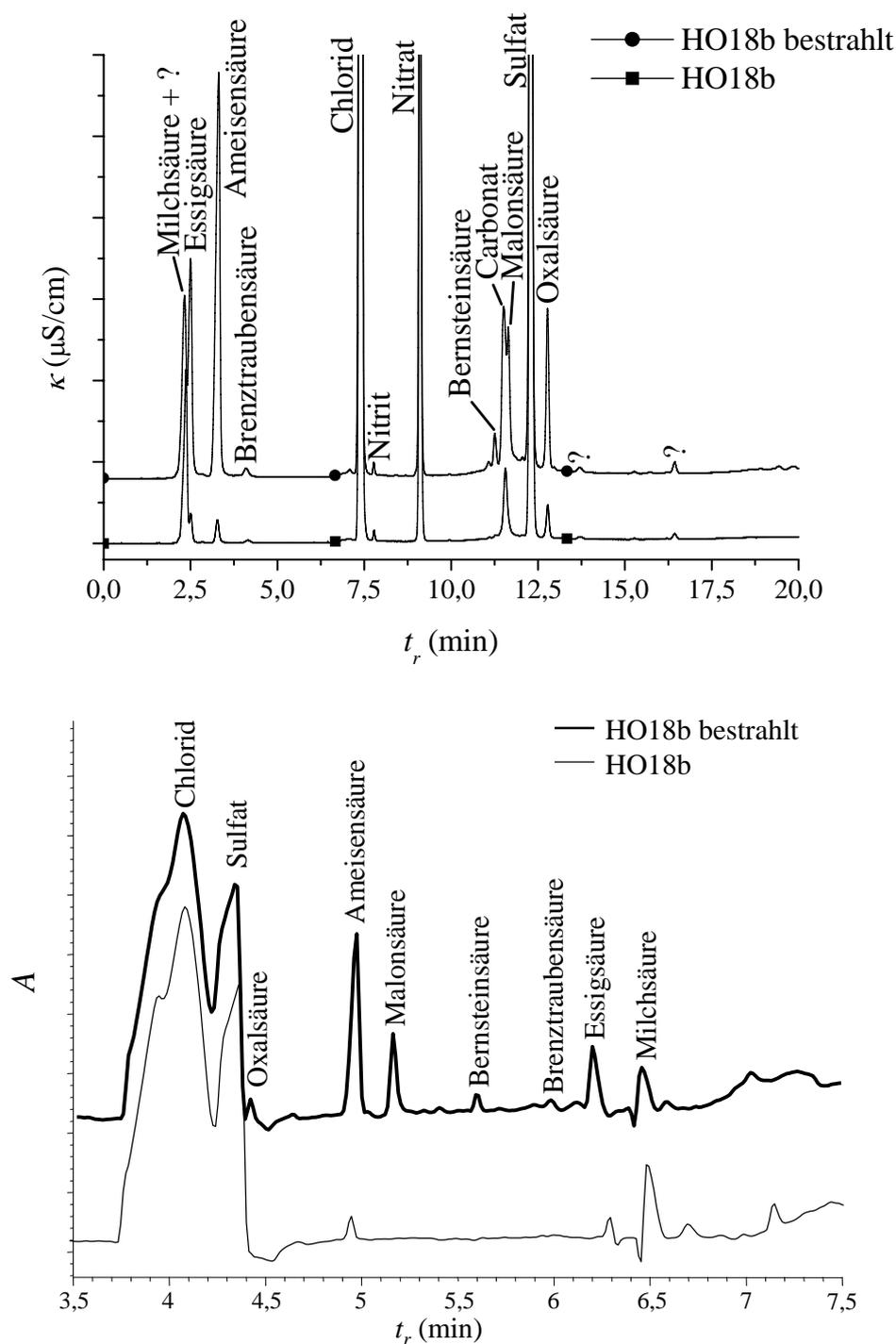


Abbildung 6.14: Ionenchromatogramme (oben) und Elektropherogramme (unten) von HO18b vor und nach Bestrahlung ($\beta_0(\text{DOC}) = 17,1 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 4,4$, $t = 24 \text{ h}$).

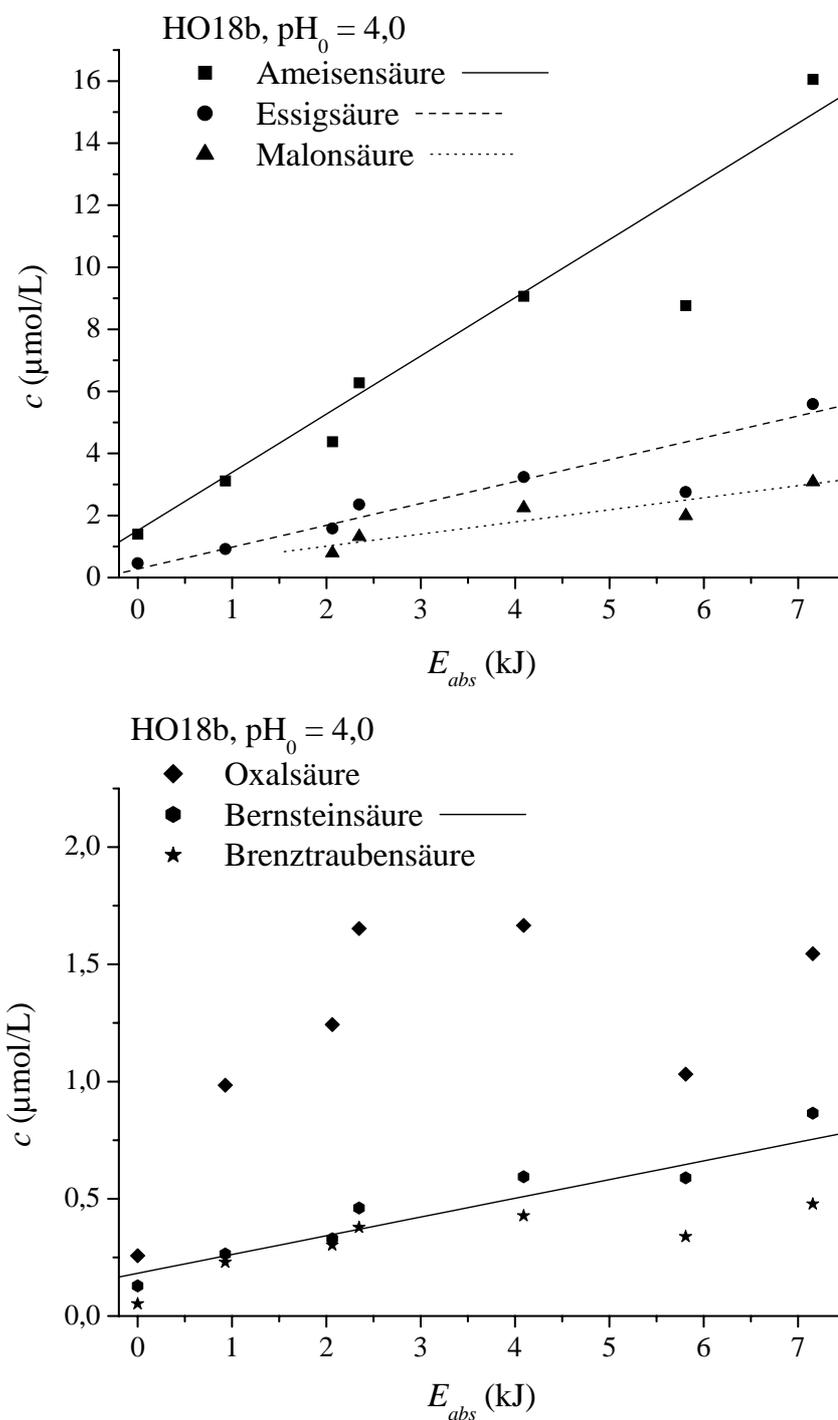


Abbildung 6.15: Kinetik der Freisetzung niedermolekularer Carbonsäuren aus HO18b in Abhängigkeit von der absorbierten Lichtenergie mit Regressionsgeraden ($\beta_0(\text{DOC}) = 10,2 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 4,0$).

Tabelle 6.4: Regressionsdaten der Bildung niedermolekularer Carbonsäuren als Funktion der absorbierten Lichtenergie.

Analyt	pH ₀	a_0 ($\mu\text{mol/L}$)	a_1 ($\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{kJ})$)	r
Ameisensäure	4,0	1,3	1,8	0,951
	8,0	2,2	1,4	0,966
Essigsäure	4,0	0,46	0,61	0,928
	8,0	0,74	0,37	0,984
Brenztraubensäure	4,0	0,17	0,044	0,815
	8,0	0,11	0,014	0,785
Oxalsäure	4,0	0,85	0,11	0,564
	8,0	1,3	0,23	0,801
Malonsäure	4,0	0,31	0,37	0,913
Bernsteinsäure	4,0	0,17	0,091	0,965
	8,0	0,21	0,059	0,939

daß bei den Bestrahlungsversuchen Oxal-, Milch- und Brenztraubensäure sowohl aus DOM entstehen als auch metallkatalysiert photolytisch werden. Bei den Versuchen zum Einfluß von Eisen auf den photochemischen Abbau von DOM ergaben sich weitere Hinweise, die diese Vermutung stützten (vgl. 6.3.4, S. 144).

Nach 24-stündiger Bestrahlung wurde folgende Reihenfolge der Carbonsäurekonzentrationen gefunden: $c(\text{Ameisensäure}) > c(\text{Essigsäure}) > c(\text{Malonsäure}) > c(\text{Oxalsäure})$. Der prozentuale Anteil der einzelnen Carbonsäuren an der Summe aller vier Carbonsäuren variierte allerdings mit der absorbierten Lichtenergie (Abb. 6.16). Während er für Ameisensäure mit der absorbierten Energie zunahm blieb er für Essigsäure konstant, für Malonsäure nahm er zunächst zu und dann wieder ab, für Oxalsäure nahm er kontinuierlich ab. Ähnliche relative Verhältnisse der Carbonsäurekonzentrationen wurden in einer Reihe anderer Arbeiten gefunden [45, 47, 159, 162]. Bertilsson und Tranvik [131] fanden nach 12-stündiger Bestrahlung von 38 DOM-haltigen Wässern verschiedener Seen mit simuliertem Sonnenlicht folgende prozentuale Anteile an Carbonsäuren: Ameisensäure $42,2 \pm 11,4\%$ (Standardabweichung), Essigsäure $28,1 \pm 19,4\%$, Oxalsäure $15,6 \pm 11,7\%$ und Malonsäure $14,1 \pm 6,6\%$. Die in dieser Arbeit gefundenen Anteile liegen für alle Bestrahlungszeiten und Carbonsäuren mit Ausnahme der Ameisensäure in diesen Bereichen. Die Abweichungen für die kleinste Carbonsäure könnten in den unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen begründet liegen (Lampenspektrum, absorbierte Energie, Schichtdicke).

Für einen quantitativen Vergleich der Photoproduktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Carbonsäuren mit Literaturdaten wurde die Summe der freigesetz-

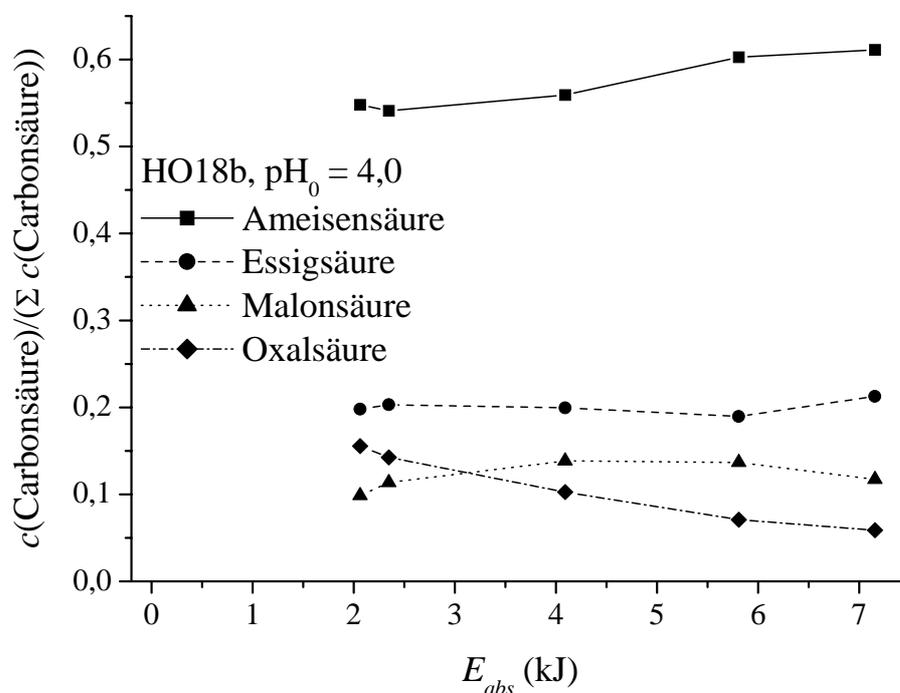


Abbildung 6.16: Anteile der einzelnen Carbonsäuren an der Gesamtkonzentration der bei der Bestrahlung freigesetzten Carbonsäuren.

ten Massenkonzentrationen von Ameisen-, Essig-, Malon- und Oxalsäure auf die Bestrahlungszeit normiert und gegen die absorbierte Energiedichte (in kJ/m^2) aufgetragen (Abb. 6.17). Bei einem Anfangs-pH-Wert von 8,0 nahm die Geschwindigkeit der Photoproduktion mit der absorbierten Lichtenergiedichte ab. Die Daten lassen sich mit einem exponentiellen Abfall beschreiben ($r = 0,987$).

$$\frac{\sum \beta(C)_{\text{Carbonsäure}}/t}{\mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{h})} = 12,5 + 36,2 \exp[-E_{abs}/(O \cdot 1870 \text{ kJ/m}^2)] \quad (6.6)$$

Dagegen war bei $\text{pH}_0 = 4,0$ im Rahmen der Fehlergrenzen keine Abhängigkeit feststellbar. Bei den Bestrahlungsversuchen von Bertilsson und Tranvik [131] mit simuliertem Sonnenlicht lagen die auf die absorbierte Energiedichte normierten Photoproduktionsgeschwindigkeiten je nach Wasserprobe zwischen $0,017$ und $0,130 \mu\text{g m}^2/(\text{L}\cdot\text{h}\cdot\text{kJ})$ bei absorbierten Lichtenergiedichten zwischen 26 und 688 kJ/m^2 . In dieser Arbeit ergaben sich für die Proben mit einer Bestrahlungszeit von $t = 2,95 \text{ h}$ Geschwindigkeiten von $0,019 \mu\text{g m}^2/(\text{L}\cdot\text{h}\cdot\text{kJ})$ bei $\text{pH}_0 = 4,0$ und $E_{abs}/O = 863 \text{ kJ/m}^2$ und von $0,035 \mu\text{g m}^2/(\text{L}\cdot\text{h}\cdot\text{kJ})$ bei $\text{pH}_0 = 8,0$ und $E_{abs}/O = 980 \text{ kJ/m}^2$. Die in dieser Arbeit ermittelten Geschwindigkeiten liegen somit in der selben Größenordnung wie

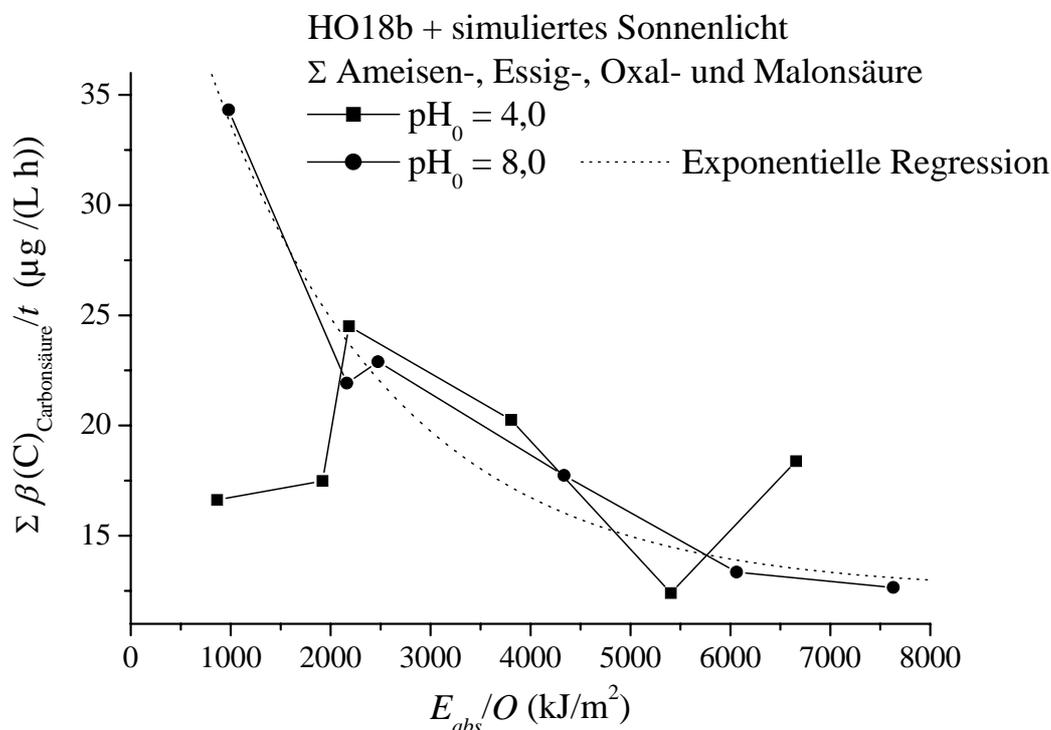


Abbildung 6.17: Photoproduktionsgeschwindigkeiten von Ameisen-, Essig-, Oxal- und Malonsäure in Abhängigkeit von der absorbierten Energiedichte ($\beta_0(\text{DOC}) = 10,2$ ($\text{pH}_0 = 4,0$) und $10,3$ mg/L ($\text{pH}_0 = 8,0$)).

die Literaturdaten. Bei kleineren Werten von E_{abs}/O liegen die Geschwindigkeiten vermutlich höher.

6.2.7 Biologische Verwertbarkeit

Bei der Bestimmung der niedermolekularen Carbonsäuren wurde bei verdünnten Standards ($c_i \leq 10 \mu\text{mol/L}$) und bestrahlten DOM-haltigen Wässern oftmals eine Abnahme der Konzentration während der Analysen beobachtet. Die Abnahme betraf vor allem die Konzentrationen der Ameisen-, Brenztrauben- und Bernsteinsäure, und es wurde biologische Verwertung vermutet. In der Tat wurde bei bestrahlten huminstoffhaltigen Wässern gefunden, daß Ameisensäure einer schnelleren biologischen Verwertung unterliegt als Essigsäure, und diese wiederum einer schnelleren als Malonsäure [162].

Zur Untersuchung der Veränderung der biologischen Verwertbarkeit der DOM wurde ein Probenvolumen von 479 mL für 24 h bestrahlt. Wie zuvor beschrieben nahmen die UV/VIS-Absorption und der $\beta(\text{DOC})$ -Wert ab, hier von 10,4 auf 9,41

Tabelle 6.5: Werte für den DOC, BDOC und CDOC vor und nach Bestrahlung sowie vor und nach Inkubation mit einem Inokulum bei Raumtemperatur.

HO18b		$\beta(\text{DOC})$	$\beta(\text{BDOC})$	$\beta(\text{CDOC})$	$\frac{\beta(\text{CDOC})}{\beta(\text{DOC})}$
Bestrahlung		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(%)
nein		10,4			
ja		9,41			
Bestrahlung	Inkubation				
nein	nein	11,0		10,8	98
nein	ja	10,4	0,64	10,4	100
ja	nein	10,4		8,78	84
ja	ja	8,46	2,0	7,68	91

mg/L (Tab. 6.5). Die Probe wurde anschließend verdünnt, da größere Volumina benötigt wurden. Nach Zugabe einer Nährsalzlösung und einem aus dem Hohlohsee gewonnenen Inokulum wurde die biologische Verwertung nach 100-stündiger Inkubation bei Raumtemperatur untersucht. Die nicht-inkubierten Proben wurden nach Zugabe des Inokulums direkt steril filtriert und bis zur weiteren Verwendung bei $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Die erhaltenen Meßwerte wurden unter Berücksichtigung der Verdünnung auf die ursprünglichen Gehalte zurückgerechnet und sind ebenfalls in Tab. 6.5 dargestellt.

Durch die Zugabe des Inokulums erhöhten sich die DOC-Werte der unbestrahlten, nicht-inkubierten Probe um 0,6 und der bestrahlten, nicht-inkubierten um 1,0 mg/L. Der biologisch verwertbare, gelöste organische Kohlenstoff (BDOC) betrug in der unbestrahlten Probe 0,64 mg/L, was mit der durch die Zugabe des Inokulums verbundenen DOC-Erhöhung übereinstimmte. Wahrscheinlich wurden mit dem Inokulum bioverwertbare Substanzen in die Probe eingetragen. Möglich ist aber auch, daß durch die Zugabe der anorganischen Nährsalze eine Nährstofflimitierung aufgehoben wurde, was zur Folge hatte, daß ein Teil der refraktären DOM des Hohlohsees biologisch verwertet werden konnte. Durch die Bestrahlung erhöhte sich der BDOC von 0,64 um das Dreifache auf 2,0 mg/L. Eine Erhöhung der Bioverwertbarkeit ist typisch für huminstoffreiche Oberflächenwässer mit refraktärer DOM [186]. Die Differenz des BDOC von der unbestrahlten im Vergleich zur bestrahlten Probe betrug 1,4 mg/L und übertraf die photochemisch induzierte DOC-Abnahme (1,0 bzw. 0,6 mg/L). Beim Abbau der DOM durch das simulierte Sonnenlicht spielt demnach die kombiniert photochemisch-biologische Verwertung eine wichtigere Rolle als die direkte photochemische Mineralisierung.

Die bei der Bestrahlung gebildeten Fraktionen trugen zur Erhöhung des BDOC

Tabelle 6.6: Kohlenstoffanteile der niedermolekularen Carbonsäuren am DOC und BDOC vor und nach Bestrahlung sowie vor und nach Inkubation.

HO18b		$\Sigma \beta(\text{C})_{\text{Carbonsäure}}$ (mg/L)	$\frac{\Sigma \beta(\text{C})_{\text{Carbons.}}}{\beta(\text{DOC})}$ (%)	$\frac{\Sigma \beta(\text{C})_{\text{Carbons.}}}{\beta(\text{BDOC})}$ (%)
Bestrahlung	Inkubation			
nein	nein	0,034	0,31	
nein	ja	0,012	0,12	3,5
ja	nein	0,66	6,4	
ja	ja	0,015	0,18	33

bei, wie sich in den Größenausschlußchromatogrammen zeigte (Abb. 6.18, oben). Bei der Bestrahlung verringerte sich, wie zuvor beschrieben, die mittlere Molekülgröße und zwei neue Fraktionen entstanden, die mit $t_r = 36,5$ und $44,3$ min die typischen Retentionszeiten niedermolekularer aliphatischer Di- und Monocarbonsäuren aufwiesen. Diese Fraktionen wurden vom Inokulum zu einem erheblichen Teil verwertet. Da die DOC-Kurve nach Bestrahlung und biologischer Verwertung (gefüllte Kreise) für $t_r > 33$ min aber höher lag als die Kurve vor Bestrahlung und biologischer Verwertung (offene Quadrate), bedeutet dies, daß beim photochemischen Abbau von DOM neben gut verwertbaren Substraten auch kleine, refraktäre Moleküle entstanden. Dabei handelt es sich um UV-absorbierende Substanzen, da bei der $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$ -Detektion keine Abnahme infolge Inkubation festgestellt wurde (Abb. 6.18, unten). Die höhermolekularen Fraktionen ($t_r < 33$ min) wurden hingegen nicht biologisch verwertet.

Bei den SEC-Ergebnissen muß jedoch berücksichtigt werden, daß nicht die Gesamtheit der DOM erfaßt wird, sondern nur der chromatographierbare Anteil. Dieser nahm infolge der Bestrahlung von 98 auf 84% ab (Tab. 6.5). Nach der Inkubation nahm das Verhältnis von $\beta(\text{CDOC})$ zu $\beta(\text{DOC})$ auf 100% bei der unbestrahlten Probe bzw. 91% bei der bestrahlten zu. Dies ist ein Hinweis darauf, daß auch die bei der Bestrahlung entstandenen unpolaren, hydrophoben Substanzen einer biologischen Verwertung unterlagen. Die Differenz des $\beta(\text{CDOC})$ der bestrahlten Probe vor und nach biologischer Verwertung betrug $1,1 \text{ mg/L}$ und damit 56% des $\beta(\text{BDOC})$. Polare, hydrophile und unpolare, hydrophobe Bestrahlungsprodukte haben also in etwa einen gleich großen Anteil an den biologisch verwertbaren Substanzen.

Mittels Einzelstoffanalytik wurde die gute Bioverwertbarkeit von Ameisen-, Essig-, Malon-, Oxal-, Bernstein- und Brenztraubensäure bestätigt. Durch Bestrahlung hatte sich die Gesamtkonzentration um $0,63 \text{ mg/L}$ erhöht, was in etwa der Mineralisierung entsprach (Tab. 6.6). Vor der biologischen Verwertung lagen diese Säuren in der bestrahlten Probe mit einem Anteil von 6,4% des DOC in deutlich höheren

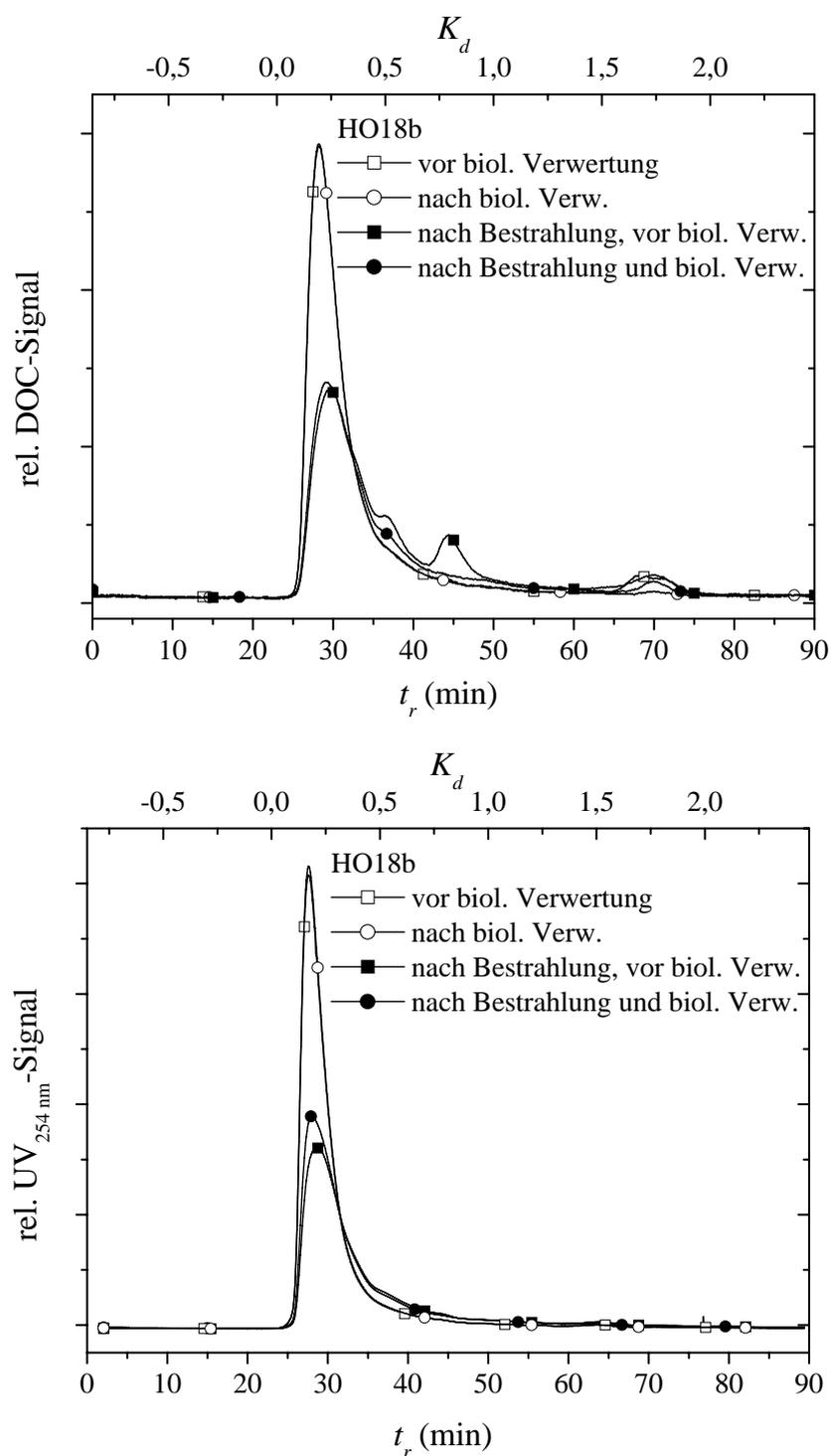


Abbildung 6.18: Größenausschlußchromatogramme des Hohlohseewassers HO18b vor und nach 24-stündiger Bestrahlung ($\beta_0(\text{DOC}) = 10,4 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 4,0$) sowie vor und nach biologischer Verwertung durch ein Inokulum ($t = 100 \text{ h}$).

Konzentrationen vor als in der unbestrahlten, danach waren sie gleich. Die sechs Carbonsäuren hatten mit $\beta(C) = 0,65$ mg/L entsprechend 33% einen erheblichen Anteil am BDOC der bestrahlten Probe. Bezogen auf die CDOC-Differenz und damit auf den polaren, hydrophilen Anteil der DOM lag ihr Anteil sogar bei 59%, was bedeutet, daß die sichtbaren Veränderungen in den Chromatogrammen im wesentlichen diesen sechs Einzelsubstanzen zugeordnet werden können. Niedermolekulare aliphatische Carbonsäuren spielen demnach eine wichtige Rolle beim kombinierten photochemisch-biologischen Abbau von DOM in Gewässern.

6.3 Einfluß der Eisenkonzentration

6.3.1 Gelöster organischer Kohlenstoff

Das Hohlohseewasser HO18b enthält bereits $6,2 \pm 0,5$ $\mu\text{mol/L}$ an gelöstem Eisen, entsprechend $0,35 \pm 0,03$ mg/L. Diese Konzentration stellt für ein natürliches Wasser einen hohen Wert dar. Sie übersteigt deutlich die Löslichkeit von Eisen(III)hydroxid und Hydroxokomplexen bei $\text{pH} = 4,3$, die etwa $0,1$ $\mu\text{mol/L}$ beträgt [83], was auf die Bildung stabiler Eisen-DOM-Komplexe zurückzuführen ist. Um den Einfluß der Eisenkonzentration auf den photochemischen Abbau zu untersuchen, wurde das Hohlohseewasser zum einen mit Eisen(III)chlorid in Konzentrationen bis zu 35 $\mu\text{mol/L}$ versetzt, zum anderen mit dem natürlichen Komplexbildner DFOM (vgl. Abb. B.1, S. 204). Dabei zeigte sich, daß ein Teil der DOM durch Fe(III) gefällt und bei der Sterilfiltration abgetrennt wurde. Dadurch ergaben sich vor der Bestrahlung mit zunehmender Eisenzugabe abnehmende DOC-Werte. Auf der anderen Seite nahmen die auf den DOC bezogenen Gehalte an Eisen bis zu einer zugegebenen Eisen(III)chloridkonzentration von 25 $\mu\text{mol/L}$ zu (Abb. 6.19).

Infolge Bestrahlung ging bei allen Proben der DOC-Wert zurück. Die Abnahme betrug zwischen 12,2 und 20,4% und hing im Rahmen der Fehlergrenzen nicht von der zugegebenen Eisenkonzentration ab. Bertilsson und Tranvik [131] hatten bei der Bestrahlung verschiedener Oberflächenwässer eine Korrelation zwischen der Mineralisierung der DOM und dem Eisengehalt gefunden. Dieser Zusammenhang konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden, möglicherweise wegen der Meßunsicherheit. Allerdings zeigten die DFOM-haltigen Proben mit 10,0 und 10,6% geringere relative DOC-Abnahmen als alle anderen Proben. Die Eisengehalte veränderten sich nicht signifikant bei der Bestrahlung. Die 95%-Fehlerintervalle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in der Abb. 6.19 dargestellt.

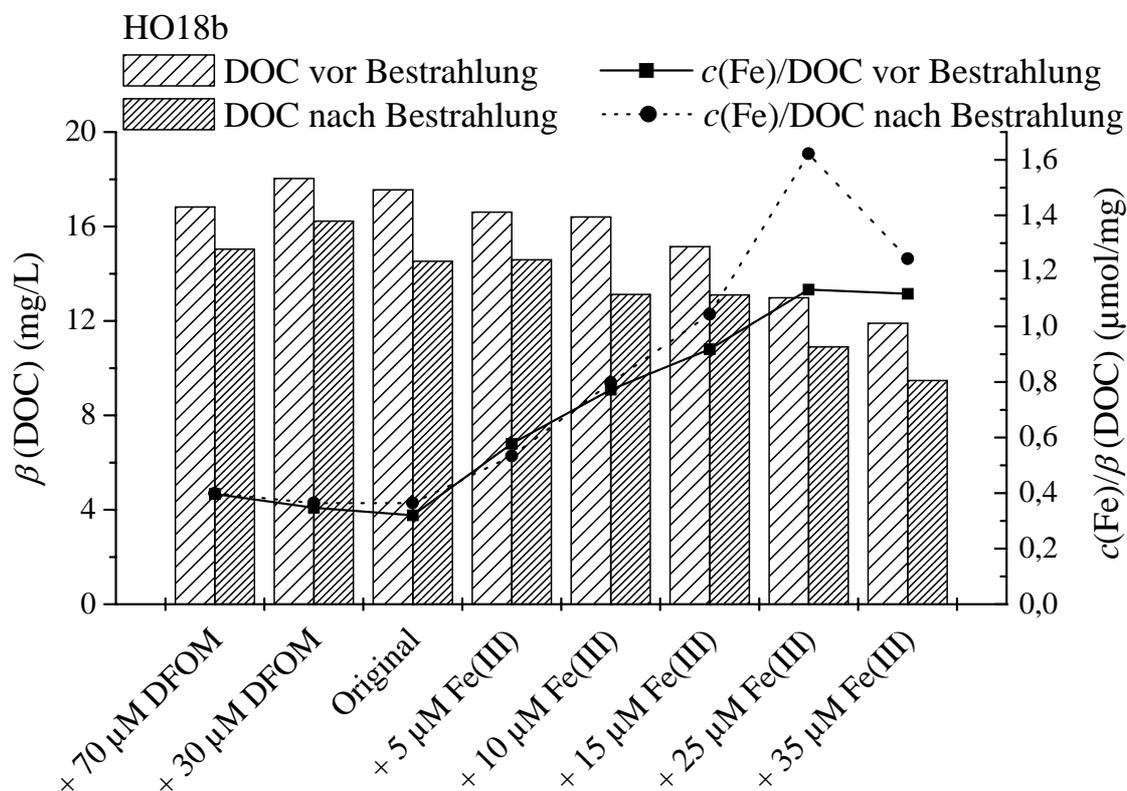


Abbildung 6.19: DOC-Werte und Eisengehalte des Hohlohseewassers HO18b vor und nach Bestrahlung ($t = 24$ h) im UV-Sonnen-Simulator bei verschiedenen zugegebenen Konzentrationen an DFOM und Eisen(III)chlorid. Bei den DFOM-haltigen Proben wurde der Anteil des DFOM vom DOC-Wert subtrahiert. Die angegebenen Werte rühren also allein vom Hohlohseewasser her.

6.3.2 UV/VIS-Spektroskopie

Durch die Zugabe der Eisen(III)chloridlösung kam es wegen der sauren Eigenschaften von $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ($pK_{s1} = 2,83$, $pK_{s2} = 4,59$ [1]) zu einer leichten pH-Wert-Absenkung (Tab. 6.7), die in dieser Höhe jedoch keinen Einfluß auf den photochemischen Abbau hatte. Zusätzlich kam es bei kleinen Konzentrationen wegen der Eigenabsorption der Fe(III)-Komplexe zu einer leichten Erhöhung der UV/VIS-Absorption. Bei höheren Konzentrationen nahm die Absorption aufgrund der Fällung jedoch deutlich ab. Dies bedeutet, daß die geringer konzentrierten Proben beim Bestrahlungsversuch weniger Lichtenergie aufnahmen. Die relative Veränderung der UV/VIS-Absorption $\Delta A/A_{t=0}$ wurde deshalb auf die bei der Bestrahlung absorbierte Energie normiert (Tab. 6.7).

Die Abb. 6.20 zeigt die normierten Differenzspektren. ΔA war für alle Proben

Tabelle 6.7: Eisenkonzentrationen, bei der Bestrahlung absorbierte Energien und pH-Werte der Proben.

Probe HO18b	$c(\text{Fe})$ ($\mu\text{mol/L}$)	E_{abs} (kJ)	pH ₀
+70 $\mu\text{mol/L}$ DFOM	6,7	10,0	5,0
+30 $\mu\text{mol/L}$ DFOM	6,3	10,0	4,9
Original	5,6	10,0	4,9
+5 $\mu\text{mol/L}$ Fe(III)	9,6	10,1	4,8
+10 $\mu\text{mol/L}$ Fe(III)	13	9,98	4,5
+15 $\mu\text{mol/L}$ Fe(III)	14	9,82	4,6
+25 $\mu\text{mol/L}$ Fe(III)	15	9,03	4,7
+35 $\mu\text{mol/L}$ Fe(III)	14	8,23	4,3

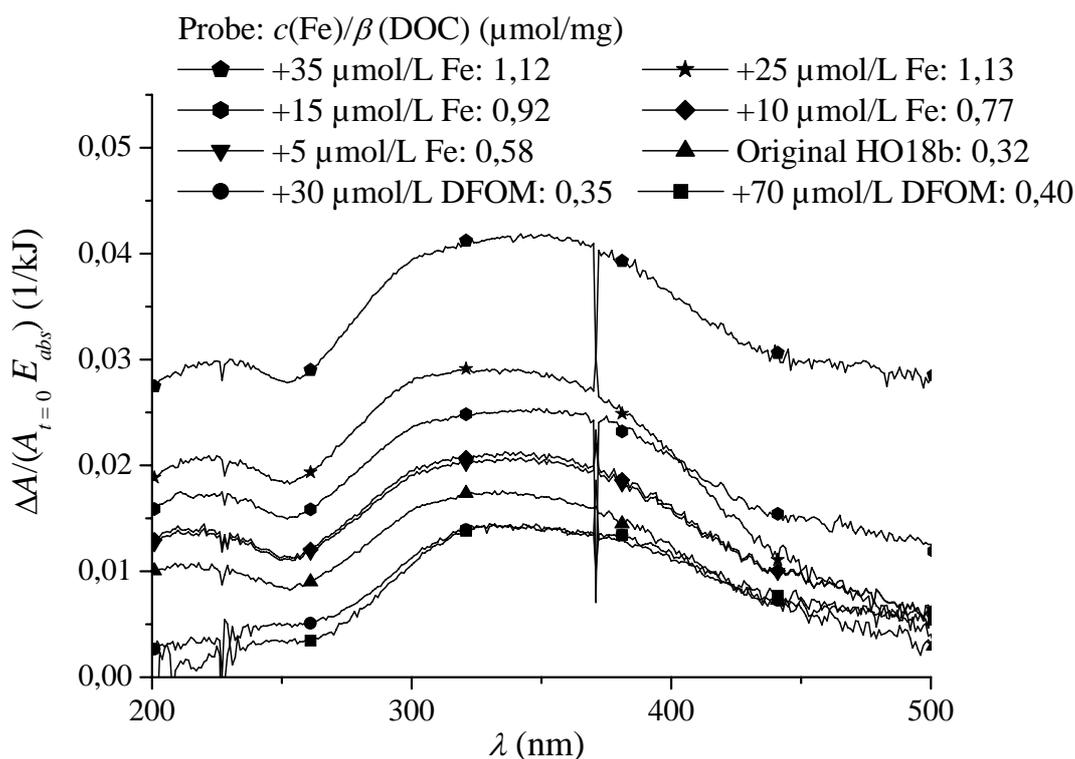


Abbildung 6.20: Normierte Differenzspektren des Hohlohseewassers HO18b nach 24-stündiger Bestrahlung im UV-Sonnensimulator bei verschiedenen Eisengehalten und Konzentrationen an DFOM.

über den gesamten Wellenlängenbereich positiv. Die photochemisch induzierte Bleichung nahm mit zunehmendem Eisengehalt zu. Die maximale Bleichung lag bei etwa 225 und 335 nm, die minimale bei etwa 255 nm. Die scharfen Signale bei 227 und 371 nm waren Artefakte der Messung. Die Ergebnisse sind ein wichtiges Indiz dafür, daß Eisen bei der photochemischen Bleichung von DOM eine wichtige Rolle als Katalysator spielt. Möglich wäre auch, daß durch die Fällung die photochemisch weniger reaktiven Anteile der DOM entfernt worden sind und der verbleibende Rest bleichungsempfindlicher war. Dieser Effekt schien aber eine geringe Rolle zu spielen, da bei den beiden Proben mit den geringsten Eisenzusätzen (+5 und +10 $\mu\text{mol/L}$ Fe(III)) die Größenausschlußchromatogramme keine Veränderungen im Vergleich zur Originalprobe zeigten. Trotzdem kam es bereits bei diesen Proben zu einer verstärkten Bleichung.

Auf der anderen Seite bewirkte DFOM eine Verringerung der Bleichung. Im Bereich von 200–230 nm trat im normierten Differenzspektrum ein erhöhtes Rauschen auf, da hier das DFOM selbst absorbierte. Bei 255 nm fand sich im Gegensatz zu den anderen Proben kein Minimum sondern ein Plateau. Im Bereich von 250–400 nm betrug die mittlere relative Abnahme der Absorption der DFOM-haltigen Proben nur etwa 68% der des Originalwassers. Von DFOM ist bekannt, daß es sehr stabile, photochemisch inerte Komplexe mit Eisen bildet. Es liegt also die Vermutung nahe, daß an DOM komplexiertes, photochemisch aktives Eisen mit DFOM in eine katalytisch inaktive Form überführt worden ist. Dies hatten auch Gao und Zepp [44] gefunden, im Gegensatz zu dieser Arbeit hatte DFOM aber keinen Einfluß auf die Bleichung gehabt. Eine alternative Erklärung wäre, daß DFOM mit reaktiven Sauerstoffspezies wie Superoxidanionen oder Hydroxylradikalen reagiert und auf diese Weise die Bleichung vermindert. Dies wird im Abschnitt 6.3.3 diskutiert. Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, daß der Eisenredoxzyklus eine maßgebliche Rolle bei der Bleichung der DOM des Hohlohseewassers spielt. Allerdings war zwischen den Proben mit $c(\text{DFOM}) = 30$ und $70 \mu\text{mol/L}$ nur ein geringer Unterschied erkennbar, was ein Indiz dafür ist, daß die Bleichung von DOM auch auf anderen Wegen stattfand. Möglich wäre aber auch, daß ein gewisser Restgehalt von Eisen so stabile Komplexe mit DOM bildet, daß es bei den eingesetzten DFOM-Konzentration zu keiner weiteren Umkomplexierung kam.

In weiteren Versuchen an der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG, Dübendorf/Zürich, Schweiz) in der Arbeitsgruppe von Barbara Sulzberger konnte gezeigt werden, daß bei der Bestrahlung von HO18b tatsächlich Eisen(II)ionen entstehen. Dazu wurde das Hohlohseewasser im Verhältnis 1:4 verdünnt und mit simuliertem Sonnenlicht unter den von Voelker et al. [117] beschriebenen Bedingungen bestrahlt ($d = 6 \text{ cm}$, $T = 21,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $W_P = 0,5 \text{ kW/m}^2$, $\text{pH}_0 = 4,0$). Die Messung von Fe(II) erfolgte durch eine schnelle luminalbasierte Chemilumineszenz-Messung [125, 126, 255]. Infolge Bestrahlung nahm die Konzentration an Eisen(II)ionen innerhalb von 19 min von etwa 10 nmol/L,

entsprechend 0,6% des gesamten Eisengehaltes, auf etwa 100 nmol/L zu, entsprechend 6% des gesamten Eisengehaltes. Nach 22-stündiger Lagerung der Proben im Dunkeln bei 4 °C waren immer noch etwa 50 nmol/L an Fe(II) nachweisbar. Diese Befunde zeigen, daß es bei der Bestrahlung von HO18b zu einer lichtinduzierten Reduktion des an die DOM komplexierten Eisens kommt, und daß die Reoxidation relativ langsam verläuft.

6.3.3 Größenausschlußchromatographie

Die Verringerung des photochemischen Abbaus durch DFOM zeigte sich neben den DOC-Messungen und der UV/VIS-Spektroskopie auch in den Größenausschlußchromatogrammen. Bei der Probe mit einem Gehalt von $c_0(\text{Fe})/\beta_0(\text{DOC}) = 1,12 \mu\text{mol/mg}$ wurde analog zu den vorherigen Abschnitten die Fraktion mit den nominell großen Molekülen kleiner, wobei zwei neue Fraktionen mit den typischen Retentionszeiten von Mono- und Dicarbonsäuren entstanden (Abb. 6.21, oben).

Dagegen zeigten sich bei der DFOM-haltigen Probe im Zuge der Bestrahlung keine neuen Signale, und der große Peak bei $t_r = 27,3 \text{ min}$ wurde nur wenig kleiner (Abb. 6.21, unten). Das Signal bei $t_r = 45,3 \text{ min}$ ist ein Artefakt der Messung, das durch unterschiedliche Ionenstärken der Probe und des Eluenten hervorgerufen wurde. Die Fraktion mit $t_r = 57,7 \text{ min}$ wurde DFOM und den DFOM-Eisen-Komplexen zugeordnet. Mit einem K_d -Wert von 1,28 ist das Elutionsvolumen größer als das Permeationsvolumen. Dies deutet auf hydrophobe Wechselwirkungen der Substanzen mit dem Säulenmaterial hin. Der DFOM-Peak verändert sich bei der Bestrahlung nicht. Dies steht zum einen im Einklang mit der von Gao und Zepp [44] berichteten photochemischen Stabilität der Eisen-DFOM-Komplexe, und zum anderen ist es auch ein Indiz dafür, daß der Abbau der DFOM-Spezies durch reaktive Zwischenprodukte, wie beispielsweise Superoxidationen und Hydroxylradikale, vernachlässigbar ist. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß geringfügige Veränderungen der Struktur von DFOM und seinen Komplexen wegen der geringen Trennleistung der SEC vermutlich nicht nachweisbar sind. Eine Mineralisierung kann jedoch auf Grund der Versuchsergebnisse ausgeschlossen werden. Die Wirkung von DFOM als Inhibitor des photochemischen Abbaus von DOM liegt also wahrscheinlich in der Fähigkeit begründet, photochemisch aktives Eisen zu komplexieren und zu inaktivieren.

6.3.4 Niedermolekulare Carbonsäuren

Die Abb. 6.22 zeigt die gefundenen Konzentrationen von Ameisen-, Essig-, Malon- und Oxalsäure für unterschiedliche DFOM- und Eisengehalte. Die Werte wurden sowohl auf den Anfangs-DOC-Wert als auch auf die bei der 24-stündigen Bestrahlung absorbierte Energie normiert. Mit zunehmendem Eisengehalt wurden alle vier Carbonsäuren vermehrt gebildet. Dies ist ein interessantes Ergebnis, da Fe(III) nicht

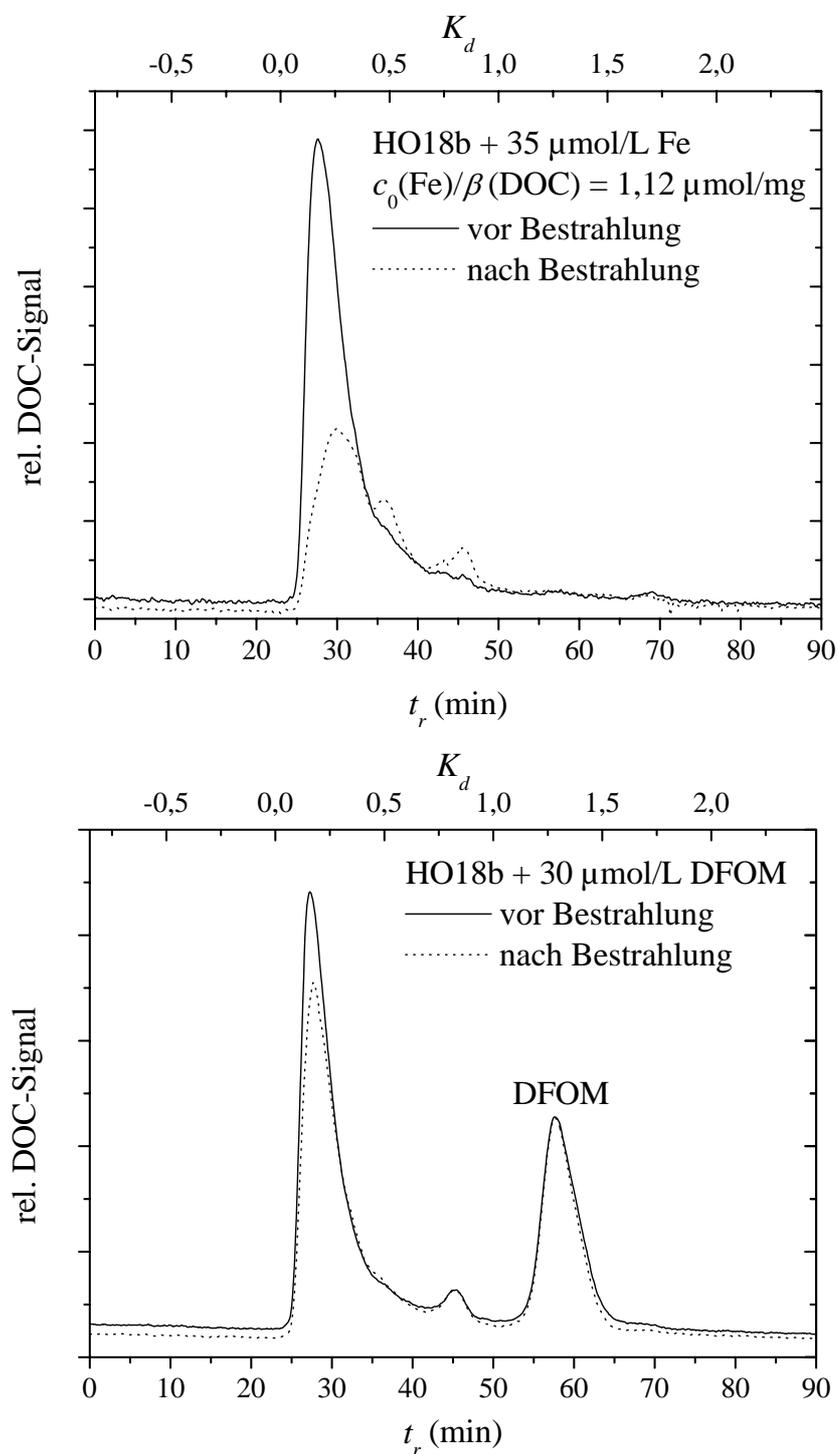


Abbildung 6.21: Größenausschlußchromatogramme des Hohlohseewassers HO18b: Probe mit hohem Eisengehalt (oben) und DFOM-haltige Probe (unten).

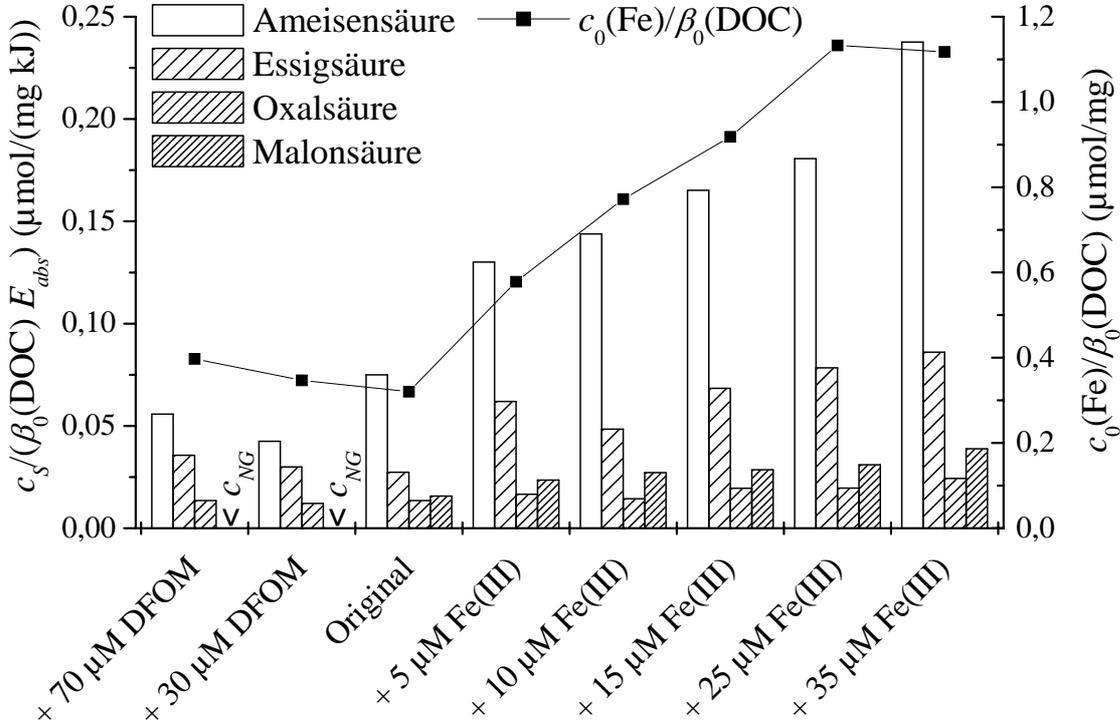


Abbildung 6.22: Auf den Anfangs-DOC und die absorbierte Strahlung bezogene Konzentrationen niedermolekularer Carbonsäuren c_S nach 24-stündiger Bestrahlung bei verschiedenen DFOM- und Eisengehalten.

nur die photochemische Oxidation von DOM sondern auch die von niedermolekularen Carbonsäuren katalysiert. Offenbar überwiegt bei der DOM des Hohlochseewasser der erste Prozeß. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen hatten Bertilsson und Tranvik [131] bei ihren Bestrahlungsversuchen keine Korrelation der Freisetzung niedermolekularer Carbonsäuren aus DOM mit der Eisenkonzentration gefunden. Allerdings verglichen sie in ihrer Untersuchung Wässer von 38 Seen unterschiedlicher Zusammensetzung, so daß der Einfluß des gelösten Eisens möglicherweise von weiteren Faktoren überlagert wurde.

Die Tab. 6.8 zeigt die Daten der linearen Regression, die sich aus der Auftragung der normierten Carbonsäurekonzentrationen gegen die Eisengehalte ergaben (Abb. 6.23). Die Entstehung von Malonsäure korrelierte am besten mit dem Eisengehalt, die von Oxalsäure mit Abstand am schlechtesten. Der Vergleich der Steigungen zeigt, daß die Bildung in der Reihenfolge $c(\text{Ameisensäure}) > c(\text{Essigsäure}) > c(\text{Malonsäure}) > c(\text{Oxalsäure})$ durch Fe(III) gefördert wurde. Dadurch nahm mit zunehmendem Eisengehalt der relative Anteil von Malon- und vor allem Oxalsäure an

Tabelle 6.8: Regressionsdaten der normierten photochemischen Bildung niedermolekularer Carbonsäuren als Funktion des Eisengehaltes.

Analyt	a_0 ($\mu\text{mol}/(\text{mg kJ})$)	a_1 (kJ^{-1})	r
Ameisensäure	0,027	0,16	0,929
Essigsäure	0,013	0,061	0,911
Oxalsäure	0,0096	0,010	0,831
Malonsäure	0,0092	0,023	0,935

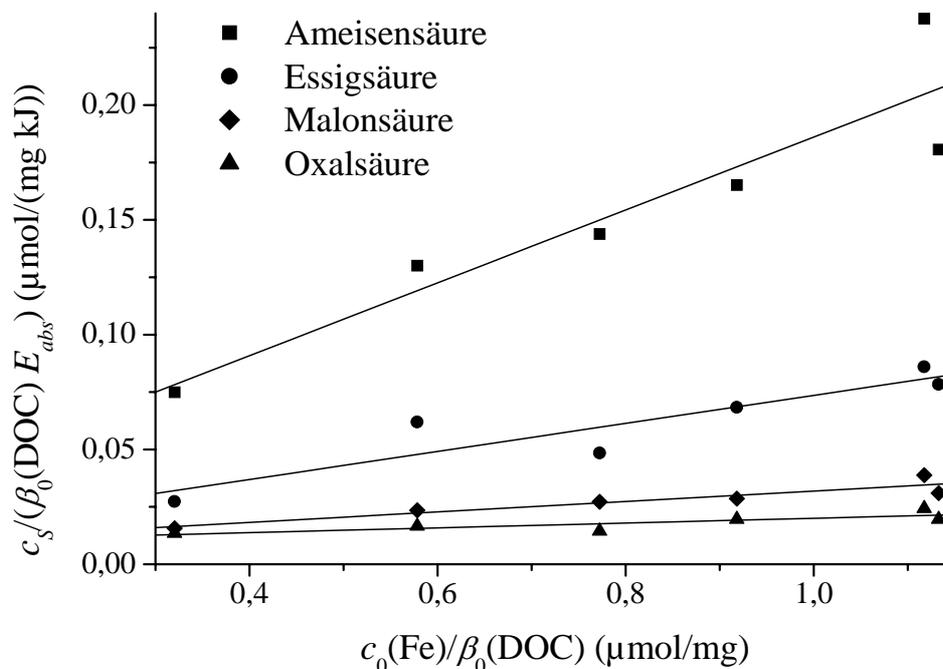


Abbildung 6.23: Bildung von Carbonsäuren als Funktion des Eisengehaltes nach 24-stündiger Bestrahlung von Hohlohseewasser.

der Summe aller vier Carbonsäuren ab. Eine mögliche Ursache für diese Befunde ist die unterschiedliche photochemische Reaktivität der Fe(III)-Carbonsäurekomplexe und damit die Geschwindigkeit ihres Abbaus. So ist die Quantenausbeute beim Malonsäurekomplex $[\text{Fe}(\text{Mal})_2]^-$ deutlich kleiner als beim entsprechenden Oxalsäurekomplex $[\text{Fe}(\text{Ox})_2]^-$ und Ameisensäure wird unter identischen Bedingungen deut-

lich schlechter photokatalytisch durch Eisen abgebaut als Oxalsäure. Bei Essigsäure findet gar kein Abbau statt (vgl. Tab. 2.4, S. 27).

DFOM bewirkte eine verminderte Photoproduktion von Ameisen- und vor allem Malonsäure (Abb. 6.22). Bei Essig- und Oxalsäure waren im Rahmen der Meßunsicherheit keine Unterschiede erkennbar. Dies ist ein Indiz dafür, daß auch eisenunabhängige Mechanismen bei der Entstehung der Carbonsäuren eine Rolle spielten.

Zusammenfassend haben die Versuche gezeigt, daß Eisen eine wichtige Rolle als Katalysator bei der Bleichung und der Entstehung niedermolekularer Abbauprodukte spielt. Es stellt sich nun die Frage nach dem Entstehungsmechanismus der niedermolekularen Carbonsäuren. Denkbar sind zwei verschiedene Wege, die Anlaß zu weiteren Arbeiten geben sollten. Entweder die Carbonsäuren werden aus DOM-Radikalen gebildet, die im Anschluß an den LMCT-Übergang (ligand to metal charge transfer) aus den Eisen-DOM-Komplexen entstehen, oder aber indirekt vermittelt der in diesem Zusammenhang gebildeten reaktiven Spezies, wie beispielsweise Superoxidationen und Hydroxylradikalen (vgl. Abb. 2.4, S. 28).

6.4 Einfluß der Kupferkonzentration

6.4.1 Gelöster organischer Kohlenstoff

Die Konzentration an gelöstem Kupfer des Hohlochseewassers ist mit $0,25 \pm 0,01 \mu\text{mol/L}$, entsprechend $16 \pm 1 \mu\text{g/L}$, um einen Faktor von etwa 25 kleiner als die an gelöstem Eisen. Für ein natürliches Wasser handelt es sich jedoch um eine hohe Konzentration, die auf den hohen Gehalt an DOM zurückzuführen ist, welche Kupferionen komplexieren. Die Versuche zum Einfluß auf den photochemischen Abbau wurden mit Cu(II)-Konzentrationen bis zu $162 \mu\text{mol/L}$ durchgeführt. Die Abb. 6.24 zeigt die DOC-Gehalte der Proben vor und nach Bestrahlung. Zunächst einmal fiel auf, daß wie beim Eisen bei den unbestrahlten Proben der DOC mit zunehmenden Kupferkonzentrationen abnahm. Im Gegensatz dazu war aber keine Fällung der DOM sichtbar und die UV/VIS-Spektren zeigten eine geringfügige Erhöhung der Absorption. Bei der Originalprobe wurde $a_{320 \text{ nm}}$ zu $45,5 \text{ m}^{-1}$ bestimmt, bei der Probe mit $c_0(\text{Cu}) = 162 \mu\text{mol/L}$ zu $45,7 \text{ m}^{-1}$. Wäre es wie beim Eisen zu einer Fällung gekommen, so hätte sich dies in einer deutlichen Abnahme der Absorption gezeigt. Das selbe Verhalten wäre auch bei einer kupferinduzierten Mineralisierung zu erwarten gewesen. Es ist aber unwahrscheinlich, daß die Kupfer(II)ionen ausschließlich die Oxidation des nicht-UV-absorbierenden Anteils der DOM stimuliert haben. Zudem haben die Redoxpaare $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ und $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ mit 0,153 und 0,337 V deutlich geringere Normalpotentiale als $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [1]. Als wahrscheinlichste Erklärung bleibt übrig, daß Kupfer(II), wie in der Literatur für den $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254 \text{ nm}}$ -Oxidationsprozeß beschrieben [146], bei der DOC-Analytik als Oxidationsinhibitor wirkte.

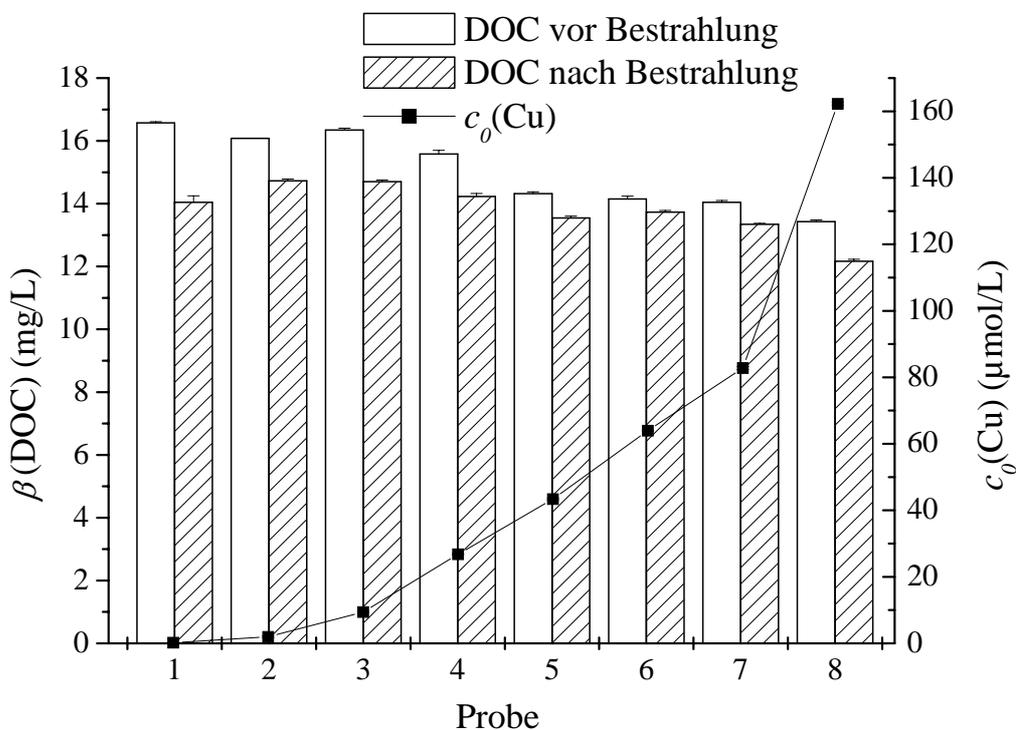


Abbildung 6.24: DOC-Werte und Kupfergehalte des Hohlohseewassers HO18b vor und nach 24-stündiger Bestrahlung im UV-Sonnen-Simulator.

Bezüglich der Bestrahlung mit simuliertem Sonnenlicht zeigte sich ebenfalls ein inhibierender Einfluß von Cu(II). Während bei der Originalprobe (Probe 1) der DOC um 15% abnahm, bewegten sich die Werte bei den mit Kupfer(II)sulfat versetzten Proben zwischen 3,0 und 10% (Abb. 6.24). Wegen der möglichen Minderbefunde bei der DOC-Analytik sind diese Ergebnisse allerdings mit Vorsicht zu betrachten.

6.4.2 UV/VIS-Spektroskopie

Eindeutigere Ergebnisse lieferte die UV/VIS-Spektroskopie. Da sich die Absorptionen der Proben nur geringfügig unterschieden, konnte bei der Darstellung der Differenzspektren (Abb. 6.25) auf die Normierung bezüglich der absorbierten Energie verzichtet werden. Es zeigte sich der typische Verlauf mit den beiden Maxima bei 210 und 300 nm sowie dem Minimum bei 255 nm. Bei einer Erhöhung der Kupferkonzentration von 0,22 auf 0,36 $\mu\text{mol/L}$ machte sich bereits eine verringerte Bleichung bemerkbar. Die Proben mit $c_0(\text{Cu}) \geq 2,0 \mu\text{mol/L}$ zeigten allesamt eine geringere Bleichung als das Originalwasser, wobei keine Abhängigkeit von der Konzentration

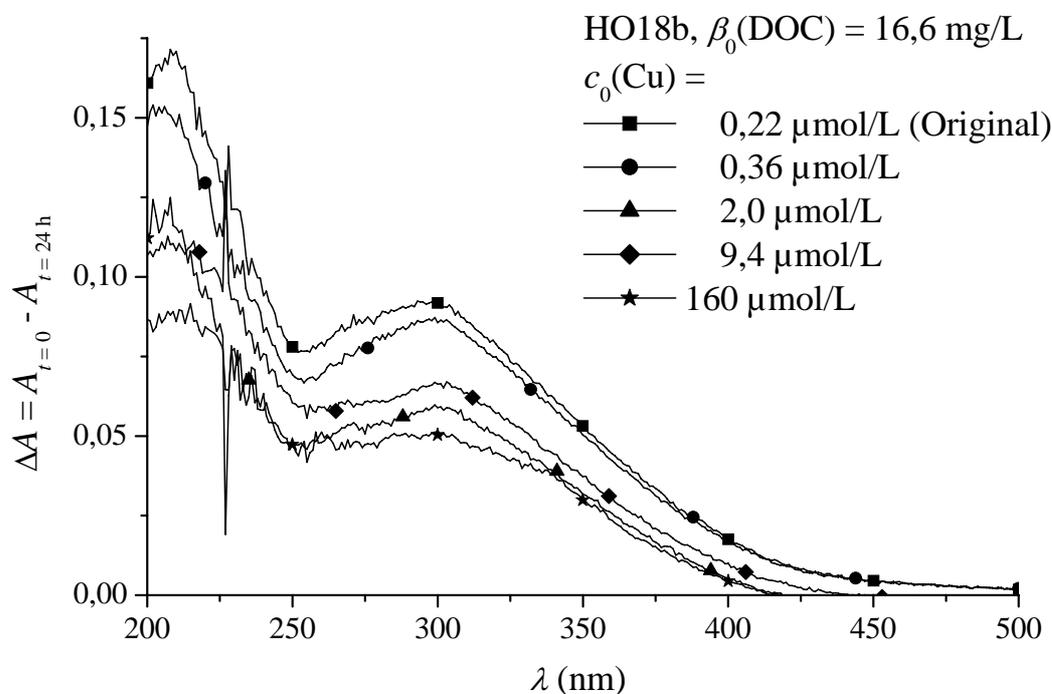


Abbildung 6.25: Differenzspektren des Hohlohseewassers HO18b nach 24-stündiger Bestrahlung im UV-Sonnensimulator bei verschiedenen Kupferkonzentrationen.

erkennbar war. Kupfer(II)ionen verringern also schon in sehr kleinen Konzentrationen die Photobleichung (2,0 $\mu\text{mol/L}$ entsprechen hier $c_0(\text{Cu})/\beta_0(\text{DOC}) = 0,14 \mu\text{mol/mg}$).

Von dem paramagnetischen Cu(II) ist bekannt, daß es die Fluoreszenz von DOM und damit angeregte Singulett-Zustände schon bei $c(\text{Cu})/\beta(\text{DOC}) < 1 \mu\text{mol/mg}$ quenchen kann [142]. Offensichtlich überwog dieser Effekt bei der Bestrahlung mit simuliertem Sonnenlicht gegenüber dem kupferinduzierten, katalytischen Abbau von DOM via LMCT-Mechanismus. Bei den Versuchen mit Eisen war genau das entgegengesetzte Verhalten gefunden worden, obwohl Fe(III) aufgrund seiner Elektronenkonfiguration (d^5) ebenfalls paramagnetisch ist, sowohl in low- als auch in high-spin-Komplexen [1]. Dieser Befund läßt sich zum einen mit der höheren Lichtabsorption von Fe(III)- gegenüber Cu(II)-DOM-Komplexen [86] und zum anderen mit der leichteren Reduzierbarkeit erklären ($E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$, $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,153 \text{ V}$ [1]). Die Ergebnisse legen nahe, daß der photochemische Kupfer-Redoxzyklus in Gewässern eine geringere Bedeutung hat als bisher vermutet [135], und daß Kupfer(II)ionen eher zur photochemischen Stabilisierung von DOM beitragen.

Hier besteht weiterer Forschungsbedarf. Im Fall des Eisens können die photoche-

misch induzierten Redoxübergänge durch Messung von Fe(II) über luminolbasierte Chemilumineszenz verfolgt werden [125, 126, 255]. Die Entwicklung eines ähnlichen Systems zur schnellen, spurenanalytischen Bestimmung von Cu(I) könnte zu einem tieferen Verständnis der Photochemie von Kupferkomplexen in Gewässern beitragen.

6.4.3 Niedermolekulare Carbonsäuren

Bei der Entstehung niedermolekularer aliphatischer Carbonsäuren zeigten die Kupferionen eine doppelte Wirkung. Bei erhöhter Kupferkonzentration nahm die Bildung von Oxalsäure deutlich zu, während die Bildung von Ameisen- und Essigsäure leicht und die von Malonsäure stark abnahm (Abb. 6.26). Der Effekt zeigte sich bereits ab einer Kupferkonzentration von $0,62 \mu\text{mol/L}$. Während die Konzentration an Oxalsäure bis zu einer Kupferkonzentration von etwa $40 \mu\text{mol/L}$ anstieg und danach konstant blieb, fielen die Konzentrationen an Ameisen-, Essig- und Malonsäure bis $c(\text{Cu}) \approx 10 \mu\text{mol/L}$ ab, um dann konstant zu bleiben. Die Unterschiede zwischen Versuch 1 und 2, die unter identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden, erklären sich mit einem in der Zwischenzeit durchgeführten Lampenwechsel im UV-Sonnensimulator.

Die geringere Freisetzung von Ameisen-, Essig- und Malonsäure korreliert mit der gefundenen Verringerung der Photobleichung. Es wäre möglich gewesen, daß sich durch die Zugabe des Kupfer(II)sulfats stabile Kupfer-Carbonsäure-Komplexe gebildet haben, die zu Minderbefunden bei der IC-Analytik geführt haben. Dagegen spricht jedoch, daß Cu(II)-Komplexe kinetisch sehr labil sind [256]. Außerdem war die Wiederfindung eines gemischten Standards von Ameisen-, Essig-, Oxal-, Malon-, Bernstein- und Glutarsäure in deionisiertem Wasser mit jeweils $c = 1$ und $10 \mu\text{mol/L}$ in Gegenwart von $c(\text{Cu}) = 90 \mu\text{mol/L}$ im Rahmen der Fehlergrenzen quantitativ.

Im Gegensatz dazu korrelierte die verstärkte Bildung der Oxalsäure nicht mit der verringerten Photobleichung. Dabei ist anzumerken, daß sich auch in den unbestrahlten Proben die Konzentration an Oxalsäure mit zunehmender Kupferkonzentration erhöhte, wenn auch deutlich geringer als in den bestrahlten Proben. Verunreinigungen des zugegebenen Kupfer(II)sulfats konnten als mögliche Ursache experimentell ausgeschlossen werden. Die dargestellten Werte in Abb. 6.26, unten, sind um die Oxalsäurekonzentrationen in den unbestrahlten Proben korrigiert.

Aus der Abhängigkeit der Oxalsäurebildung von der Bestrahlungszeit und dem Eisengehalt wurde in den vorherigen Abschnitten gefolgert, daß Oxalsäure bei der Bestrahlung sowohl eisenkatalysiert aus DOM entanden war als auch einem eisenkatalysierten Abbau unterlag. Die Zunahme der Photoproduktion von Oxalsäure mit zunehmender Kupferkonzentration ist deshalb erstaunlich, da aus der Literatur bekannt ist, daß Cu(II) die Quantenausbeute der photochemisch induzierten Bildung von Fe(II) aus dem Ferrioxalatkomplex erhöht und somit den Abbau von Oxalsäure verstärkt [121]. Dies sollte Anlaß zu weiteren Untersuchungen geben. Durch Zu-

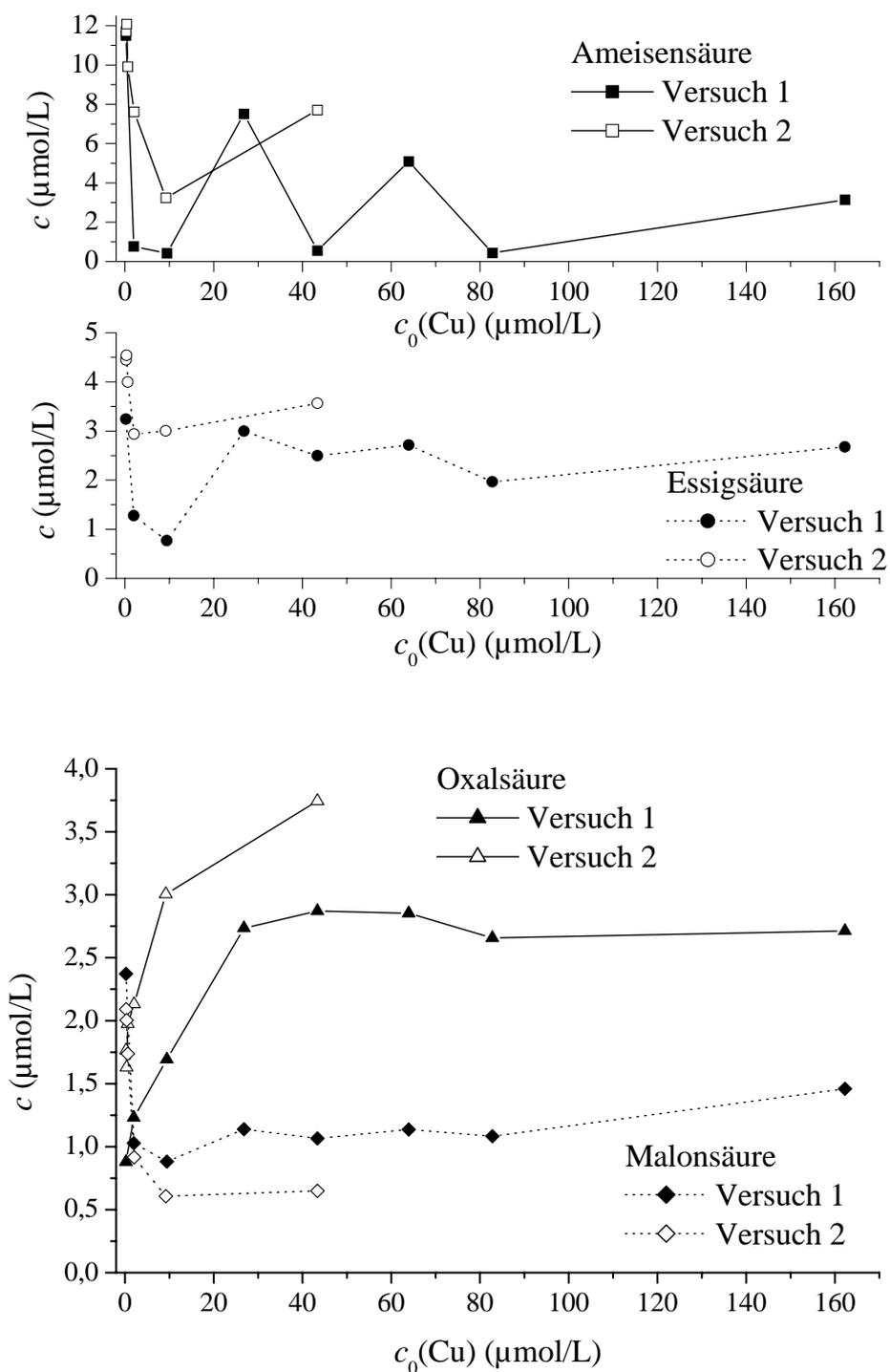


Abbildung 6.26: Entstehung niedermolekularer Carbonsäuren in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration nach 24-stündiger Bestrahlung (Versuch 1: $\beta_0(\text{DOC}) = 16,6 \text{ mg/L}$, Versuch 2: $\beta_0(\text{DOC}) = 16,9 \text{ mg/L}$).

gabe geeigneter Abfangreagenzien könnte der Einfluß der Hydroxylradikale und der Superoxidationen auf die Bildung niedermolekularer Carbonsäuren ermittelt werden. Zudem sollte der Einfluß der Metallionenkonzentration auf die Bildung dieser reaktiven Spezies ihrerseits untersucht werden.

6.5 Einfluß der Nitratkonzentration

Um den Einfluß der Nitratkonzentration auf den Abbau von DOM zu untersuchen, wurde das Hohlochseewasser im Verhältnis 1:2 verdünnt und mit Natriumnitrat in Konzentrationen bis zu 63,7 mg/L versetzt. Die durch Nitrat verursachte Erhöhung der UV-Absorption bei etwa 300 nm und die dadurch bedingte erhöhte Absorption von Lichtenergie während des Bestrahlungsversuchs war nur klein gegenüber der Absorption von DOM und konnte vernachlässigt werden.

Es zeigte sich, daß die Nitratkonzentration weder einen Einfluß auf die Bleichung noch auf die Mineralisierung hatte. Die Entstehung niedermolekularer aliphatischer Carbonsäuren wurde ebenfalls nicht signifikant beeinflusst (Abb. 6.27). Eine Abnahme der Nitratkonzentration bei der Bestrahlung konnte im Rahmen der relativen Fehlergrenzen von $< 2\%$, meist $< 1\%$, ebenfalls nicht beobachtet werden (Abb. 6.28).

Dies bedeutet, daß bei diesen Konzentrationsverhältnissen der nitratinduzierte Abbau praktisch keine Rolle bei den photochemisch induzierten Veränderungen von DOM spielte. Dies kann dadurch erklärt werden, daß Nitrat nur eine sehr schwache Absorptionsbande im Wellenlängenbereich solarer Strahlung hat ($\epsilon_{302\text{ nm}} = 7,2\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$) und die Quantenausbeute der Nitratphotolyse klein ist: $\Phi(\text{HO}\bullet) = 0,013$ ($\lambda = 313\text{ nm}$, $\text{pH} = 6,2\text{--}8,2$) [91].

Dies zeigt auch die folgende Abschätzung: Der UV-Sonnen-Simulator hat im UV-B-Bereich eine Photonenstromdichte von $1,58\cdot 10^{-5}\text{ Einstein}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$. Bei 24-stündiger Bestrahlung einer Probe mit $O = 10,8\text{ cm}^2$ treffen also $8,88\cdot 10^{20}$ Photonen auf die Probe. Unter den Versuchsbedingungen ($d = 3,3\text{ cm}$) beträgt die Absorption einer Nitratlösung mit $\beta = 62\text{ mg/L}$ ($c = 1\text{ mmol/L}$) nach Bouguer-Lambert-Beer $A_{302\text{ nm}} = 0,0238$. Daraus ergibt sich eine Transmission von $10^{-A} = 0,947$. 5,32% der Strahlung werden also von Nitrat absorbiert, was $4,72\cdot 10^{19}$ Photonen entspricht. Bei einer Quantenausbeute von $\Phi = 0,013$ entstehen $6,14\cdot 10^{17}$ Hydroxylradikale, was bei einem Volumen von $V = 35,6\text{ mL}$ einer Konzentration von $28,6\text{ }\mu\text{mol/L}$ entspricht. Unter der Annahme, daß 1 mol Hydroxylradikale 0,3 mol organischen Kohlenstoffs mineralisiert [114], entspricht dies einer DOC-Abnahme von $0,103\text{ mg/L}$. Tatsächlich wurde aber eine DOC-Abnahme von $10,7 \pm 0,1\text{ mg/L}$ auf $8,9 \pm 0,2\text{ mg/L}$ beobachtet. Zudem liegt der DOC des unverdünnten Hohlochseewassers bei $20,6\text{ mg/L}$ und $\beta(\text{NO}_3^-)$ bei $1,4\text{ mg/L}$. Die nitratinduzierte Bildung von Hydroxylradikalen spielt also keine Rolle beim Abbau von Hohlochsee-DOM durch Sonnenlicht. Die Untersuchungen und Überlegungen lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß Nitrat nur dann einen

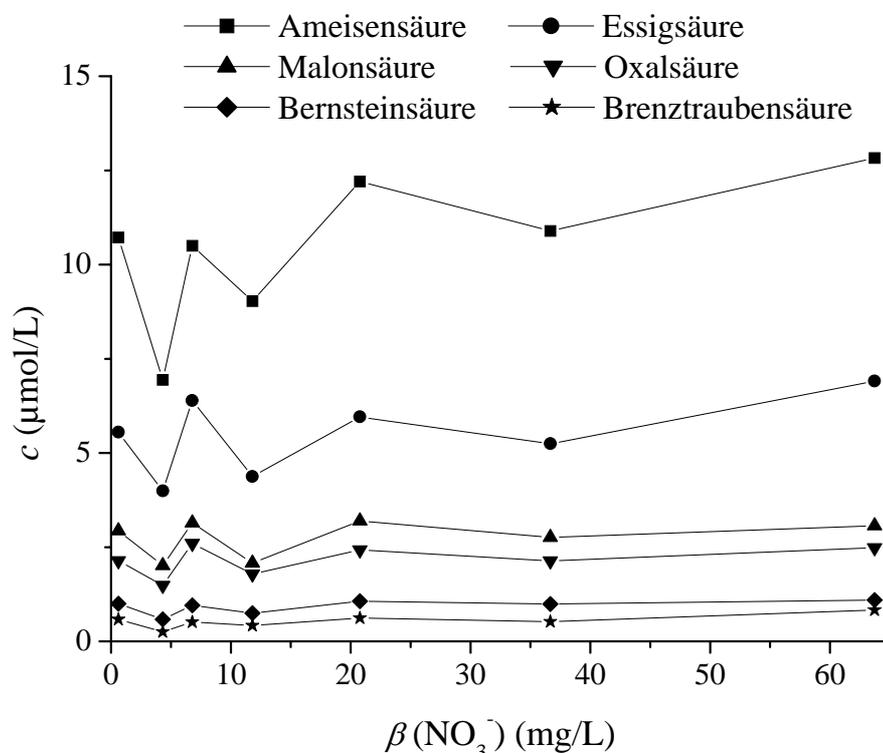


Abbildung 6.27: Einfluß der Nitratkonzentration auf die Bildung niedermolekularer aliphatischer Carbonsäuren bei der Bestrahlung des Hohlohseewassers HO18b im UV-Sonnen-Simulator ($t = 24$ h, $\beta_0(\text{DOC}) = 10,7$ mg/L, $\text{pH}_0 = 3,9$).

Einfluß auf den solarinduzierten Abbau von DOM hat, wenn im Gewässer niedrige DOC-Gehalte, niedrige Absorptionskoeffizienten a_λ und hohe Nitratkonzentrationen vorhanden sind. Nur dann kann der indirekte nitratinduzierte Abbau der DOM mit dem direkten konkurrieren.

6.6 Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit wurden die bei der Bestrahlung der DOM des Hohlohsees mit simuliertem UV-Sonnenlicht induzierten strukturellen Veränderungen mit verschiedenen spektroskopischen und chromatographischen Verfahren untersucht. Zur Bestrahlung diente ein kommerziell erhältlicher Sonnensimulator, der im UV-Bereich eine gute Übereinstimmung mit dem Spektrum des natürlichen Sonnenlichts zeigte. Auf Grund der absolut höheren Photonenstromdichten im Vergleich zur Sonneneinstrahlung im Juni in Mitteleuropa liefen die photochemischen Prozesse in den Laborversuchen schneller ab als in der Natur.

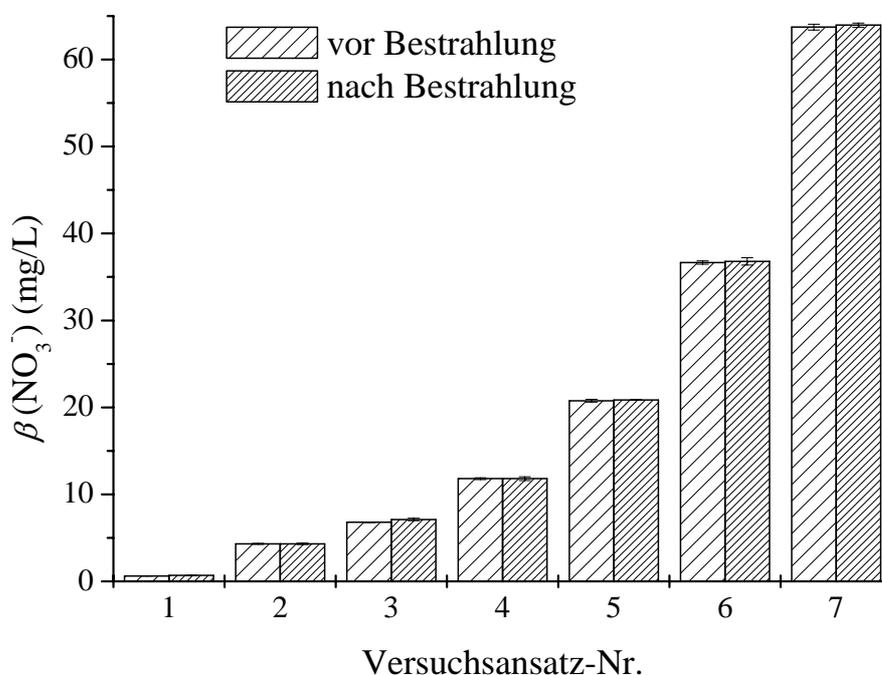


Abbildung 6.28: Nitratkonzentration des Hohlohseewassers HO18b vor und nach Bestrahlung im UV-Sonnen-Simulator ($t = 24$ h, $\beta_0(\text{DOC}) = 10,7$ mg/L, $\text{pH}_0 = 3,9$). Die Fehler wurden als 95%-Konfidenzintervalle aus $n = 3$ Proben berechnet.

Bei allen Versuchen wurde ein Teil der DOM des Hohlohsees mineralisiert, nach 24-stündiger Bestrahlung zwischen 10 und 20% des DOC. Die Geschwindigkeit der Mineralisierung war bei einem Anfangs-pH-Wert von 8,0 größer als bei 4,0 und nahm exponentiell mit der absorbierten Lichtenergie ab. Dies deutete darauf hin, daß die DOM einen solarphotochemisch refraktären Anteil enthielt.

Als weitere Gemeinsamkeit zeigte sich bei allen Versuchen eine Bleichung, also eine Abnahme der UV/VIS-Absorption. Auch die spezifische, auf den jeweiligen DOC-Wert bezogene, UV-Absorption nahm ab und war ein Indiz für die Abnahme des relativen Anteils aromatischer und olefinischer Substrukturen der DOM. Diese war bei sauren pH-Werten ausgeprägter als bei neutralen. Das Ausmaß der Bleichung war nicht im gesamten Wellenlängenbereich konstant sondern es wurde ein relatives Maximum bei 345 nm gefunden, welches mit der Wellenlänge übereinstimmte, bei der der größte Lichtenergiebetrag absorbiert wurde. Die Bleichung in einem beliebigen Teil des Spektrums konnte jedoch auch von Photonen anderer Wellenlänge hervorgerufen werden. Die Photobleichung hing nicht in einfacher Weise vom pH-Wert ab. Bei einer Erhöhung des pH-Wertes von 2 auf 3 nahm sie zunächst zu um

dann bis zu einem pH-Wert von 8 abzusinken.

Die exponentielle Abnahme der integrierten Fluoreszenzintensität bei $\text{pH}_0 = 8,0$ deutete ebenfalls auf einen Verlust aromatischer und olefinischer Gruppen hin, wobei eine Reihe weiterer Veränderungen der DOM-Struktur zu dem selben Effekt führen könnten. Dagegen zeigte sich bei der NMR-Spektroskopie keine Abnahme aromatischer und olefinischer Einheiten, wohl aber eine von O-Alkyl-, Carbonyl- und Carboxylgruppen. Der Anteil aliphatischer Struktureinheiten nahm zu. Die Veränderungen waren im Rahmen der Meßfehler jedoch nicht signifikant.

Mittels Größenausschlußchromatographie wurde gezeigt, daß bei den Bestrahlungsversuchen die mittlere Molmasse der DOM kontinuierlich abnahm. Zudem erwies sich die SEC als geeignete Methode zur Charakterisierung struktureller DOM-Veränderungen. So war die Abnahme des $\beta(\text{CDOC})/\beta(\text{DOC})$ -Verhältnisses ein Indiz für die Abnahme des relativen Anteils an Carboxylgruppen und für die Zunahme des Anteils an unpolaren, hydrophoben Gruppen. Dieser Effekt war bei $\text{pH}_0 = 8,0$ ausgeprägter als bei $\text{pH}_0 = 4,0$.

Niedermolekulare aliphatische Carbonsäuren waren wichtige Produkte des photochemischen Abbaus der DOM. Die IC erwies sich hier als sehr sensitive Methode, die keine Probenvorbereitung erforderte. Da der Leitfähigkeitsdetektor ein unspezifischer Detektor ist, wurde zur schnellen, qualitativen Bestätigung der Ergebnisse die CE als Referenzmethode eingesetzt. In quantitativer Hinsicht waren Ameisen-, Essig-, Oxal- und Malonsäure die wichtigsten freigesetzten Carbonsäuren. Zusätzlich konnten noch Bernstein- und Brenztraubensäure nachgewiesen werden. Nach 24-stündiger Bestrahlung entsprachen sie einem Anteil von 5,5% des DOC bei $\text{pH}_0 = 4,0$ und von 3,8% bei $\text{pH}_0 = 8,0$. Die Unterschiede in der Bildungskinetik deuteten darauf hin, daß Oxal-, Glykol- und Milchsäure nicht nur photochemisch aus DOM freigesetzt sondern zugleich auch abgebaut wurden. Da Carbonsäuren mit zusätzlichem Sauerstoffsubstituenten in α -Position durch Eisen(III)ionen schneller photokatalytisch abgebaut werden als strukturanaloge Carbonsäuren ohne α -O, waren die Ergebnisse ein Indiz für einen eisenkatalysierten photochemischen Abbau.

Durch die Bestrahlung wurde die Bioverwertbarkeit der DOM des Hohlohsees deutlich erhöht, was typisch für refraktäres, huminstoffreiches Material ist. Der durch biologische Verwertung induzierte DOC-Abbau übertraf den rein photochemischen. Die eine Hälfte des bioverwertbaren Materials konnte hydrophilen Substanzen zugeordnet werden, die andere hydrophoben mit einer möglicherweise verringerten Anzahl an Carboxylgruppen. Die niedermolekularen Carbonsäuren konnten zu einem erheblichen Anteil (33%) der Gesamtheit der bioverwertbaren Substanzen zugeordnet werden. Die bioverwertbaren hydrophilen Photoprodukte bestanden sogar zu einem Großteil aus niedermolekularen aliphatischen Carbonsäuren (59%). Die Kombination von Einzelstoffanalytik und SEC hat sich somit als eleganter Ansatz erwiesen, die strukturellen Eigenschaften der beim Photoabbau aus DOM entstandenen bioverwertbaren Substanzen weitergehend zu charakterisieren.

Die Versuche zum Einfluß der Milieubedingungen auf den solarinduzierten photochemischen Abbau von DOM haben einen erheblichen Einfluß des gelösten Eisens gezeigt. Mit zunehmendem Eisengehalt wurde die Bleichung und die Freisetzung niedermolekularer Carbonsäuren verstärkt. Durch Zugabe des natürlichen Komplexbildners DFOM konnten diese Effekte verringert werden. Ursächlich für dieses Verhalten ist der photochemisch induzierte Redoxzyklus von Eisen(III)- und Eisen(II)ionen, der zu einer Decarboxylierung und Oxidation der DOM führt. Die Entstehung von Fe(II)ionen bei der Bestrahlung konnte experimentell gezeigt werden. Niedermolekulare Carbonsäuren werden zum einen eisenkatalysiert aus DOM freigesetzt, zum anderen unterliegen sie selbst einem eisenkatalysierten Abbau. Bei den Versuchen mit dem Hohlohseewasser überwog der erste Prozeß. Der Mechanismus der Carbonsäureentstehung aus DOM sollte Anlaß zu weiteren Untersuchungen geben.

Da der Eisenredoxzyklus beim photochemischen Abbau der DOM eine wesentliche Rolle spielt, müssen die strukturellen Veränderungen zu diesem Mechanismus in Beziehung gesetzt werden. Die bei den SEC-Messungen aus der gefundenen Abnahme des $\beta(\text{CDOC})/\beta(\text{DOC})$ -Verhältnis gefolgerte Zunahme hydrophober Gruppen und die Abnahme der Carboxylgruppen kann mit Decarboxylierungsreaktionen erklärt werden. Diese schließen sich direkt an den LMCT-Übergang an (vgl. Abb. 2.4, S. 28). Bei höheren pH-Werten ist ein größerer Anteil der Carboxylgruppen der DOM deprotoniert und kann Eisenzentralatome komplexieren. Zudem wird die Rück-Oxidation der Eisen(II)ionen durch Hydroxidionen beschleunigt. Damit könnte die größere Tendenz zur Decarboxylierung und Mineralisierung bei neutralen pH-Werten erklärt werden. Dies stimmt auch mit den bei höheren pH-Werten gefundenen niedrigeren Konzentrationen an niedermolekularen Carbonsäuren überein. Dagegen überwiegt bei sauren pH-Werten die Bleichung und damit die Abnahme des Gehalts an aromatischen und olefinischen Gruppen. Die Spaltung aromatischer Ringe kann durch Superoxidanionen verursacht werden, wie Versuche mit Ligninmodellverbindungen gezeigt haben (Abb. 2.8, S. 40).

Zugegebene Kupfer(II)ionen verringerten dagegen die Photobleichung der DOM, möglicherweise durch Quenchen angeregter Singulett-Zustände. Bezogen auf die Freisetzung niedermolekularer Carbonsäuren zeigte Cu(II) eine doppelte Wirkung. Die Bildung von Oxalsäure wurde verstärkt, die aller anderen Säuren wurde verringert. Die Ergebnisse verdeutlichten die Notwendigkeit, die komplexen photochemischen Prozesse in Gewässern mittels Einzelstoffanalytik zu beschreiben, da mit der alleinigen Untersuchung summarischer Parameter derartige doppelte Wirkungen nicht erfaßt werden.

Die nitratinduzierte, photochemische Bildung von Hydroxylradikalen hatte in gewässerrelevanten Nitratkonzentration keinen Einfluß auf die Mineralisierung und Bleichung der DOM sowie die Freisetzung niedermolekularer Carbonsäuren. Die Nitratkonzentration veränderte sich ebenfalls nicht. Nitrat hat nur dann einen Ein-

fluß auf den solarinduzierten Abbau von DOM, wenn im Gewässer niedrige DOC-Gehalte, niedrige Absorptionskoeffizienten und hohe Nitratkonzentrationen vorhanden sind. Die verwendete ionenchromatographische Methode hatte den Vorteil, daß sie eine gleichzeitige Quantifizierung von Carbonsäuren und Nitrat erlaubte.

Wer A sagt, der muß nicht B sagen -
er kann auch erkennen, daß A falsch war.
Bertolt Brecht

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Die Hydrosphäre der Erde enthält große Mengen organischer Kohlenstoffverbindungen, die zum großen Teil als DOM (dissolved organic matter = gelöste organische Materie) vorliegen. DOM besteht zu einem großen Teil aus Huminstoffen (HS). Darunter wird ein Gemisch aus höhermolekularen, biogenen und refraktären organischen Substanzen verstanden, die durch Ab-, Auf- und Umbauprozesse von natürlichen Substanzen entstehen. DOM ist in aquatischen Systemen an einer Vielzahl von biogeochemischen Reaktionen und Prozessen beteiligt. Auf Grund ihrer Fähigkeit Licht im Spektralbereich des natürlichen Sonnenlichts zu absorbieren, spielt sie eine dominierende Rolle bei photochemisch induzierten Reaktionen in den oberen Schichten von Gewässern. Diese Photoreaktionen haben eine große Bedeutung im globalen Kohlenstoffkreislauf.

Das Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung struktureller Bestandteile von DOM und ihrer Reaktionen. Dazu wurden Abbauprozesse mit Natronlauge gemacht, die Kinetik bestimmt, und der Einfluß der DOM-Herkunft untersucht. Der solarinduzierte Abbau von DOM wurde durch Bestrahlungsversuche mit simuliertem UV-Sonnenlicht eruiert. Hier lag der Schwerpunkt auf der Untersuchung der Einflußfaktoren Bestrahlungszeit, pH-Wert sowie Nitrat- und Metallkonzentration. Die auf molekularer Ebene stattfindenden Reaktionen wurden mittels spektroskopischer Methoden und der Größenausschlußchromatographie charakterisiert. Als wichtige bioverwertbare Abbauprodukte wurden niedermolekulare aliphatische Carbonsäuren bestimmt. Diese wurden mit zwei unterschiedlichen Methoden quantifiziert, der Ionenaustauschchromatographie mit Detektion der elektrischen Leitfähigkeit und der Kapillaronenelektrophorese mit indirekter UV-Detektion.

Die ionenchromatographische Methode zeichnete sich durch Nachweisgrenzen im submikromolaren Bereich bei relativen Standardabweichungen der Injektion von we-

niger als 5% aus. Die kapillarelektrophoretische Methode war mit Nachweisgrenzen im unteren mikromolaren Bereich deutlich weniger sensitiv, wobei die Analysenzeit jedoch nur etwa ein Drittel betrug. Bei beiden Methoden konnten wäßrige Proben ohne weitere Vorbereitung direkt untersucht werden. Die Anwendung von zwei verschiedenen analytischen Methoden war wegen der substanzunspezifischen Detektion nötig gewesen. Anhand des Abbaus einer Fulvinsäure mit Natronlauge und anhand des Abbaus der DOM des Hohlohsees, eines Braunwassersees im Nordschwarzwald, mit simuliertem UV-Sonnenlicht konnte gezeigt werden, daß sich die beiden unterschiedlichen Trennprinzipien ergänzen und die Bestimmung niedermolekularer aliphatischer Carbonsäuren in komplexen Matrices ermöglichen.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist, daß im Gegensatz zu Literaturausagen bei der verwendeten ionenchromatographischen Methode mit suppressierter Leitfähigkeitsdetektion und Hydroxideluenten nicht-lineare Kalibrierfunktionen auftreten. Die gemessenen Kalibrierdaten ließen sich in vielen Fällen durch quadratische Regressionsfunktionen signifikant besser beschreiben als durch lineare. Die Anwendung einer linearen Regressionsfunktion kann Fehler in einer Größenordnung von bis zu 7% verursachen. Die experimentellen Ergebnisse konnten durch theoretische Überlegungen vorhergesagt werden. Bei kleinen Konzentrationen liegen die Ursachen für die Abweichungen von der Linearität in der Eigendissoziation des Wassers begründet und bei großen Konzentrationen in der unvollständigen Dissoziation von schwachen Säuren. Der qualitative Verlauf der experimentell erhaltenen Kalibrierdaten konnte durch die Berechnungen gut wiedergegeben werden. In quantitativer Hinsicht zeigten sich Abweichungen, die vermutlich durch weitere beeinflussende Parameter verursacht wurden. Für die Praxis wurde empfohlen, mit den experimentell gemessenen Kalibrierdaten je nach Analyt und Konzentrationsbereich eine lineare oder eine quadratische Regression durchzuführen.

DOM wurde bei der Reaktion mit Natronlauge aufgrund des Abbaus aromatischer und olefinischer Chromophore gebleicht, die Intensität der UV/VIS-Absorption nahm ab. Der größte Effekt zeigte sich im sichtbaren Spektralbereich. Die Verringerung der Absorption mit der Reaktionszeit konnte bei bestimmten Wellenlängen gut durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden. In anderen Wellenlängenbereichen zeigte sich bei kurzen Reaktionszeiten im Fall der DOM des Hohlohseewassers aber auch eine Zunahme der Absorption. Aus den besonders reaktiven Substrukturen wurden neue Chromophore gebildet oder die bestehenden hyperchrom modifiziert.

Die Verringerung des mittleren hydrodynamischen Radius und damit der Molmasse einer Fulvinsäure nach alkalischer Behandlung wurde mittels Größenausschlußchromatographie gezeigt. Die neu gebildeten Größenfraktionen bestanden zu einem erheblichen Anteil aus niedermolekularen aliphatischen Carbonsäuren, vor allem Ameisen-, Oxal- und Essigsäure neben Glykol-, Bernstein-, Tartron- und Äpfelsäure. Die Kinetik ihrer Freisetzung war langsamer als diejenige, die bei der Verseifung von Carbonsäureestern gefunden wird und konnte zudem nur schlecht

durch ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung beschrieben werden. Entgegen Thesen aus der Literatur sind Estergruppen zu einem geringeren Teil an der Entstehung von niedermolekularen aliphatischen Carbonsäuren beteiligt.

Die HS-Fractionen eines Kläranlagenablaufs wurden durch Natronlauge deutlich weniger gebleicht als die des Hohlohseewassers, was mit ihrem geringeren Sauerstoffgehalt und ihrem höheren Gehalt an Kohlenhydraten und Proteinen korrelierte. Zwischen 6 und 17% des ursprünglichen DOC konnten nach 48-stündiger Reaktion bei 100 °C niedermolekularen aliphatischen Carbonsäuren zugeordnet werden, wobei aus den Hohlohsee-HS größere Mengen freigesetzt wurden als aus den Abwasser-HS. In fast allen Proben wurden Ameisen- und Oxalsäure in den größten Mengen freigesetzt und stellten einen maßgeblichen Anteil an den hydrophilen Reaktionsprodukten dar. Die Menge an freigesetzter Tartronsäure, einer Hydroxycarbonsäure, korrelierte entgegen Thesen aus der Literatur nicht mit den Kohlenhydratgehalten. Zwar erschwerten die Heterogenität der HS und die zahlreichen möglichen Reaktionen eine genauere Identifizierung der Vorläufersubstanzen und -strukturen, die Bestimmung aliphatischer Carbonsäuren nach alkalischem Abbau von HS erwies sich jedoch als geeignete, operationell definierte Vorgehensweise zur Charakterisierung der Präkursoren in Abhängigkeit von ihrer Herkunft, ihrem Alter und ihrer Fraktion.

Durch Bestrahlung der DOM des Hohlohsees mit simuliertem UV-Sonnenlicht wurden komplexe photochemische Reaktionen ausgelöst, die sowohl zu einer partiellen Mineralisierung der DOM als auch zu ihrer Bleichung führten. Nach 24-stündiger Bestrahlung betrug der Verlust an gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC = dissolved organic carbon) zwischen 10 und 20%. Während die Geschwindigkeit der Mineralisierung bei einem Anfangs-pH-Wert von 8,0 größer als bei 4,0 war, fand sich in Bezug auf die Bleichung das entgegengesetzte Verhalten. Die spezifische UV-Absorption, die auf den jeweiligen DOC-Wert bezogen ist, nahm ebenfalls mit der absorbierten Lichtenergie ab. Aromatische und olefinische Substrukturen wurden bevorzugt abgebaut. Die Wellenlänge des relativen Maximums der Bleichung fiel mit derjenigen zusammen, bei der der größte Lichtenergiebetrag absorbiert wurde.

Mittels Größenausschlußchromatographie (SEC) konnte nicht nur gezeigt werden, daß die mittlere Molmasse der DOM mit der absorbierten Energie abnahm, sondern die SEC eignete sich auch zur Charakterisierung struktureller DOM-Veränderungen. Die Abnahme des relativen Anteils des chromatographierbaren DOC deutete auf eine Abnahme des relativen Anteils an Carboxylgruppen, hervorgerufen durch Decarboxylierungsreaktionen, und auf eine Zunahme des Anteils an unpolaren, hydrophoben Gruppen hin. Der Effekt wurde durch eine Erhöhung des Ausgangs-pH-Wertes von $\text{pH}_0 = 4,0$ auf 8,0 verstärkt. Ein bedeutender Anteil der Photoprodukte konnte niedermolekularen aliphatischen Carbonsäuren zugeordnet werden, hauptsächlich Ameisen-, Essig-, Oxal- und Malonsäure neben Bernstein- und Brenztraubensäure. Am Gesamt-DOC hatten sie nach 24-stündiger Bestrahlung Anteile von 5,5% ($\text{pH}_0 = 4,0$) und 3,8% ($\text{pH}_0 = 8,0$). Die Unterschiede in der Bildungskinetik

deuteten darauf hin, daß solche Carbonsäuren, die in α -Position zur Carboxylgruppe einen Sauerstoffsubstituenten tragen, sowohl photochemisch aus DOM freigesetzt als auch metallkatalysiert abgebaut wurden. An der nach der Bestrahlung gefundenen besseren Bioverwertbarkeit der DOM hatten die Carbonsäuren einen Anteil von etwa einem Drittel. Insgesamt gesehen war die photochemisch-biologische Abnahme des DOC etwa dreimal größer als die rein photochemische. Die verwertbaren Photoprodukte bestanden jeweils zur Hälfte aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Anteil. Mehr als die Hälfte des hydrophilen Anteils konnte den quantifizierten Carbonsäuren zugeordnet werden. Die Kombination von Einzelstoffanalytik und SEC erwies sich somit als eleganter Ansatz zur strukturellen Charakterisierung der bioverwertbaren Photoprodukte.

Gelöstes Eisen wirkt in Oberflächenwässern als Photokatalysator der Mineralisierung und Bleichung von DOM. Dieses Verhalten konnte in der vorliegenden Arbeit anhand der Erhöhung des Eisengehaltes des Hohlohseewasser und anhand der Überführung des an die DOM komplexierten Eisens in eine photochemisch inaktive Form bestätigt werden. Niedermolekulare Carbonsäuren wurden zum einen eisenkatalysiert aus DOM freigesetzt, zum anderen unterlagen sie selbst einem eisenkatalysierten Abbau, wobei in dieser Arbeit der erste Prozeß überwog. Zugegebene Kupfer(II)ionen verringerten dagegen die Photobleichung der DOM. Die Freisetzung niedermolekularer Carbonsäuren wurde durch Cu(II) im Fall der Oxalsäure verstärkt, im Fall aller anderen Säuren dagegen verringert. Die Ergebnisse verdeutlichten die Notwendigkeit der Einzelstoffanalytik, da mit der alleinigen Untersuchung summarischer Parameter derartige überlagerte Wirkungen nicht aufgelöst werden können. Nitrat hatte in gewässerrelevanten Konzentrationen wegen der hohen Lichtabsorption der DOM des Hohlohsees keinen Einfluß auf die Mineralisierung, die Bleichung und die Freisetzung niedermolekularer Carbonsäuren.

Zusammenfassend hat diese Arbeit gezeigt, daß niedermolekulare Carbonsäuren eine bedeutende Rolle beim solarinduzierten Abbau von natürlicher organischer Materie in Gewässern spielen. Der solarphotochemische Abbau stellt wiederum einen wichtigen Bestandteil des globalen Kohlenstoffkreislaufs dar. Carbonsäuren wirken als Bindeglied zwischen der rein abiotischen, photochemischen Umwandlung der organischen Materie und ihrer biologischen Verwertung. Die Gegenwart redoxaktiver Metallionen beeinflusst in entscheidendem Maße die komplexen Prozesse, die zur Mineralisierung und Bleichung der organischen Materie sowie zur Bildung der Carbonsäuren führen. Die exakte Quantifizierung der Säuren mittels Ionenchromatographie erfordert oftmals den Einsatz nicht-linearer Kalibrierfunktionen.

7.2 Ausblick

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit ergeben sich eine Reihe von Fragestellungen, die zu weiteren Untersuchungen Anlaß geben.

- Es stellt sich die Frage, ob die gefundene Zunahme der UV/VIS-Absorption bei der Reaktion von DOM mit Natronlauge nach kurzen Reaktionszeiten auch bei definierten Einzelsubstanzen auftritt. Falls dies der Fall sein sollte, so könnte die Identifizierung der Struktur der Reaktionsprodukte mit leistungsfähigen analytischen Methoden detailliertere Informationen über die Reaktionen der DOM liefern. Das Gleiche gilt für die durch Bestrahlung hervorgerufenen Veränderungen der spektroskopischen Eigenschaften.
- Die Bestimmung niedermolekularer aliphatischer Carbonsäuren nach alkalischem Abbau von DOM erfolgte in dieser Arbeit an HS-Fractionen eines Braun- und eines Abwassers. Die Methode sollte auf weitere Proben ausgedehnt werden, beispielsweise HS aus Bodensicker-, Grund- und Flußwässern, um die erhaltenen Ergebnisse zu bestätigen und weiterzuführen.
- Zum Mechanismus der Entstehung niedermolekularer Carbonsäuren bei der Bestrahlung von DOM mit Sonnenlicht gibt es bisher kaum Vorstellungen. Eisen(III)ionen scheinen eine wichtige Rolle bei diesen Prozessen zu spielen, möglicherweise über intermediär gebildete, reaktive Sauerstoffspezies wie Superoxidationen und Hydroxylradikale. Deren Einfluß könnte durch Zugabe spezifischer Abfangreagenzien experimentell erfaßt werden.
- Gelöste Kupfer(II)ionen wirkten sich in der vorliegenden Arbeit hemmend auf die Bleichung und wahrscheinlich auch die Mineralisierung der DOM aus, obwohl sich in der Literatur Aussagen zur katalytischen Wirkung beim solarphotochemischen Abbau definierter Einzelsubstanzen finden. Dieses Verhalten sollte anhand von Versuchen mit Wässern anderen Ursprungs verifiziert werden. Dabei sollte auch der Einfluß von Kupfer auf die Bildung reaktiver Sauerstoffspezies untersucht werden.
- Zudem könnte die Entwicklung eines sensitiven analytischen Verfahrens, welches spezifisch die Redoxübergänge von Cu(II) und Cu(I) erfaßt, zu einem tieferen Verständnis der Photochemie von Kupferkomplexen in Gewässern beitragen.

Literaturverzeichnis

- [1] HOLLEMAN, A. F., E. WIBERG und N. WIBERG: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 91.-100. Auflage, 1985.
- [2] PANTOJA, S. und S. WAKEHAM: *Marine Organic Geochemistry: A General Overview*. In: GIANGUZZA, A., E. PELIZZETTI und S. SAMMARTANO (Herausgeber): *Chemical Processes in Marine Environments*, Seiten 43–74. Springer, Berlin, 2000.
- [3] AIKEN, G. R., D. M. MCKNIGHT, R. WERSHAW und P. MACCARTHY (Herausgeber): *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water - Geochemistry, Isolation, and Characterization*. John Wiley and Sons, New York, 1985.
- [4] THURMAN, M.: *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Martinus Nijhoff / Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht, 1985.
- [5] STEVENSON, J.: *Humus Chemistry*. John Wiley and Sons, Chichester, 1982.
- [6] MACCARTHY, P.: *The Principles of Humic Substances*. *Soil Sci.*, 166:738–751, 2001.
- [7] HAYES, M. H. B., P. MACCARTHY, R. L. MALCOLM und R. S. SWIFT (Herausgeber): *Humic Substances II - In Search of Structure*. John Wiley and Sons, Chichester, 1989.
- [8] SONNENBERG, L. B., J. D. JOHNSON und R. F. CHRISTMAN: *Chemical Degradation of Humic Substances for Structural Characterization*. In: SUFFET, I. H. und P. MACCARTHY (Herausgeber): *Aquatic Humic Substances - Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, Band 219 der Reihe *Advances in Chemistry Series*, Seiten 3–23. American Chemical Society, Washington DC, 1989.
- [9] HAYES, M. H. B. und R. S. SWIFT: *The Chemistry of Soil Organic Colloids*. In: GREENLAND, D. J. und M. H. B. HAYES (Herausgeber): *The Chemistry of Soil Constituents*, Seiten 179–320. John Wiley and Sons, Chichester, 1978.

- [10] KIRK, J. T. O.: *Optics of UV-B Radiation in Natural Waters*. Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol., 43:1–16, 1994.
- [11] KARENTZ, D., M. L. BOTHWELL, R. B. COFFIN, A. HANSON, G. J. HERNDL, S. S. KILHAM, M. P. LESSER, M. LINDELL, R. E. MOELLER, D. P. MORRIS, P. J. NEALE, R. W. SANDERS, C. S. WEILER und R. G. WETZEL: *Impact of UV-B Radiation on Pelagic Freshwater Ecosystems: Report of Working Group on Bacteria and Phytoplankton*. Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol., 43:31–69, 1994.
- [12] LEAN, D.: *Attenuation of Solar Radiation in Humic Waters*. In: HESSEN, D. O. und L. J. TRANVIK (Herausgeber): *Aquatic Humic Substances - Ecology and Biogeochemistry*, Seiten 109–124. Springer, Berlin, 1998.
- [13] MÜNSTER, U., K. SALONEN und T. TULONEN: *Decomposition - Photochemical Degradation of Dissolved Organic Carbon and its Ecological Significance*. In: KESKITALO, J. und P. ELORANTA (Herausgeber): *Limnology of Humic Waters*, Seiten 225–264. Backhuys Publishers, Leiden, 1999.
- [14] COOPER, W. J., R. G. ZIKA, R. G. PETASNE und A. M. FISCHER: *Sunlight-Induced Photochemistry of Humic Substances in Natural Waters: Major Reactive Species*. In: SUFFET, I. H. und P. MACCARTHY (Herausgeber): *Aquatic Humic Substances - Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, Band 219 der Reihe *Advances in Chemistry Series*, Seiten 333–362. American Chemical Society, Washington DC, 1989.
- [15] HOIGNÉ, J., B. C. FAUST, W. R. HAAG, F. E. SCULLY, JR. und R. G. ZEPP: *Aquatic Humic Substances as Sources and Sinks of Photochemically Produced Transient Radicals*. In: SUFFET, I. H. und P. MACCARTHY (Herausgeber): *Aquatic Humic Substances - Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, Band 219 der Reihe *Advances in Chemistry Series*, Seiten 363–381. American Chemical Society, Washington DC, 1989.
- [16] BLOUGH, N. V. und R. G. ZEPP: *Reactive Oxygen Species in Natural Waters*. In: FOOTE, C. S., J. S. VALENTINE, A. GREENBERG und J. F. LIEBMAN (Herausgeber): *Active Oxygen in Chemistry*, Band 2 der Reihe *Structure Energetics and Reactivity in Chemistry Series*, Seiten 280–333. Chapman and Hall, London, 1995.
- [17] FRIMMEL, F. H.: *Photochemical Aspects Related to Humic Substances*. Environ. Int., 20:373–385, 1994.

- [18] MORAN, M. A. und R. G. ZEPP: *Role of Photoreactions in the Formation of Biologically Labile Compounds from Dissolved Organic Matter*. *Limnol. Oceanogr.*, 42:1307–1316, 1997.
- [19] MOPPER, K. und D. J. KIEBER: *Photochemistry and the Cycling of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Phosphorous*. In: HANSELL, D. A. und C. A. CARLSON (Herausgeber): *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, Seiten 455–507. Academic Press, San Diego, 2002.
- [20] BLOUGH, N. V. und R. DEL VECCHIO: *Chromophoric DOM in the Coastal Environment*. In: HANSELL, D. A. und C. A. CARLSON (Herausgeber): *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, Seiten 509–546. Academic Press, San Diego, 2002.
- [21] MADRONICH, S.: *Increases in Biologically Damaging UV-B Radiation Due to Stratospheric Ozone Reductions: A Brief Review*. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.*, 43:17–30, 1994.
- [22] ZEPP, R. G., T. V. CALLAGHAN und D. J. ERICKSON: *Effects of Enhanced Solar Ultraviolet Radiation on Biogeochemical Cycles*. *J. Photochem. Photobiol.*, B, 46:69–82, 1998.
- [23] PELDSZUS, S., P. M. HUCK und S. A. ANDREWS: *Determination of Short-Chain Aliphatic, Oxo- and Hydroxyacids in Drinking Water at Low Microgram per Liter Concentrations*. *J. Chromatogr. A*, 723:27–34, 1996.
- [24] LUCY, C. A.: *What are the Unanswered (and Unasked) Questions in Ion Analysis?* *J. Chromatogr. A*, 804:3–15, 1998.
- [25] PARSONS, J. W.: *Hydrolytic Degradations of Humic Substances*. In: HAYES, M. H. B., P. MACCARTHY, R. L. MALCOLM und R. S. SWIFT (Herausgeber): *Humic Substances II - In Search of Structure*, Seiten 99–120. John Wiley and Sons, Chichester, 1989.
- [26] MANTOURA, R. F. C. und J. P. RILEY: *The Analytical Concentration of Humic Substances from Natural Waters*. *Anal. Chim. Acta*, 76:97–106, 1975.
- [27] PEURAVUORI, J. und K. PIHLAJA: *Structural Characterization of Humic Substances*. In: KESKITALO, J. und P. ELORANTA (Herausgeber): *Limnology of Humic Waters*, Seiten 22–39. Backhuys Publishers, Leiden, 1999.
- [28] MCKNIGHT, D. M. und G. R. AIKEN: *Sources and Age of Aquatic Humus*. In: HESSEN, D. O. und L. J. TRANVIK (Herausgeber): *Aquatic Humic Substances - Ecology and Biogeochemistry*, Seiten 9–39. Springer, Berlin, 1998.

- [29] SUFFET, I. H. und P. MACCARTHY (Herausgeber): *Aquatic Humic Substances - Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, Band 219 der Reihe *Advances in Chemistry Series*. American Chemical Society, Washington DC, 1989.
- [30] ABBT-BRAUN, G.: *Praktische Aspekte von Huminstoffen*. In: DVGW (Herausgeber): *Wasserchemie für Ingenieure - Lehr- und Handbuch Wasserversorgung*, Band 5, Seiten 69–95. Oldenbourg, München, 1993.
- [31] ABBT-BRAUN, G.: *Refraktäre Organische Säuren (Huminstoffe) in Aquatischen Systemen - Vorkommen, Reaktionen und Charakterisierung*. In: WAGNER, R. (Herausgeber): *Wasser-Kalender 1997*, Seiten 112–141. Erich Schmidt, Berlin, 1996.
- [32] FRIMMEL, F. H.: *Development in Aquatic Humic Chemistry*. *Agronomie*, 20:451–463, 2000.
- [33] FRIMMEL, F. H.: *Aquatic Humic Substances*. In: HOFRICHTER, M. und A. STEINBÜCHEL (Herausgeber): *Lignin, Humic Substances and Coal*, Band 1 der Reihe *Biopolymers*, Seiten 301–324. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [34] MACCARTHY, P. und J. RICE: *Spectroscopic Methods (other than NMR) for Determining Functionality in Humic Substances*. In: AIKEN, G. R., D. M. MCKNIGHT, R. WERSHAW und P. MACCARTHY (Herausgeber): *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water - Geochemistry, Isolation, and Characterization*, Seiten 527–559. John Wiley and Sons, New York, 1985.
- [35] BLOOM, P. R. und J. A. LEENHEER: *Vibrational, Electronic, and High-Energy Spectroscopic Methods for Characterizing Humic Substances*. In: HAYES, M. H. B., P. MACCARTHY, R. L. MALCOLM und R. S. SWIFT (Herausgeber): *Humic Substances II - In Search of Structure*, Seiten 409–446. John Wiley and Sons, Chichester, 1989.
- [36] ABBT-BRAUN, G. und F. H. FRIMMEL: *The Relevance of Reference Materials - Isolation and General Characterization*. In: FRIMMEL, F. H., G. ABBT-BRAUN, K. G. HEUMANN, B. HOCK, H.-D. LÜDEMANN und M. SPITELLER (Herausgeber): *Refractory Organic Substances in the Environment*, Seiten 1–38. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [37] BLOUGH, N. V. und S. A. GREEN: *Spectroscopic Characterization and Remote Sensing of Nonliving Organic Matter*. In: ZEPP, R. G. und C. SONNTAG (Herausgeber): *The Role of Nonliving Organic Matter in the Earth's Carbon Cycle*, Seiten 23–45. John Wiley and Sons, Chichester, 1995.

- [38] SULZBERGER, B.: *Photooxidation of Dissolved Organic Matter: Role for Carbon Bioavailability and for the Penetration Depth of Solar UV-Radiation*. In: GIANGUZZA, A., E. PELIZZETTI und S. SAMMARTANO (Herausgeber): *Chemical Processes in Marine Environments*, Seiten 75–90. Springer, Berlin, 2000.
- [39] MILLER, W. L.: *Effects of UV Radiation on Aquatic Humus: Photochemical Principles and Experimental Considerations*. In: HESSEN, D. O. und L. J. TRANVIK (Herausgeber): *Aquatic Humic Substances - Ecology and Biogeochemistry*, Seiten 125–143. Springer, Berlin, 1998.
- [40] MORAN, M. A., W. M. SHELDON, JR. und R. G. ZEPP: *Carbon Loss and Optical Property Changes during Long-Term Photochemical and Biological Degradation of Estuarine Dissolved Organic Matter*. *Limnol. Oceanogr.*, 45:1254–1264, 2000.
- [41] WHITEHEAD, R. F., S. DE MORA, S. DEMERS, M. GOSSELIN, P. MONFORT und B. MOSTAJIR: *Interactions of Ultraviolet-B Radiation, Mixing, and Biological Activity on Photobleaching of Natural Chromophoric Dissolved Organic Matter: A Mesocosm Study*. *Limnol. Oceanogr.*, 45:278–291, 2000.
- [42] DEL VECCHIO, R. und BLOUGH N. V.: *Photobleaching of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Natural Waters: Kinetics and Modeling*. *Mar. Chem.*, 78:231–253, 2002.
- [43] MORRIS, D. P. und B. R. HARGREAVES: *The Role of Photochemical Degradation of Dissolved Organic Carbon in Regulating the UV Transparency of Three Lakes on Pocono Plateau*. *Limnol. Oceanogr.*, 42:239–249, 1997.
- [44] GAO, H. und R. G. ZEPP: *Factors Influencing Photoreactions of Dissolved Organic Matter in a Coastal River of the Southeastern United States*. *Environ. Sci. Technol.*, 32:2940–2946, 1998.
- [45] DAHLÉN, J., S. BERTILSSON und C. PETTERSSON: *Effects of UV-A Irradiation on Dissolved Organic Matter in Humic Surface Waters*. *Environ. Int.*, 22:501–506, 1996.
- [46] REITNER, B., G. J. HERNDL und A. HERZIG: *Role of Ultraviolet-B Radiation on Photochemical and Microbial Oxygen Consumption in a Humic-Rich Shallow Lake*. *Limnol. Oceanogr.*, 42:950–960, 1997.
- [47] BERTILSSON, S. und S. BERGH: *Photochemical Reactivity of XAD-4 and XAD-8 Adsorbable Dissolved Organic Compounds from Humic Waters*. *Chemosphere*, 39:2289–2300, 1999.

- [48] KORSHIN, G. V., M. M. BENJAMIN und C.-W. LI: *Use of Differential Spectroscopy to Evaluate the Structure and Reactivity of Humics*. *Wat. Sci. Tech.*, 40:9–16, 1999.
- [49] HAUTALA, K., J. PEURAVUORI und K. PIHLAJA: *Measurement of Aquatic Humus Content by Spectroscopic Analyses*. *Wat. Res.*, 34:246–258, 2000.
- [50] MCKNIGHT, D. M., E. W. BOYER, P. K. WESTERHOFF, P. T. DORAN, T. KULBE und D. T. ANDERSEN: *Spectrofluorimetric Characterization of Dissolved Organic Matter for Indication of Precursor Organic Material and Aromaticity*. *Limnol. Oceanogr.*, 46:38–48, 2001.
- [51] PATEL-SORRENTINO, N., S. MOUNIER und J. Y. BENAÏM: *Excitation-emission Fluorescence Matrix to Study pH Influence on Organic Matter Fluorescence in the Amazon Basin Rivers*. *Wat. Res.*, 36:2571–2581, 2002.
- [52] ESTEVES, V. I. und A. C. DUARTE: *Differences between Humic Substances from Riverine, Estuarine, and Marine Environments Observed by Fluorescence Spectroscopy*. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 28:359–363, 2000.
- [53] VOLLHARDT, K. P. C.: *Organische Chemie*. VCH, Weinheim, 1. korrigierter Nachdruck der 1. Auflage, 1990.
- [54] LANKES, U.: *Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von Refraktären Organischen Säuren in Gewässern*. Doktorarbeit, Universität Regensburg, 2001.
- [55] DE NOBILI, M., E. GJESSING und P. SEQUI: *Sizes and Shapes of Humic Substances by Gel Chromatography*. In: HAYES, M. H. B., P. MACCARTHY, R. L. MALCOLM und R. S. SWIFT (Herausgeber): *Humic Substances II - In Search of Structure*, Seiten 561–591. John Wiley and Sons, Chichester, 1989.
- [56] SCHMITT, D., M. B. MÜLLER und F. H. FRIMMEL: *Metal Distribution in Different Size Fractions of Natural Organic Matter*. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 28:400–410, 2000.
- [57] HUBER, S. A. und F. H. FRIMMEL: *Flow Injection Analysis of Organic and Inorganic Carbon in the Low-ppb Range*. *Anal. Chem.*, 63:2122–2130, 1991.
- [58] HUBER, S. A. und F. H. FRIMMEL: *Direct Gel Chromatographic Characterization and Quantification of Marine Dissolved Organic Carbon Using High-Sensitivity DOC Detection*. *Environ. Sci. Technol.*, 28:1194–1197, 1994.

- [59] HUBER, S. A. und F. H. FRIMMEL: *Gelchromatographie mit Kohlenstoffdetektion (LC-OCD): Ein rasches und aussagekräftiges Verfahren zur Charakterisierung hydrophiler organischer Wasserinhaltsstoffe*. *Vom Wasser*, 86:277–290, 1996.
- [60] MARCH, J.: *Advanced Organic Chemistry*. John Wiley and Sons, New York, 4. Auflage, 1992.
- [61] TEGELAAR, E. W., J. W. DE LEEUW und C. SAIZ-JIMÉNEZ: *Possible Origin of Aliphatic Moieties in Humic Substances*. *Sci. Total Environ.*, 81/82:1–17, 1989.
- [62] BEYER, H., W. WALTER und W. FRANCKE: *Lehrbuch der Organischen Chemie*. Hirzel, Stuttgart, 23. Auflage, 1998.
- [63] SARKANEN, K. V. und C. H. LUDWIG: *Definition and Nomenclature*. In: SARKANEN, K. V. und C. H. LUDWIG (Herausgeber): *Lignins - Occurrence, Formation, Structure and Reactions*, Seiten 1–18. John Wiley and Sons, New York, 1971.
- [64] ERTEL, J. R., J. I. HEDGES und E. M. PERDUE: *Lignin Signature of Aquatic Humic Substances*. *Science*, 223:485–487, 1984.
- [65] HAUTALA, K., J. PEURAVUORI und K. PIHLAJA: *Estimation of Origin of Lignin in Humic DOM by CuO-Oxidation*. *Chemosphere*, 35:809–817, 1997.
- [66] WALLIS, A. F. A.: *Solvolysis by Acids and Bases*. In: SARKANEN, K. V. und C. H. LUDWIG (Herausgeber): *Lignins - Occurrence, Formation, Structure and Reactions*, Seiten 345–372. John Wiley and Sons, New York, 1971.
- [67] FENGEL, D. und G. WEGENER: *Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, 1984.
- [68] JAHNEL, J. B., T. BRINKMANN, G. ABBT-BRAUN und F. H. FRIMMEL: *Occurrence of Amino Acids, Carbohydrates, and Low-Molecular-Weight Organic Acids in Refractory Organic Substances*. In: FRIMMEL, F. H., G. ABBT-BRAUN, K. G. HEUMANN, B. HOCK, H.-D. LÜDEMANN und M. SPITELER (Herausgeber): *Refractory Organic Substances in the Environment*, Seiten 264–281. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [69] JAKAB, T., P. DUBACH, N. C. METHA und H. DEUEL: *Abbau von Huminstoffen - III. Abbau mit Alkali*. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk.*, 102:8–17, 1963.

- [70] SWIFT, R. S. und A. M. POSNER: *Autoxidation of Humic Acid under Alkaline Conditions*. J. Soil Sci., 23:381–393, 1972.
- [71] KUMKE, M. U., C. H. SPECHT, T. BRINKMANN und F. H. FRIMMEL: *Alkaline Hydrolysis of Humic Substances - Spectroscopic and Chromatographic Investigations*. Chemosphere, 45:1023–1031, 2001.
- [72] CHRISTMAN, R. F., D. L. NORWOOD, Y. SEO und F. H. FRIMMEL: *Oxidative Degradation of Humic Substances from Freshwater Environments*. In: HAYES, M. H. B., P. MACCARTHY, R. L. MALCOLM und R. S. SWIFT (Herausgeber): *Humic Substances II - In Search of Structure*, Seiten 33–67. John Wiley and Sons, Chichester, 1989.
- [73] GRASSET, L. und A. AMBLÈS: *Structure of Humic Acid from an Acid Soil as Revealed by Phase Transfer Catalyzed Hydrolysis*. Org. Geochem., 29:881–891, 1998.
- [74] LIAO, W., R. F. CHRISTMAN, J. D. JOHNSON und D. S. MILLINGTON: *Structural Characterization of Aquatic Humic Material*. Environ. Sci. Technol., 16:403–410, 1982.
- [75] HÄNNINEN, K. und K. NIEMELÄ: *Alkaline Degradation of Peat Humic Acids. Part II. Identification of Hydrophilic Products*. Acta Chem. Scand., 46:459–463, 1992.
- [76] WILSON, M. A., P. J. COLLIN, R. L. MALCOLM, E. M. PERDUE und P. CRESSWELL: *Low Molecular Weight Species in Humic and Fulvic Fractions*. Org. Geochem., 12:7–12, 1988.
- [77] HERZOG, H., S. HAIBER, P. BURBA und J. BUDDRUS: *Quantification of Partial Structures of Aquatic Humic Substances by ¹H-NMR under WATER Conditions*. Fresenius J. Anal. Chem., 359:167–170, 1997.
- [78] AIKEN, G. R.: *Isolation and Concentration Techniques for Aquatic Humic Substances*. In: AIKEN, G. R., D. M. MCKNIGHT, R. WERSHAW und P. MACCARTHY (Herausgeber): *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water - Geochemistry, Isolation, and Characterization*, Seiten 363–385. John Wiley and Sons, New York, 1985.
- [79] JI, R., A. KAPPLER und A. BRUNE: *Transformation and Mineralization of Synthetic ¹⁴C-Labeled Humic Model Compounds by Soil-Feeding Termites*. Soil Biol. Biochem., 32:1281–1291, 2000.

- [80] BRAUN, A. M., M.-T. MAURETTE und E. OLIVEROS: *Photochemical Technology*. John Wiley and Sons, Chichester, 1991.
- [81] FRANK, R. und W. KLÖPFFER: *Spectral Solar Photon Irradiance in Central Europe and the Adjacent North Sea*. *Chemosphere*, 17:985–994, 1988.
- [82] SCHINDELIN, A. J.: *Photochemischer Abbau Anthropogener Organischer Substanzen im Wasser mittels Simulierter und Natürlicher Solarer Strahlung*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe, 1998.
- [83] STUMM, W. und J. J. MORGAN: *Aquatic Chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. John Wiley and Sons, New York, 3. Auflage, 1996.
- [84] MUROV, S. L., I. CARMICHAEL und G. L. HUG: *Handbook of Photochemistry*. Dekker, New York, 2. Auflage, 1993.
- [85] BOSSMANN, S. H., E. OLIVEROS, S. GÖB, S. SIEGWART, E. P. DAHLEN, L. PAYAWAN, JR., M. STRAUB, M. WÖRNER und A. M. BRAUN: *New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions*. *J. Phys. Chem. A*, 102:5542–5550, 1998.
- [86] FAUST, B. C.: *Aquatic Photochemical Reactions in Atmospheric, Surface, and Marine Waters: Influences on Oxidant Formation and Pollutant Degradation*. In: BOULE, P. (Herausgeber): *Environmental Photochemistry*, Band 2, Teil L der Reihe *The Handbook of Environmental Chemistry*, Seiten 101–122. Springer, Berlin, 1999.
- [87] VILLAFANE, V. E., E. W. HELBLING und H. E. ZAGARESE: *Solar Ultraviolet Radiation and its Impact on Aquatic Systems of Patagonia, South America*. *Ambio*, 30:112–117, 2001.
- [88] HERNDL, G. J., G. MÜLLER-NIKLAS und J. FRICK: *Major Role of Ultraviolet-B in Controlling Bacterioplankton Growth in the Surface Layer of the Ocean*. *Nature*, 361:717–719, 1994.
- [89] WHITEHEAD, R. F., S. J. DE MORA und S. DEMERS: *Enhanced UV Radiation - A New Problem for the Marine Environment*. In: DE MORA, S. J., S. DEMERS und M. VERNET (Herausgeber): *The Effects of UV Radiation in the Marine Environment*, Seiten 1–34. Cambridge University Press, Cambridge, 2000.

- [90] SCHINDLER, D. W., P. J. CURTIS, B. R. PARKER und M. P. STANTON: *Consequences of Climate Warming and Lake Acidification for UV-B Penetration in North American Boreal Lakes*. *Nature*, 379:705–708, 1996.
- [91] BOULE, P., M. BOLTE und C. RICHARD: *Phototransformations Induced in Aquatic Media by $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, Fe^{III} and Humic Substances*. In: BOULE, P. (Herausgeber): *Environmental Photochemistry*, Band 2, Teil L der Reihe *The Handbook of Environmental Chemistry*, Seiten 181–215. Springer, Berlin, 1999.
- [92] CLARK, C. D. und R. G. ZIKA: *Marine Organic Photochemistry: From the Sea Surface to Marine Aerosols*. In: WANGERSKY, P. J. (Herausgeber): *Marine Chemistry*, Band 5, Teil D der Reihe *The Handbook of Environmental Chemistry*, Seiten 1–33. Springer, Berlin, 2000.
- [93] ZEPP, R. G., A. M. BRAUN, J. HOIGNÉ und J. A. LEENHEER: *Photoproduction of Hydrated Electrons from Natural Organic Solutes in Aquatic Environments*. *Environ. Sci. Technol.*, 21:485–490, 1987.
- [94] ZEPP, R. G.: *Environmental Photoprocesses Involving Natural Organic Matter*. In: FRIMMEL, F. H. UND CHRISTMAN, R. F. (Herausgeber): *Humic Substances and their Role in the Environment*, Seiten 193–214. John Wiley and Sons, Chichester, 1988.
- [95] BRUCCOLERI, A., G. LEPORE und C. H. LANGFORD: *The Physical Chemistry of Photochemical Oxidant Generation in Natural Water Systems*. In: NRIAGU, J. O. und M. S. SIMMONS (Herausgeber): *Environmental Oxidants*, Band 28 der Reihe *Advances in Environmental Science and Technology*, Seiten 187–220. John Wiley and Sons, New York, 1994.
- [96] AGUER, J.-P., C. RICHARD und F. ANDREUX: *Effect of Light on Humic Substances: Production of Reactive Species*. *Analisis*, 27:387–390, 1999.
- [97] AGUER, J.-P. und C. RICHARD: *Influence of the Excitation Wavelength on the Photoinductive Properties of Humic Substances*. *Chemosphere*, 38:2293–2301, 1999.
- [98] AGUER, J.-P. und C. RICHARD: *Reactive Species Produced on Irradiation at 365 nm of Aqueous Solutions of Humic Acids*. *J. Photochem. Photobiol., A*, 93:193–198, 1996.
- [99] AGUER, J.-P., C. RICHARD und F. ANDREUX: *Comparison of the Photoinductive Properties of Commercial, Synthetic and Soil-Extracted Humic Substances*. *J. Photochem. Photobiol., A*, 103:163–168, 1997.

- [100] AGUER, J.-P., O. TRUBETSKAYA, O. TRUBETSKOJ und C. RICHARD: *Photoinductive Properties of Soil Humic Acids and their Fractions Obtained by Tandem Size Exclusion Chromatography-Polyacrylamide Gel Electrophoresis*. Chemosphere, 44:205–209, 2001.
- [101] THOMAS-SMITH, T. E. und N. V. BLOUGH: *Photoproduction of Hydrated Electron from Constituents of Natural Waters*. Environ. Sci. Technol., 35:2721–2726, 2001.
- [102] MOPPER, K. und D. J. KIEBER: *Marine Photochemistry and its Impact on Carbon Cycling*. In: DE MORA, S., S. DEMERS und M. VERNET (Herausgeber): *The Effects of UV Radiation in the Marine Environment*, Seiten 101–129. Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [103] BRAUN, A. M.: *Persönliche Mitteilung*. Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe, 2002.
- [104] VON SONNTAG, C. und H.-P. SCHUCHMANN: *Peroxyl Radicals in Aqueous Solutions*. In: ALFASSI, Z. B. (Herausgeber): *Peroxyl Radicals, The Chemistry of Free Radicals*, Seiten 173–234. John Wiley and Sons, Chichester, 1997.
- [105] GOLDSTONE, J. V. und B. M. VOELKER: *Chemistry of Superoxide Radical in Seawater: CDOM Associated Sink of Superoxide in Coastal Waters*. Environ. Sci. Technol., 34:1043–1048, 2000.
- [106] MAURETTE, M. T., E. OLIVEROS, P. P. INFELTA, K. RAMSTEINER und A. M. BRAUN: *Singlet Oxygen and Superoxide: Experimental Differentiation and Analysis*. Helv. Chim. Acta, 66:722–733, 1983.
- [107] GIERER, J.: *Formation and Involvement of Superoxide ($O_2^{\bullet-}$ / HO_2^{\bullet}) and Hydroxyl (OH^{\bullet}) Radicals in TCF Bleaching Processes: A Review*. Holzforschung, 51:34–46, 1997.
- [108] HAAG, W. R., J. HOIGNÉ, E. GASSMANN und A. M. BRAUN: *Singlet Oxygen in Surface Waters - Part I: Furfuryl Alcohol as a Trapping Agent*. Chemosphere, 13:631–640, 1984.
- [109] BRAUN, A. M., F. H. FRIMMEL und J. HOIGNÉ: *Singlet Oxygen Analysis in Irradiated Surface Waters*. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 27:137–149, 1986.
- [110] HAAG, W. R., J. HOIGNÉ, E. GASSMANN und A. M. BRAUN: *Singlet Oxygen in Surface Waters - Part II: Quantum Yields of its Production by some Natural Humic Materials as a Function of Wavelength*. Chemosphere, 13:641–650, 1984.

- [111] FRIMMEL, F. H., H. BAUER, J. PUTZIEN, P. MURASECCO und A. M. BRAUN: *Laser Flash Photolysis of Dissolved Aquatic Humic Material and the Sensitized Production of Singlet Oxygen*. Environ. Sci. Technol., 21:541–545, 1987.
- [112] ANASTASIO, C., B. C. FAUST und C. J. RAO: *Aromatic Carbonyl Compounds as Aqueous-Phase Photochemical Sources of Hydrogen Peroxide in Acidic Sulfate Aerosols, Fogs, and Clouds. 1. Non-Phenolic Methoxybenzaldehydes and Methoxyacetophenones with Reductants (Phenols)*. Environ. Sci. Technol., 31:218–232, 1997.
- [113] VAUGHAN, P. P. und N. V. BLOUGH: *Photochemical Formation of Hydroxyl Radical by Constituents of Natural Waters*. Environ. Sci. Technol., 32:2947–2953, 1998.
- [114] GOLDSTONE, J. V., M. J. PULLIN, S. BERTILSSON und B. M. VOELKER: *Reactions of Hydroxyl Radical with Humic Substances: Bleaching, Mineralization, and Production of Bioavailable Carbon Substrates*. Environ. Sci. Technol., 36:364–372, 2002.
- [115] BREZONIC, P. L. und J. FULKERSON-BREKKE: *Nitrate-Induced Photolysis in Natural Waters: Controls on Concentrations of Hydroxyl Radical Photo-Intermediates by Natural Scavenging Agents*. Environ. Sci. Technol., 32:3004–3010, 1998.
- [116] VOELKER, B. M. und B. SULZBERGER: *Effects of Fulvic Acid on Fe(II) Oxidation by Hydrogen Peroxide*. Environ. Sci. Technol., 30:1106–1114, 1996.
- [117] VOELKER, B. M., F. M. M. MOREL und B. SULZBERGER: *Iron Redox Cycling in Surface Waters: Effects of Humic Substances and Light*. Environ. Sci. Technol., 31:1004–1011, 1997.
- [118] FENG, W. und D. NANSHENG: *Photochemistry of Hydrolytic Iron (III) Species and Photoinduced Degradation of Organic Compounds. A Minireview*. Chemosphere, 41:1137–1147, 2000.
- [119] JOSEPH, J. M., R. VARGHESE und C. T. ARAVINDAKUMAR: *Photoproduction of Hydroxyl Radicals from Fe(III)-Hydroxy Complex: A Quantitative Assessment*. J. Photochem. Photobiol., A, 146:67–73, 2001.
- [120] METSÄRINNE, S., T. TUHKANEN und R. AKSELA: *Photodegradation of Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA) and Ethylenediamine Disuccinic Acid (EDDS) within Natural UV Radiation Range*. Chemosphere, 45:949–955, 2001.

- [121] ŠIMA, J. und J. MAKÁŇOVÁ: *Photochemistry of Iron(III) Complexes*. Coord. Chem. Rev., 160:161–189, 1997.
- [122] ABRAHAMSON, H. B., A. B. REZVANI und J. G. BRUSHMILLER: *Photochemical and Spectroscopic Studies of Complexes of Iron(III) with Citric Acid and other Carboxylic Acids*. Inorg. Chim. Acta, 226:117–127, 1994.
- [123] FAUST, B. C. und R. G. ZEPP: *Photochemistry of Aqueous Iron(III)-Polycarboxylate Complexes: Roles in the Chemistry of Atmospheric and Surface Waters*. Environ. Sci. Technol, 27:2517–2522, 1993.
- [124] ZUO, Y. und J. HOIGNÉ: *Photochemical Decomposition of Oxalic, Glyoxalic, and Pyruvic Acid Catalysed by Iron in Atmospheric Waters*. Atmos. Environ., 28:1231–1239, 1994.
- [125] EMMENEGGER, L., D. W. KING, L. SIGG und B. SULZBERGER: *Oxidation Kinetics of Fe(II) in a Eutrophic Swiss Lake*. Environ. Sci. Technol., 32:2990–2996, 1998.
- [126] EMMENEGGER, L., R. SCHÖNENBERGER, L. SIGG und B. SULZBERGER: *Light-Induced Redox Cycling of Iron in Circumneutral Lakes*. Limnol. Oceanogr., 46:49–61, 2001.
- [127] ROSE, A. L. und T. D. WAITE: *Kinetic Model for Fe(II) Oxidation in Seawater in the Absence and Presence of Natural Organic Matter*. Environ. Sci. Technol., 36:433–444, 2002.
- [128] RIVAS, F. J., F. J. BELTRÁN, J. FRADES und P. BUXEDA: *Oxidation of p-Hydroxybenzoic Acid by Fenton's Reagent*. Wat. Res., 35:387–396, 2001.
- [129] ANDEREGG, G., F. L'EPLATTENIER und G. SCHWARZENBACH: *Hydroxamatkomplexe III. Eisen(III)-Austausch zwischen Sideraminen und Komplexonen. Diskussion der Bildungskonstanten der Hydroxamatkomplexe*. Helv. Chim. Acta, 46:1409–1422, 1963.
- [130] HUDSON, R. J. M., D. T. COVAULT und F. M. M. MOREL: *Investigations of Iron Coordination and Redox Reactions in Seawater using ⁵⁹Fe Radiometry and Ion-Pair Solvent Extraction of Amphiphilic Iron Complexes*. Mar. Chem., 38:209–235, 1992.
- [131] BERTILSSON, S. und L. J. TRANVIK: *Photochemical Transformation of Dissolved Organic Matter in Lakes*. Limnol. Oceanogr., 45:753–762, 2000.

- [132] TANG, D., K. W. WARNKEN und P. H. SANTSCHI: *Organic Complexation of Copper in Surface Waters of Galveston Bay*. *Limnol. Oceanogr.*, 46:321–330, 2001.
- [133] ACHTERBERG, E. P., J. T. VAN ELTEREN und Z. I. KOLAR: *Species Kinetics and Heterogeneous Reactivity of Dissolved Copper in Natural Freshwaters*. *Environ. Sci. Technol.*, 36:914–920, 2002.
- [134] MOFFETT, J. W. und R. G. ZIKA: *Photochemistry of Copper Complexes in Sea Water*. In: ZIKA, R. G. und W. J. COOPER (Herausgeber): *Photochemistry of Environmental Aquatic Systems*, Band 327 der Reihe *ACS Symposium Series*, Seiten 116–130. American Chemical Society, Washington DC, 1987.
- [135] SÝKORA, J.: *Photochemistry of Copper Complexes and their Environmental Aspects*. *Coord. Chem. Rev.*, 159:95–108, 1997.
- [136] PARKINSON, A., M. J. BARRY, F. A. RODDICK und M. D. HOBDAÏ: *Preliminary Toxicity Assessment of Water after Treatment with UV-Irradiation and UVC/H₂O₂*. *Wat. Res.*, 35:3656–3664, 2001.
- [137] HAYASE, K. und R. G. ZEPP: *Photolysis of Copper(II)-Amino Acid Complexes in Water*. *Environ. Sci. Technol.*, 25:1273–1279, 1991.
- [138] SUN, L., C.-H. WU und B. C. FAUST: *Photochemical Redox Reactions of Inner-Sphere Copper(II)-Dicarboxylate Complexes: Effects of the Dicarboxylate Ligand Structure on Copper(I) Quantum Yields*. *J. Phys. Chem. A*, 102:8664–8672, 1998.
- [139] WU, C.-H., L. SUN und B. C. FAUST: *Photochemical Formation of Copper(I) from Copper(II)-Dicarboxylate Complexes: Effects of Outer-Sphere versus Inner-Sphere Coordination and of Quenching by Malonate*. *J. Phys. Chem. A*, 104:4989–4996, 2000.
- [140] ZAFIRIOU, O. C., B. M. VOELKER und D. L. SEDLAK: *Chemistry of the Superoxide Radical (O₂⁻) in Seawater: Reactions with Inorganic Copper Complexes*. *J. Phys. Chem. A*, 102:5693–5700, 1998.
- [141] VOELKER, B. M., D. L. SEDLAK und O. C. ZAFIRIOU: *Chemistry of Superoxide Radical in Seawater: Reactions with Organic Cu Complexes*. *Environ. Sci. Technol.*, 34:1036–1042, 2000.
- [142] FRIMMEL, F. H. und W. HOPP: *Stability Spectra for the Description of Copper-Humic Complexes. A Fluorescence Quench Study*. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 325:68–72, 1986.

- [143] SCHECK, C. F., F. H. FRIMMEL und A. M. BRAUN: *Metallionen als Löscher der Huminstoff-Lumineszenz*. Z. Naturforsch., 47b:399–405, 1992.
- [144] KUMKE, M. U., C. TISEANU, G. ABBT-BRAUN und F. H. FRIMMEL: *Fluorescence Decay of Natural Organic Matter (NOM) - Influence of Fractionation, Oxidation and Metal Ion Complexation*. J. Fluorescence, 8:309–318, 1998.
- [145] KAMIYA, M. und K. KAMEYAMA: *Effects of Selected Metal Ions on Photodegradation of Organophosphorous Pesticides Sensitized by Humic Acids*. Chemosphere, 44:231–235, 2001.
- [146] LIAO, C.-H., M.-C. LU und S.-H. SU: *Role of Cupric Ions in the H₂O₂/UV Oxidation of Humic Acids*. Chemosphere, 44:913–919, 2001.
- [147] GONZÁLEZ, M. C. und A. M. BRAUN: *Vacuum UV Photolysis of Aqueous Solutions of Nitrate. Effect of Organic Matter. II. Methanol*. J. Photochem. Photobiol., A, 95:67–72, 1996.
- [148] SCHINDELIN, A. J. und F. H. FRIMMEL: *Nitrate and Natural Organic Matter in Aqueous Solutions Irradiated by Simulated Sunlight*. ESPR - Environ. Sci. & Pollut. Res., 7:205–210, 2000.
- [149] THOMAS, D. N. und R. L. LARA: *Photodegradation of Algal Derived Dissolved Organic Carbon*. Mar. Ecol. Prog. Ser., 116:309–310, 1995.
- [150] KOUASSI, A. M. und R. G. ZIKA: *Light-Induced Destruction of the Absorbance Property of Dissolved Organic Matter in Seawater*. Toxicol. Environ. Chem., 35:195–211, 1992.
- [151] SALONEN, K. und A. VÄHÄTALO: *Photochemical Mineralisation of Dissolved Organic Matter in Lake Skjervatjern*. Environ. Int., 20:307–312, 1994.
- [152] FRIMMEL, F. H.: *Impact of Light on the Properties of Aquatic Natural Organic Matter*. Environ. Int., 24:559–571, 1998.
- [153] VÄHÄTALO, A. V., M. SALKINOJA-SALONEN, P. TAALAS und K. SALONEN: *Spectrum of the Quantum Yield for Photochemical Mineralization of Dissolved Organic Carbon in a Humic Lake*. Limnol. Oceanogr., 45:664–676, 2000.
- [154] GRANÉLI, W., M. LINDELL, B. MARÇAL DE FARIA und F. DE ASSIS ESTEVES: *Photoproduction of Dissolved Inorganic Carbon in Temperate and Tropical Lakes - Dependence on Wavelength Band and Dissolved Organic Carbon Concentration*. Biogeochemistry, 43:175–198, 1998.

- [155] MONSALLIER, J.-M., F. J. SCHERBAUM, G. BUCKAU, J.-I. KIM, M. U. KUMKE, C. H. SPECHT und F. H. FRIMMEL: *Influence of Photochemical Reactions on the Complexation of Humic Acid with Europium(III)*. J. Photochem. Photobiol., A, 138:55–63, 2001.
- [156] KIEBER, R. J., X. ZHOU und K. MOPPER: *Formation of Carbonyl Compounds from UV-Induced Photodegradation of Humic Substances in Natural Waters: Fate of Riverine Carbon in the Sea*. Limnol. Oceanogr., 35:1503–1515, 1990.
- [157] SKOOG, A., M. WEDBORG und E. FOGELQVIST: *Photobleaching of Fluorescence and the Organic Carbon Concentration in a Coastal Environment*. Mar. Chem., 55:333–345, 1996.
- [158] SCHMITT-KOPPLIN, P., N. HERTKORN, H.-R. SCHULTEN und A. KETTRUP: *Structural Changes in a Dissolved Soil Humic Acid during Photochemical Degradation Processes under O₂ and N₂ Atmosphere*. Environ. Sci. Technol., 32:2531–2541, 1998.
- [159] KULOVAARA, M.: *Light-Induced Degradation of Aquatic Humic Substances by Simulated Sunlight*. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 62:85–95, 1996.
- [160] CORIN, N., P. BACKLUND und T. WIKLUND: *Bacterial Growth in Humic Waters Exposed to UV-Radiation and Simulated Sunlight*. Chemosphere, 36:1947–1958, 1998.
- [161] HONGVE, D.: *Sunlight Degradation of Aquatic Humic Substances*. Acta hydrochim. hydrobiol., 22:117–120, 1994.
- [162] BERTILSSON, S. und L. J. TRANVIK: *Photochemically Produced Carboxylic Acids as Substrates for Freshwater Bacterioplankton*. Limnol. Oceanogr., 43:885–895, 1998.
- [163] OSBURN, C. L., D. P. MORRIS, K. A. THORN und R. E. MOELLER: *Chemical and Optical Changes in Freshwater Dissolved Organic Matter Exposed to Solar Radiation*. Biogeochemistry, 54:251–278, 2001.
- [164] CORIN, N.: *Light-Induced Degradation of Dissolved Organic Matter in Water*. Doktorarbeit, Åbo Akademi University Turku/Åbo, Finnland, 2000.
- [165] FUKUSHIMA, M., K. TATSUMI und S. NAGAO: *Degradation Characteristics of Humic Acid during Photo-Fenton Processes*. Environ. Sci. Technol., 35:3683–3690, 2001.

- [166] LINDELL, M. J. und H. RAI: *Photochemical Oxygen Consumption in Humic Waters*. Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol., 43:144–155, 1994.
- [167] LINDELL, M. J., W. GRANÉLI und L. J. TRANVIK: *Enhanced Bacterial Growth in Response to Photochemical Transformation of Dissolved Organic Matter*. Limnol. Oceanogr., 40:195–199, 1995.
- [168] HERNDL, G. J., A. BRUGGER, S. HAGER, E. KAISER, I. OBERNOSTERER, B. REITNER und D. SLEZAK: *Role of Ultraviolet-B Radiation on Bacterioplankton and the Availability of Dissolved Organic Matter*. Plant Ecol., 128:42–51, 1997.
- [169] MILLER, W. L. und R. G. ZEPP: *Photochemical Production of Dissolved Inorganic Carbon from Terrestrial Organic Matter: Significance to the Oceanic Organic Carbon Cycle*. Geophys. Res. Lett., 22:417–420, 1995.
- [170] KIEBER, D. J., J. MCDANIEL und K. MOPPER: *Photochemical Source of Biological Substrates in Sea Water: Implications for Carbon Cycling*. Nature, 341:637–639, 1989.
- [171] BERTILSSON, S. und B. ALLARD: *Sequential Photochemical and Microbial Degradation of Refractory Dissolved Organic Matter in a Humic Freshwater System*. Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol., 48:133–141, 1996.
- [172] STEINBERG, C.: *Gelöste Huminstoffe - Teil V: Licht - Freisetzung von Anorganischen und Organischen Nährstoffen*. Wasser Boden, 54:42–47, 2002.
- [173] FRANCKO, D. A.: *Alteration of Bioavailability and Toxicity by Phototransformations of Organic Acids*. In: PERDUE, E. M. und E. T. GJESSING (Herausgeber): *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*, Seiten 167–177. John Wiley and Sons, Chichester, 1990.
- [174] TARR, M. A., W. WANG, T. S. BIANCHI und E. ENGELHAUPT: *Mechanisms of Ammonia and Amino Acid Photoproduction from Aquatic Humic and Colloidal Matter*. Wat. Res., 35:3688–3696, 2001.
- [175] KIEBER, R. J., A. LI und P. J. SEATON: *Production of Nitrite from the Photodegradation of Dissolved Organic Matter in Natural Waters*. Environ. Sci. Technol., 33:993–998, 1999.
- [176] MILLER, W. L. und M. A. MORAN: *Interaction of Photochemical and Microbial Processes in the Degradation of Refractory Dissolved Organic Matter from a Coastal Marine Environment*. Limnol. Oceanogr., 42:1317–1324, 1997.

- [177] MÜNSTER, U., E. HEIKKINEN, M. LIKOLAMMI, M. JÄRVINEN, K. SALONEN und H. DE HAAN: *Utilisation of Polymeric and Monomeric Aromatic and Amino Acid Carbon in a Humic Boreal Forest Lake*. Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol., 54:105–134, 1999.
- [178] WETZEL, R. G., P. G. HATCHER und T. S. BIANCHI: *Natural Photolysis by Ultraviolet Irradiance of Recalcitrant Dissolved Organic Matter to Simple Substrates for Rapid Bacterial Metabolism*. Limnol. Oceanogr., 40:1369–1380, 1995.
- [179] MILLER, W. L., M. A. MORAN, W. M. SHELDON, R. G. ZEPP und S. OPSAHL: *Determination of Apparent Quantum Yield Spectra for the Formation of Biologically Labile Photoproducts*. Limnol. Oceanogr., 47:343–352, 2002.
- [180] BOAVIDA, M.-J. und R. G. WETZEL: *Inhibition of Phosphatase Activity by Dissolved Humic Substances and Hydrolytic Reactivation by Natural Ultraviolet Light*. Freshwat. Biol., 40:285–293, 1998.
- [181] AMON, R. M. W. und R. BENNER: *Photochemical and Microbial Consumption of Dissolved Organic Carbon and Dissolved Oxygen in the Amazon River System*. Geochim. Cosmochim. Acta, 60:1783–1792, 1996.
- [182] NAGANUMA, T., S. KONISHI, T. INOUE, T. NAKANE und S. SUKIZAKI: *Photodegradation or Photoalteration? Microbial Assay of the Effect of UV-B on Dissolved Organic Matter*. Mar. Ecol. Prog. Ser., 135:309–310, 1996.
- [183] BENNER, R. und B. BIDDANDA: *Photochemical Transformations of Surface and Deep Marine Dissolved Organic Matter: Effects on Bacterial Growth*. Limnol. Oceanogr., 43:1373–1378, 1998.
- [184] OBERNOSTERER, I., B. REITNER und G. J. HERNDL: *Contrasting Effects of Solar Radiation on Dissolved Organic Matter and its Bioavailability to Marine Bacterioplankton*. Limnol. Oceanogr., 44:1645–1654, 1999.
- [185] KIEBER, D. J.: *Photochemical Production of Biological Substrates*. In: DE MORA, S., S. DEMERS und M. VERNET (Herausgeber): *The Effects of UV Radiation in the Marine Environment*, Seiten 130–148. Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [186] TRANVIK, L. J. und S. BERTILSSON: *Contrasting Effects of Solar UV Radiation on Dissolved Organic Sources for Bacterial Growth*. Ecol. Lett., 4:458–463, 2001.

- [187] GJESSING, E. T. und T. KÄLLQVIST: *Algicidal and Chemical Effect of U.V.-Radiation of Water Containing Humic Substances*. *Wat. Res.*, 25:491–494, 1991.
- [188] LUND, V. und D. HONGVE: *Ultraviolet Irradiated Water Containing Humic Substances Inhibits Bacterial Metabolism*. *Wat. Res.*, 28:1111–1116, 1994.
- [189] HESSEN, D. O. und E. VAN DONK: *Effects of Humic Water on Primary and Secondary Production*. *Water, Air, Soil Pollut.*, 75:325–338, 1994.
- [190] LANZALUNGA, O. und M. BIETTI: *Photo- and Radiation Chemical Induced Degradation of Lignin Model Compounds*. *J. Photochem. Photobiol., B*, 56:85–108, 2000.
- [191] SMALL, H., T. S. STEVENS und W. C. BAUMAN: *Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection*. *Anal. Chem.*, 47:1801–1809, 1975.
- [192] LÓPEZ-RUIZ, B.: *Advances in the Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography*. *J. Chromatogr. A*, 881:607–627, 2000.
- [193] ENGELHARDT, H., W. BECK, J. KOHR und T. SCHMITT: *Kapillarelektrophorese: Methoden und Möglichkeiten*. *Angew. Chem.*, 105:659–680, 1993.
- [194] FISCHER, K., C. CORSTEN, P. LEIDMANN, D. BIENIEK und A. KETTRUP: *Determination of Short Chain Aliphatic Acids in Silage Effluents by Ion Exclusion Chromatography*. *Chromatographia*, 38:43–51, 1994.
- [195] WEISS, J. und S. REINHARD: *Aliphatische Carbonsäuren - Ein Schwieriges Chromatographisches Problem?* *GIT Spezial, Chromatographie*, 2:105–114, 1995.
- [196] BIPP, H. P., K. FISCHER, D. BIENIEK und A. KETTRUP: *Application of Ion Exclusion Chromatography (IEC) for the Determination of Sugar and Carboxylic Acids in Hydrolysates from Carbohydrate Containing Residues*. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357:321–325, 1997.
- [197] KUO, C.-Y., H.-C. WANG, S. W. KRASNER und M. K. DAVIS: *Ion-Chromatographic Determination of Three Short-Chain Carboxylic Acids in Ozonated Drinking Water*. In: MINEAR, R. A. und G. L. AMY (Herausgeber): *Water Disinfection and Natural Organic Matter*, Band 649 der Reihe *ACS Symposium Series*, Seiten 350–365. American Chemical Society, Chicago, 1996.

- [198] BRINKMANN, T., C. ZWIENER und F. H. FRIMMEL: *Trace Level Determination of Low Molecular Weight Organic Acids in Humic Substances by Ion Exchange Chromatography*. *Vom Wasser*, 94:41–50, 2000.
- [199] SLANINA, J., F. P. BAKKER, P. A. C. JONGEJAN, L. VAN LAMOEN und J. J. MÖLS: *Fast Determination of Anions by Computerized Ion Chromatography Coupled with Selective Detectors*. *Anal. Chim. Acta*, 130:1–8, 1981.
- [200] VAN OS, M. J., J. SLANINA, C. L. DE LIGNY, W. E. HAMMERS und J. AGTERDENBOS: *Determination of Traces of Inorganic Anions by Means of High-Performance Liquid Chromatography on Zipax-SAX Columns*. *Anal. Chim. Acta*, 144:73–82, 1982.
- [201] VAN OS, M. J., J. SLANINA, C. L. DE LIGNY und J. AGTERDENBOS: *Linear Calibration in Ion Chromatography by Calculating Total Amounts of Sample from Measured Conductivity Data*. *Anal. Chim. Acta*, 156:169–180, 1984.
- [202] DOURY-BERTHOD, M., P. GIAMPAOLI, H. PITSCH, C. SELLA und C. POITRENAUD: *Theoretical Approach of Dual-Column Ion Chromatography*. *Anal. Chem.*, 57:2257–2263, 1985.
- [203] MIDGLEY, D. und R. L. PARKER: *Non-Linearity of Calibration in the Determination of Anions by Ion-Chromatography with Suppressed Conductivity Detection*. *Talanta*, 36:1277–1283, 1989.
- [204] COSTA PESSOA, J., A. GAMEIRO, M. C. GONÇALVES und A. S. FERMINO: *Non-Linearity of Calibrations in the Analysis of Anions by Ion-Chromatography with Suppressed Conductivity Detection*. *Portugalliae Electrochim. Acta*, 10:49–61, 1992.
- [205] TARTARI, G. A., A. MARCHETTO und R. MOSELLO: *Precision and Linearity of Inorganic Analyses by Ion Chromatography*. *J. Chromatogr. A*, 706:21–29, 1995.
- [206] ACHILLI, M. und L. ROMELE: *Use of Factorial Experimental Design for the Rapid Evaluation of Main and Interactive Factors Affecting Linearity in Calibration Curves for Sulfate Analysis by Ion Chromatography*. *J. Chromatogr. A*, 770:29–37, 1997.
- [207] BUCHBERGER, W. W.: *Detection Techniques in Ion Analysis: What are our Choices?* *J. Chromatogr. A*, 884:3–22, 2000.
- [208] TIAN, Z. W., R. Z. HU, H. S. LIN und W. L. HU: *Effect of Suppression Efficiency on Sensitivity in Ion Chromatography*. *J. Chromatogr.*, 439:151–157, 1988.

- [209] DORN, J. und M. STEIGER: *Quadratische Kalibrierfunktionen bei der Isokratischen Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion und Suppressortechnik*. In: FISCHER, K. und D. JENSEN (Herausgeber): *Proceedings der 2. Fachtagung Ionenanalyse mit Chromatographie und Kapillarelektrophorese*, Seiten 147–157. Dionex, Idstein, 2000.
- [210] SOGA, T. und G. A. ROSS: *Capillary Electrophoretic Determination of Inorganic and Organic Anions using 2,6-Pyridinedicarboxylic Acid: Effect of Electrolyte's Complexing Ability*. *J. Chromatogr. A*, 767:223–230, 1997.
- [211] CHEN, Z., C. TANG und J. C. YU: *Simultaneous Determination of Inorganic Anions and Organic Acids in Environmental Samples by Capillary Zone Electrophoresis with Indirect UV Detection*. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 22:379–385, 1999.
- [212] FRITZ, J. S.: *Recent Developments in the Separation of Inorganic and Small Organic Ions by Capillary Electrophoresis*. *J. Chromatogr. A*, 884:261–275, 2000.
- [213] SIEVERS INSTRUMENTS INC., Boulder, Colorado: *Total Organic Carbon Analyzer Model 820: Operation and Maintenance Manual*, 1999.
- [214] HAMBSCH, B., P. WERNER und F. H. FRIMMEL: *Bakterienvermehrungsmessungen in Aufbereiteten Wässern Verschiedener Herkunft*. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 20:9–14, 1992.
- [215] ABBT-BRAUN, G., U. SCHMIEDEL und F. H. FRIMMEL: *Elementaranalytische Untersuchungen Isolierter Fulvinsäuren Unterschiedlichen Ursprungs. Vom Wasser*, 75:59–73, 1990.
- [216] KUMKE, M. U., G. ABBT-BRAUN und F. H. FRIMMEL: *Time-Resolved Fluorescence Measurements of Aquatic Natural Organic Matter (NOM)*. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 26:73–81, 1998.
- [217] GAUTHIER, T. D., E. C. SHANE, W. F. GUERIN, W. R. SEITZ und C. L. GRANT: *Fluorescence Quenching Method for Determining Equilibrium Constants for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Binding to Dissolved Humic Materials*. *Environ. Sci. Technol.*, 20:1162–1166, 1986.
- [218] PUCHALSKI, M. M., M. J. MORRA und R. VON WANDRUSZKA: *Assessment of Inner Filter Effect Corrections in Fluorimetry*. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 340:341–344, 1991.

- [219] SMALL, H., Y. LIU und N. AVDALOVIC: *Electrically Polarized Ion-Exchange Beds in Ion Chromatography: Eluent Generation and Recycling*. Anal. Chem., 70:3629–3635, 1998.
- [220] JAHNEL, J. B., P. ILIEVA und F. H. FRIMMEL: *HPLC-PAD - A Sensitive Method for the Determination of Carbohydrates*. Fresenius J. Anal. Chem., 360:827–829, 1998.
- [221] JAHNEL, J. B., P. ILIEVA, G. ABBT-BRAUN und F. H. FRIMMEL: *Aminosäuren und Kohlenhydrate als Strukturbestandteile von Refraktären Organischen Säuren*. Vom Wasser, 90:205–216, 1998.
- [222] ROCKLIN, R. D., A. P. CLARKE und M. WEITZHANDLER: *Improved Long-Term Reproducibility for Pulsed Amperometric Detection of Carbohydrates via a New Quadruple-Potential Waveform*. Anal. Chem., 70:1496–1501, 1998.
- [223] CHENG, X. und L. A. KAPLAN: *Improved Analysis of Dissolved Carbohydrates in Stream Water with HPLC-PAD*. Anal. Chem., 73:458–461, 2001.
- [224] HEWLETT-PACKARD: *Hewlett-Packard Organic Acids Kit*, April 1997. Publication No. 12-5965-7185E.
- [225] JANDIK, P. und G. BONN: *Capillary Electrophoresis of Small Molecules and Ions*. VCH, New York, 1993.
- [226] ORIEL INSTRUMENTS, Stratford, Connecticut: *Oriel Instruments Catalog: 1000 Watt Ultraviolet Solar Simulators*, 2001, Seite 1/202. <http://www.oriel.com/homepage/down/pdf/01202.pdf>.
- [227] YORK INTERNATIONAL, Mannheim: *Phytokammer: Anlagenbeschreibung*, August 1999.
- [228] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *DIN 32645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze*, Mai 1994.
- [229] FUNK, W., V. DAMMANN, C. VONDERHEID und G. OEHLMANN (Herausgeber): *Statistische Methoden in der Wasseranalytik*. VCH, Weinheim, 1985.
- [230] HUBER, W.: *Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze*. In: *Analytiker-taschenbuch*, Band 12, Seiten 21–33. Springer, Berlin, 1994.
- [231] BARTELS, J., P. TEN BRUGGENCATE, H. HAUSEN, K. H. HELLWEGE, KL. SCHÄFER und E. SCHMIDT (Herausgeber): *Landolt-Börnstein - Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, Band II/7. Teil. Springer, Berlin, 6. Auflage, 1960.

- [232] LABHART, H.: *Einführung in die Physikalische Chemie, Teil III: Molekülstatistik*. Springer, Berlin, 1975.
- [233] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, 2. korr. Nachdruck der 1. Auflage, 1990.
- [234] LIDE, D. R. (Herausgeber): *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 78. Auflage, 1997.
- [235] KORTÜM, G., W. VOGEL und K. ANDRUSSOW: *Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*. Butterworths, London, 1961.
- [236] BARTSCH, H.-J.: *Taschenbuch Mathematischer Formeln*. Harri Deutsch, Thun, 7.-13. Auflage, 1990.
- [237] MANDEL, J.: *The Statistical Analysis of Experimental Data*. Interscience, New York, 1964.
- [238] HEWLETT-PACKARD: *High-Sensitivity Detection Cell for HP ^{3D} Capillary Electrophoresis System*, Januar 1997. Publication No. 12-5965-5984E.
- [239] KARLSSON, S., H. WOLRATH und J. DAHLÉN: *Influence of Filtration, Preservation and Storing on the Analysis of Low Molecular Weight Organic Acids in Natural Waters*. *Wat. Res.*, 33:2569–2578, 1999.
- [240] PESTEMER, M. (Herausgeber): *Correlation Tables for the Structural Determination of Organic Compounds by Ultraviolet Light Absorptiometry*. Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
- [241] SPECHT, C. H. und F. H. FRIMMEL: *Specific Interactions of Organic Substances in Size-Exclusion Chromatography*. *Environ. Sci. Technol.*, 34:2361–2366, 2000.
- [242] KIRBY, A. J.: *Hydrolysis and Formation of Esters of Organic Acids*. In: BAMFORD, C. H. und C. F. H. TIPPER (Herausgeber): *Ester Formation and Hydrolysis and Related Reactions*, Band 10 der Reihe *Comprehensive Chemical Kinetics*, Seiten 57–207. Elsevier, Amsterdam, 1972.
- [243] ABBT-BRAUN, G.: *Persönliche Mitteilung*. Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe, 2001.
- [244] SCHULTEN, H.-R. und G. GLEIXNER: *Analytical Pyrolysis of Humic Substances and Dissolved Organic Matter in Aquatic Systems: Structure and Origin*. *Wat. Res.*, 33:2489–2498, 1999.

- [245] DEFOIN, A., R. DEFOIN-STRAATMANN, K. HILDENBRAND, E. BITTERS-MANN, D. KREFT und H. J. KUHN: *A New Liquid Phase Actinometer: Quantum Yield and Photo-CIDNP Study of Phenylglyoxylic Acid in Aqueous Solution*. J. Photochem., 33:237–255, 1986.
- [246] OPSAHL, S. und R. BENNER: *Photochemical Reactivity of Dissolved Lignin in River and Ocean Waters*. Limnol. Oceanogr., 43:1297–1304, 1998.
- [247] OSBURN, C. L., H. E. ZAGARESE, D. P. MORRIS, B. R. HARGREAVES und W. E. CRAVERO: *Calculation of Spectral Weighting Functions for the Solar Photobleaching of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Temperate Lakes*. Limnol. Oceanogr., 46:1455–1467, 2001.
- [248] GRZYBOWSKI, W.: *Effect of Short-Term Sunlight Irradiation on Absorbance Spectra of Chromophoric Organic Matter Dissolved in Coastal and Riverine Water*. Chemosphere, 40:1313–1318, 2000.
- [249] CABANISS, S. E.: *Synchronous Fluorescence Spectra of Metal-Fulvic Acid Complexes*. Environ. Sci. Technol., 26:1133–1139, 1992.
- [250] WIN, Y. Y., M. U. KUMKE, C. H. SPECHT, A. J. SCHINDELIN, G. KOLLIPOULOS, G. OHLENBUSCH, G. KLEISER, S. HESSE und F. H. FRIMMEL: *Influence of Oxidation of Dissolved Organic Matter (DOM) on Subsequent Water Treatment Processes*. Wat. Res., 34:2098–2104, 2000.
- [251] SPECHT, C. H., M. U. KUMKE und F. H. FRIMMEL: *Characterization of NOM Adsorption to Clay Minerals by Size Exclusion Chromatography*. Wat. Res., 34:4063–4069, 2000.
- [252] HER, N., G. AMY, D. FOSS und J. CHO: *Variations of Molecular Weight Estimation by HP-Size Exclusion Chromatography with UVA versus Online DOC Detection*. Environ. Sci. Technol., 36:3393–3399, 2002.
- [253] HESSE, S. und F. H. FRIMMEL: *Biochemical Characterization of Refractory Organic Substances*. Acta hydrochim. hydrobiol., 27:94–97, 1999.
- [254] MARTELL, A. E., R. M. SMITH und R. J. MOTEKAITIS: *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database, Version 5.0*, Juli 1998.
- [255] KING, D. W., H. A. LOUNSBERRY und F. J. MILLERO: *Rates and Mechanism of Fe(II) Oxidation at Nanomolar Total Iron Concentration*. Environ. Sci. Technol., 29:818–824, 1995.

- [256] HUHEEY, J. E., E. A. KEITER und R. L. KEITER: *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 2. Auflage, 1995.
- [257] HAMBSCH, B.: *Untersuchungen zu Mikrobiellen Abbauvorgängen bei der Uferfiltration*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe, 1992.
- [258] SITTE, P., H. ZIEGLER, F. EHRENDORFER und A. BRESINSKY: *Strasburger - Lehrbuch der Botanik für Hochschulen*. Gustav Fischer, Stuttgart, 33. Auflage, 1991.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Jablonsky-Diagramm	16
2.2	Photonenstromdichten der Sonne und des UV-Sonnen-Simulators . . .	18
2.3	Strahlungsflußdichten der Sonne und des UV-Sonnen-Simulators . . .	20
2.4	Photochemischer Eisenredoxzyklus	28
2.5	Photolyse von Coniferylalkohol	37
2.6	Photolyse von Benzoylverbindungen	38
2.7	Reaktionen einer Ligninmodellverbindung mit Hydroxylradikalen . . .	39
2.8	Reaktionen einer Ligninmodellverbindung mit Superoxidanionen . . .	40
2.9	Chemische Reaktionen im Suppressor	42
3.1	Probenvorbereitung für die IC und die CE	56
3.2	Solar-UV-Simulator	58
4.1	Kalibrierkurven von Bernstein- und Glutarsäure	63
4.2	Chemische Reaktionen im Auto-Suppressor	64
4.3	Leitfähigkeitsdifferenz Nitrat	68
4.4	Berechnete Nitratpeaks für Konzentrationen von 0,1 und 10 $\mu\text{mol/L}$.	70
4.5	Berechnete Kalibrierfunktionen für Nitrat und Valeriansäure	72
4.6	Ionenchromatogramm eines Standards	74
4.7	Experimentelle Kalibrierkurven	75
4.8	Vergleich theoretische/experimentelle Kalibrierkurve	78
4.9	Kalibrierkurven für verschiedene Grenzleitfähigkeiten und Aciditäten	79
4.10	Kalibrierkurven bei unvollständiger Suppression	80
4.11	Kalibrierkurven für verschiedene Standardabweichungen	81
4.12	Lineare versus quadratische Kalibrierfunktion	82
4.13	Wiederfindung der Fulvinsäure HO14 FA	85
4.14	Wiederfindungen der Carbonsäuren	86
5.1	UV/VIS-Spektrum des Hohlhohseewassers HO18b	90
5.2	Differenzspektren bei verschiedenen Reaktionszeiten mit Natronlauge	92
5.3	Kinetik der Bleichung durch Natronlauge	93
5.4	α -Etherspaltung von phenolischen Lignineinheiten	95

5.5	Differenzspektren bei verschiedenen Laugenkonzentrationen	96
5.6	SEC: Fulvinsäure HO14 FA + Natronlauge	97
5.7	Wiederfindungen der Carbonsäuren nach Erhitzen mit Lauge	99
5.8	Ionenchromatogramme/Elektropherogramme: HO14 FA + NaOH	100
5.9	Kinetik der Freisetzung von Carbonsäuren aus HO14 FA	102
5.10	Kinetik der Esterhydrolyse von Reinsubstanzen	104
5.11	Differenzspektren: HO14/ABV3 und Natronlauge	105
5.12	Freisetzung von Carbonsäuren aus HO14/ABV3	107
5.13	Anteile der einzelnen Carbonsäuren an der Gesamtheit	109
6.1	Ferrioxalat-Aktinometrie	114
6.2	DOC-Abbau in Abhängigkeit von der absorbierten Lichtenergie	115
6.3	Solarinduzierte Mineralisierungsgeschwindigkeit	117
6.4	UV/VIS-Spektren von HO18b nach Bestrahlung	118
6.5	Normierte Differenzspektren von HO18b	119
6.6	Photobleichung als Funktion der absorbierten Lichtenergie	121
6.7	Differenzspektren für verschiedene pH-Werte	122
6.8	Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Bestrahlungszeiten	124
6.9	Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der absorbierten Energie	125
6.10	Absorptions- versus Fluoreszenzabnahme	126
6.11	¹³ C MAS-NMR-Spektren von HO18b vor und nach Bestrahlung	127
6.12	SEC: Einfluß der Bestrahlungszeit	129
6.13	CDOC versus DOC in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit	130
6.14	Ionenchromatogramme/Elektropherogramme: HO18b + Sonne	132
6.15	Carbonsäuren in Abhängigkeit von der absorbierten Energie	133
6.16	Anteile der einzelnen Carbonsäuren an der Gesamtheit	135
6.17	Photoproduktionsgeschwindigkeiten der Carbonsäuren	136
6.18	SEC: Einfluß von Bestrahlung und biologischer Verwertung	139
6.19	DOC-Abbau bei verschiedenen Eisengehalten	141
6.20	Differenzspektren bei verschiedenen Eisengehalten	142
6.21	SEC: Einfluß von Eisen bei der Bestrahlung	145
6.22	Carbonsäuren bei verschiedenen DFOM- und Eisengehalten	146
6.23	Carbonsäuren in Abhängigkeit vom Eisengehalt	147
6.24	DOC-Abbau bei verschiedenen Kupferkonzentrationen	149
6.25	Differenzspektren bei verschiedenen Kupferkonzentrationen	150
6.26	Carbonsäuren in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration	152
6.27	Carbonsäuren in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration	154
6.28	Nitratkonzentration vor und nach Bestrahlung	155
B.1	Strukturformel von DFOM	204
B.2	Strukturformeln der untersuchten Einzelsubstanzen	205

Tabellenverzeichnis

2.1	Chemische Verschiebungsbereiche in ^{13}C NMR-Spektren	11
2.2	Einteilung elektromagnetischer Strahlung.	17
2.3	Photonenstrom- und Strahlungsflußdichten solarer Strahlung	19
2.4	Quantenausbeuten der Photolyse von Fe(III)-Komplexen	27
2.5	Quantenausbeuten der Photolyse von Cu(II)-Komplexen	30
3.1	Chemikalienliste	46
3.2	Gradientbedingungen der Ionenchromatographie	52
3.3	Durchführung der Versuche zum alkalischen Abbau.	55
4.1	Verfahrenskennndaten der Ionenchromatographie	62
4.2	Aciditäten von Carbonsäuren	63
4.3	Ioneneigenschaften bei $T = 35\text{ }^\circ\text{C}$	67
4.4	Wassereigenschaften bei $T = 35\text{ }^\circ\text{C}$	67
4.5	Lineare und quadratische Regressionsdaten	76
4.6	Verfahrenskennndaten der Kapillarelektrophorese	83
5.1	Eigenschaften der untersuchten Wässer	90
5.2	Regressionsdaten der Bleichung durch Natronlauge	93
5.3	Spektroskopische Eigenschaften ausgewählter Reinsubstanzen	94
5.4	Kinetische Daten der Esterhydrolyse von Reinsubstanzen	103
5.5	Elementarzusammensetzungen und Kohlenhydratgehalte der HS	106
6.1	Absorbierte Energien bei verschiedenen Bestrahlungszeiten	116
6.2	Regressionsdaten der Photobleichung	120
6.3	Integrale der ^{13}C MAS-NMR-Spektren	127
6.4	Regressionsdaten: Carbonsäuren versus absorbierte Lichtenergie	134
6.5	DOC-, BDOC- und CDOC-Werte beim Bioverwertbarkeitsversuch	137
6.6	Carbonsäurekonzentrationen beim Bioverwertbarkeitsversuch	138
6.7	Probenparameter beim Versuch zum Einfluß des Eisens	142
6.8	Regressionsdaten: Carbonsäuren versus Eisengehalt	147
C.1	Zusammensetzung der Nährsalzlösung	207

C.2	Kalibrierdaten IC: Nitrat, Valerian- und Dibromessigsäure	208
C.3	Kalibrierdaten IC: Oxal- und Phthalsäure	209
C.4	Spektrale Photonenstromdichten des UV-Sonnen-Simulators	210

Anhang A

Symbolverzeichnis

A.1 Akronyme

Akronym	Bedeutung
AC	Anorganischer Kohlenstoff
BDOC	Biologisch verwertbarer, gelöster organischer Kohlenstoff (bioutilizable dissolved organic carbon)
CE	Kapillarelektrophorese (capillary electrophoresis)
CP	Kreuzpolarisation (cross polarization)
CPMAS	Kreuzpolarisation mit Rotation um den magischen Winkel (cross polarization magic angle spinning)
CZE	Kapillarzonenelektrophorese (capillary zone electrophoresis)
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DFOM	Deferoxaminmesylat
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
DOM	Gelöste organische Materie (dissolved organic matter)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure (ethylenediaminetetraacetic acid)
EAWAG	Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz
FA	Fulvinsäuren (fulvic acids)
FID	Freier Induktionsabfall (free induction decay)
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
HA	Huminsäuren (humic acids)
HS	Huminstoffe
IC	Ionenchromatographie
ICE	Ionenausschlußchromatographie (ion chromatography exclusion)

Akronym	Bedeutung
ICP-AES	Induktiv gekoppeltes Plasma - Atomemissionsspektroskopie (inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy)
IEC	Ionenaustauschchromatographie (ion exchange chromatography)
IHSS	International Humic Substances Society
IK	Innere Konversion (internal conversion)
IR	Infrarot-Strahlung
ISC	Interkombination (intersystem crossing)
KH	Kohlenhydrate
LMCT	Ladungsübertragung vom Liganden zum Metallzentralatom (ligand to metal charge transfer)
MAS	Rotation um den magischen Winkel (magic angle spinning)
NG	Nachweisgrenze
NHS	Nicht-Huminstoffe
NMR	Kernmagnetische Resonanz (nuclear magnetic resonance)
NOM	Natürliche organische Materie (natural organic matter)
NPOC	Nicht-ausstrippbarer organischer Kohlenstoff (non-purgeable organic carbon)
NTA	Nitrilotriessigsäure (nitrilotriacetic acid)
PAD	Gepulste amperometrische Detektion (pulsed amperometric detection)
PEEK	Polyetheretherketon
POC	Partikulärer organischer Kohlenstoff (particulate organic carbon)
POM	Partikuläre organische Materie (particulate organic matter)
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
RIDE	Phasenzyklische Sequenz (ring down elimination)
ROSIG	Refraktäre organische Säuren im Gewässer
S ₀	Singulett-Grundzustand
S ₁ , S ₂ , S _n	Angeregte Singulett-Zustände
SEC	Größenausschlußchromatographie (size-exclusion chromatography)
T ₁	Angeregter Triplett-Zustand
TC	Gesamter Kohlenstoff (total carbon)
TMS	Tetramethylsilan
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon)
UV	Ultraviolett-Strahlung
VIS	Sichtbares Licht (visible light)
XAD-2	Styrol-Divinylbenzol-Harz
XAD-8	Polymethacrylsäuremethylester-Harz

A.2 Probenkürzel

Probenkürzel	Bedeutung
HO14	Wasser des Hohlohsees (Nordschwarzwald) vom Juli 1997
Orig	gefriergetrocknete Originalprobe
HA	Huminsäure-Fraktion
FA	Fulvinsäure-Fraktion
NHS	Nicht-Huminstoff-Fraktion
ABV3	Ablauf der Kläranlage Neureut (Karlsruhe) vom April 1999
HA	Huminsäure-Fraktion
FA	Fulvinsäure-Fraktion
NHS	Nicht-Huminstoff-Fraktion
HO18b	Ablauf des Hohlohsees (Nordschwarzwald) vom Mai 2000

A.3 Symbole

A.3.1 Griechische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	Signifikanzniveau	
β	Massenkonzentration	mg/L
β_0	Anfangs-Massenkonzentration	mg/L
δ	Chemische Verschiebung	
ϵ_λ	Molarer, dekadischer Extinktionskoeffizient	L/(mol·cm)
φ	Winkel	
Φ, Φ_λ	Quantenausbeute	
γ	Gyromagnetisches Verhältnis	m ² /(V·s ²)
κ	Elektrische Leitfähigkeit	S/cm
κ_{ideal}	Elektrische Leitfähigkeit ohne Wasserdissoziation	S/cm
λ, λ_i	Wellenlänge	nm
λ_0	Referenzwellenlänge	nm
$\lambda_{em}, \lambda_{ex}$	Emissions- und Anregungswellenlänge	nm
λ_i^0	Molare Grenzleitfähigkeit eines Ions	cm ² ·S/mol
λ_1^0, λ_2^0	Molare Grenzleitfähigkeit des Mono-/Dianions	cm ² ·S/mol
Λ_m	Molare Leitfähigkeit eines Salzes	cm ² ·S/mol
Λ_m^0	Molare Grenzleitfähigkeit eines Salzes	cm ² ·S/mol
ν	Frequenz	Hz
ν_0	Resonanzfrequenz	Hz
ν_{TMS}	Resonanzfrequenz von TMS	Hz
ρ	Dichte	kg/L
τ_i	Konstante	

A.3.2 Lateinische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit/Wert
\varnothing	Durchmesser	mm
a_0, a_1, a_2	Regressionskoeffizienten 0., 1. und 2. Ordnung	
a_λ	spektraler, dekadischer Absorptionskoeffizient	m^{-1}
A, A_λ	Absorption	
$A_0, A_{\lambda,0}$	Anfangsabsorption	
A_t	Absorption zur Zeit t	
b	Molare Konzentration	mol/kg
B_0	Magnetische Induktion	$\text{V}\cdot\text{s}/\text{m}^2$
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2,9979\cdot 10^8 \text{ m/s}$
c, c_i	Molare Konzentration	mol/L
c_0	Anfangskonzentration	mol/L
c_l	Konzentration bei linearer Kalibrierfunktion	mol/L
c_{max}	Maximalkonzentration	mol/L
c_q	Konzentration bei quadratischer Kalibrierfunktion	mol/L
c_A	Konzentration des Anions	mol/L
c_E	Konzentration des Esters	mol/L
c_{E_0}	Anfangskonzentration des Esters	mol/L
c_H	Konzentration der Protonen	mol/L
c_{HA}, c_{H_2A}	Konzentration der undissoziierten Säure	mol/L
c_{NG}	Nachweisgrenze	mol/L
c_{OH}	Konzentration der Hydroxidionen	mol/L
c_{OH_0}	Anfangskonzentration der Hydroxidionen	mol/L
c_P	Probenkonzentration	mol/L
$c_{P,0}$	Probenkonzentration bei Injektion	mol/L
c_S	Konzentration der Säure	mol/L
d	Schichtdicke	cm
D	Diskriminante	
e	Basis des natürlichen Logarithmus	2,7183
E	Lichtenergie	J
E_{abs}	absorbierte Lichtenergie	J
E^0	Standardnormalpotential	V
f	Funktion	
f	Zahl der Freiheitsgrade	
F	Flußrate	mL/min
FE	Flächeneinheiten	
g	Abstand des Anregungsstrahles zur Küvettenwand	cm

Symbol	Bedeutung	Einheit/Wert
h	Plancksches Wirkungsquantum	$6,626 \cdot 10^{-34}$ Js
i	Zählvariable	
I_F	Fluoreszenzintensität	Impulse
$I_{F,exp}$	Experimentell gemessene Fluoreszenzintensität	Impulse
$I_{F,korr}$	Korrigierte Fluoreszenzintensität	Impulse
k_{OH}	Geschwindigkeitskonstante der Esterhydrolyse	L/(mol·s)
\mathcal{K}	Elektrolytkoeffizient	$\text{cm}^{\frac{7}{2}} \cdot \text{S} / \text{mol}^{\frac{3}{2}}$
K_d	Verteilungskoeffizient der SEC	
K_s	Säuredissoziationskonstante	mol/L
K_{s1}, K_{s2}	Säuredissoziationskonstante der 1./2. Stufe	mol/L
K_w	Ionenprodukt des Wassers	$\text{mol}^2 / \text{L}^2$
KF	Korrekturfaktor der Fluoreszenz	
l	Länge	cm
m, n	Zahl der Meßwerte/Integrationsstufen	
n_{Fe}	Stoffmenge an Eisen(II)ionen	mol
N_A	Avogadro-Konstante	$6,022 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹
O	Oberfläche	cm ²
p	Druck	bar
pH	pH-Wert	
pH ₀	Anfangs-pH-Wert	
pK_s	Aciditätskonstante	
pK_{s1}, pK_{s2}	Aciditätskonstante der 1./2. Dissoziationsstufe	
P_i	Regressionsparameter	
P_P	Photonenstromdichte	Einstein/(m ² ·s)
$P_{P,\lambda}$	Spektrale Photonstromdichte	$\left(\frac{\text{Einstein}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{nm}} \right)$
PB	Photobleichung	
PF	Peakfläche	
PF_{exp}	experimentell ermittelte Peakfläche	FE
PF_{theor}	theoretisch berechnete Peakfläche	$\mu\text{S} \cdot \text{min} / \text{cm}$
PG	Prüfgröße	
r	Korrelationskoeffizient	
s	Standardabweichung	
s_{rel}	relative Standardabweichung	
s_y	Reststandardabweichung	FE
$s_{y,l}, s_{y,q}$	Reststandardabweichungen der linearen/ quadratischen Regression	FE

Symbol	Bedeutung	Einheit/Wert
s_A	Dicke des Anregungsstrahles	cm
S	Parameter, der exponentielle Abnahme der Lichtabsorption von DOM beschreibt	nm^{-1}
$S_{P,\lambda}$	relative spektrale Verteilung der Photonenstromdichte	
$SUVA_\lambda$	spezifische UV-Absorption	$\text{L}/(\text{mg}\cdot\text{m})$
t	Zeit	s, min, h
t_e	Endzeit des Peaks	min
t_r	Retentionszeit	min
t_s	Startzeit des Peaks	min
$t_{f,\alpha}$	Quantil der Studentschen t-Verteilung	
T	Temperatur	$^\circ\text{C}$
U	Spannung	V
V	Volumen	L
V_0	Ausschlußvolumen	mL
V_e	Elutionsvolumen	mL
V_{Inj}	Injektionsvolumen	mL
V_p	Permeationsvolumen	mL
w/w	Massengehalt	
W_P	Strahlungsflußdichte	W/m^2
$W_{P,\lambda}$	Spektrale Strahlungsflußdichte	$\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{nm})$
x, x_i	Variable	
y, y_i	Variable	

Anhang B

Formeln

B.1 Mathematische Formeln

B.1.1 Fehlerrechnung

B.1.1.1 Standardabweichung und Meßfehler

Die Standardabweichung s ist ein Maß für die Streuung von n Einzelwerten y_i um den Mittelwert \bar{y} und berechnet sich zu

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}} \quad (\text{B.1})$$

Der Fehler Δy einer Messung ergibt sich aus dem Produkt der Standardabweichung mit den Quantilen der Studentischen t-Verteilung $t_{f,\alpha}$ dividiert durch die Wurzel aus der Zahl an Einzelmessungen n [229].

$$\Delta y = \pm s \cdot t_{f,\alpha} / \sqrt{n} \quad (\text{B.2})$$

B.1.1.2 Fehlerfortpflanzung

Sei $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ eine Funktion der direkt gemessenen Größen x_i mit den mittleren Fehlern Δx_i , dann ergibt sich der mittlere Fehler Δy nach Gauß zu [236]

$$\Delta y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \Delta x_i^2} \quad (\text{B.3})$$

Für

$$y = \sum_{i=1}^n \tau_i x_i \quad (\text{B.4})$$

ergibt sich also

$$\Delta y = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\tau_i \Delta x_i)^2} \quad (\text{B.5})$$

Dies bedeutet, daß bei Summen und Differenzen die absoluten Fehler zu „addieren“ sind. Bei Produkten und Quotienten

$$y = \prod_{i=1}^n x_i^{\tau_i} \quad (\text{B.6})$$

ergibt sich

$$\frac{\Delta y}{y} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\tau_i \frac{\Delta x_i}{x}\right)^2} \quad (\text{B.7})$$

Hier müssen also die relativen Fehler „addiert“ werden.

B.1.2 Lösung kubischer Gleichungen mittels Cardanischer Formel

Kubische Gleichungen in der Normalform

$$x^3 + \tau_1 x^2 + \tau_2 x + \tau_3 = 0 \quad (\text{B.8})$$

lassen sich durch die Substitution

$$x = y - \frac{\tau_1}{3} \quad (\text{B.9})$$

in die reduzierte Form

$$y^3 + \tau_4 y + \tau_5 = 0 \quad (\text{B.10})$$

überführen. Die Diskriminante D ergibt sich zu

$$D = \left(\frac{\tau_5}{2}\right)^2 + \left(\frac{\tau_4}{3}\right)^3 \quad (\text{B.11})$$

Für $D < 0$ werden drei reelle Lösungen erhalten, die sich auf goniometrischem Wege errechnen lassen (irreduzibler Fall) [236].

$$y_1 = 2\sqrt{\frac{|\tau_4|}{3}} \cos \frac{\varphi}{3} \quad (\text{B.12})$$

$$y_2 = -2\sqrt{\frac{|\tau_4|}{3}} \cos \frac{\varphi - \pi}{3} \quad (\text{B.13})$$

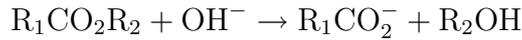
$$y_3 = -2\sqrt{\frac{|\tau_4|}{3}} \cos \frac{\varphi + \pi}{3} \quad (\text{B.14})$$

Dabei gilt

$$\varphi = \arccos \frac{-\tau_5}{2\sqrt{(|\tau_4|/3)^3}} \quad (\text{B.15})$$

B.1.3 Reaktionskinetik der Esterhydrolyse

Die basenkatalysierte Hydrolyse von Carbonsäureestern



folgt einer Kinetik zweiter Ordnung [242]

$$-\frac{dc_E}{dt} = k_{OH} \cdot c_E \cdot c_{OH} \quad (\text{B.16})$$

wobei c_E und c_{OH} für die Konzentrationen des Esters und der Hydroxidionen stehen, t für die Reaktionszeit und k_{OH} für die Geschwindigkeitskonstante. Durch Umformung und Integration ergibt sich

$$-\frac{dc_E}{dt} = k_{OH} \cdot c_E \cdot [c_{OH_0} - (c_{E_0} - c_E)] \quad (\text{B.17})$$

$$-\frac{dc_E}{dt} = k_{OH} \cdot c_E \cdot (c_{OH_0} - c_{E_0} + c_E) \quad (\text{B.18})$$

$$-k_{OH} \cdot dt = \frac{dc_E}{c_E \cdot (c_{OH_0} - c_{E_0} + c_E)} \quad (\text{B.19})$$

$$\int_0^t -k_{OH} \cdot dt = \int_{c_{E_0}}^{c_E} \frac{dc_E}{c_E \cdot (c_{OH_0} - c_{E_0} + c_E)} \quad (\text{B.20})$$

$$-k_{OH} \cdot t = \left[\frac{-1}{c_{OH_0} - c_{E_0}} \ln \left| \frac{c_{OH_0} - c_{E_0} + c_E}{c_E} \right| \right]_{c_{E_0}}^{c_E} \quad (\text{B.21})$$

$$k_{OH} \cdot t = \frac{1}{c_{OH_0} - c_{E_0}} \left[\ln \left(\frac{c_{OH_0} - c_{E_0} + c_E}{c_E} \right) - \ln \left(\frac{c_{OH_0}}{c_{E_0}} \right) \right] \quad (\text{B.22})$$

$$k_{OH} \cdot t = \frac{1}{c_{OH_0} - c_{E_0}} \ln \left[\frac{(c_{OH_0} - c_{E_0} + c_E)c_{E_0}}{c_E c_{OH_0}} \right] \quad (\text{B.23})$$

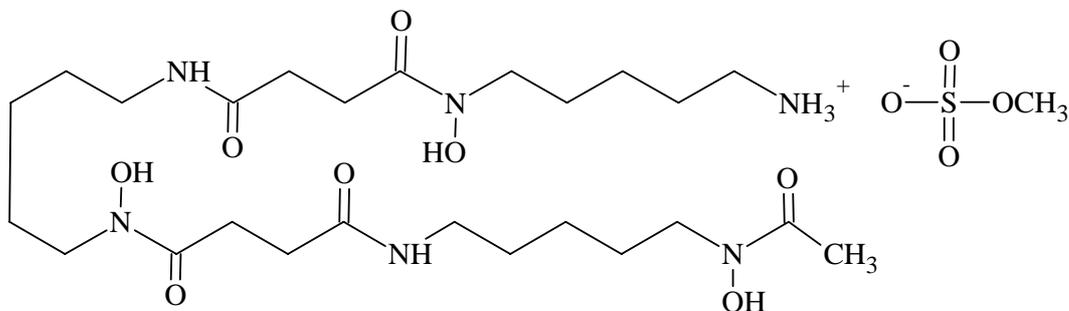
$$\frac{(c_{OH_0} - c_{E_0} + c_E)c_{E_0}}{c_E c_{OH_0}} = \exp[(c_{OH_0} - c_{E_0})(k_{OH} \cdot t)] \quad (\text{B.24})$$

$$(c_{OH_0} - c_{E_0} + c_E)c_{E_0} - (c_E c_{OH_0}) \exp[(c_{OH_0} - c_{E_0})(k_{OH} \cdot t)] = 0 \quad (\text{B.25})$$

$$c_E = \frac{(c_{E_0} - c_{OH_0})c_{E_0}}{c_{E_0} - c_{OH_0} \exp[(c_{OH_0} - c_{E_0})(k_{OH} \cdot t)]} \quad (\text{B.26})$$

Dabei entsprechen c_{E_0} und c_{OH_0} den Anfangskonzentrationen an Ester und Hydroxidionen. Für die Konzentration der bei der Hydrolyse freigesetzten Säure c_S folgt dann wegen der Stöchiometrie

$$c_S = c_{E_0} - c_E = c_{E_0} - \frac{(c_{E_0} - c_{OH_0})c_{E_0}}{c_{E_0} - c_{OH_0} \exp[(c_{OH_0} - c_{E_0})(k_{OH} \cdot t)]} \quad (\text{B.27})$$



Deferoxaminmesylat = *N*-Acetyldesferriferrioxamin B Methansulfonat =
1-Amino-6,17-dihydroxy-7,10,18,21-tetraoxo-27-(*N*-acetylhydroxylamin)-
6,11,17,22-tetraazoeicosan-Methansulfonsäuresalz

Abbildung B.1: Strukturformel von DFOM.

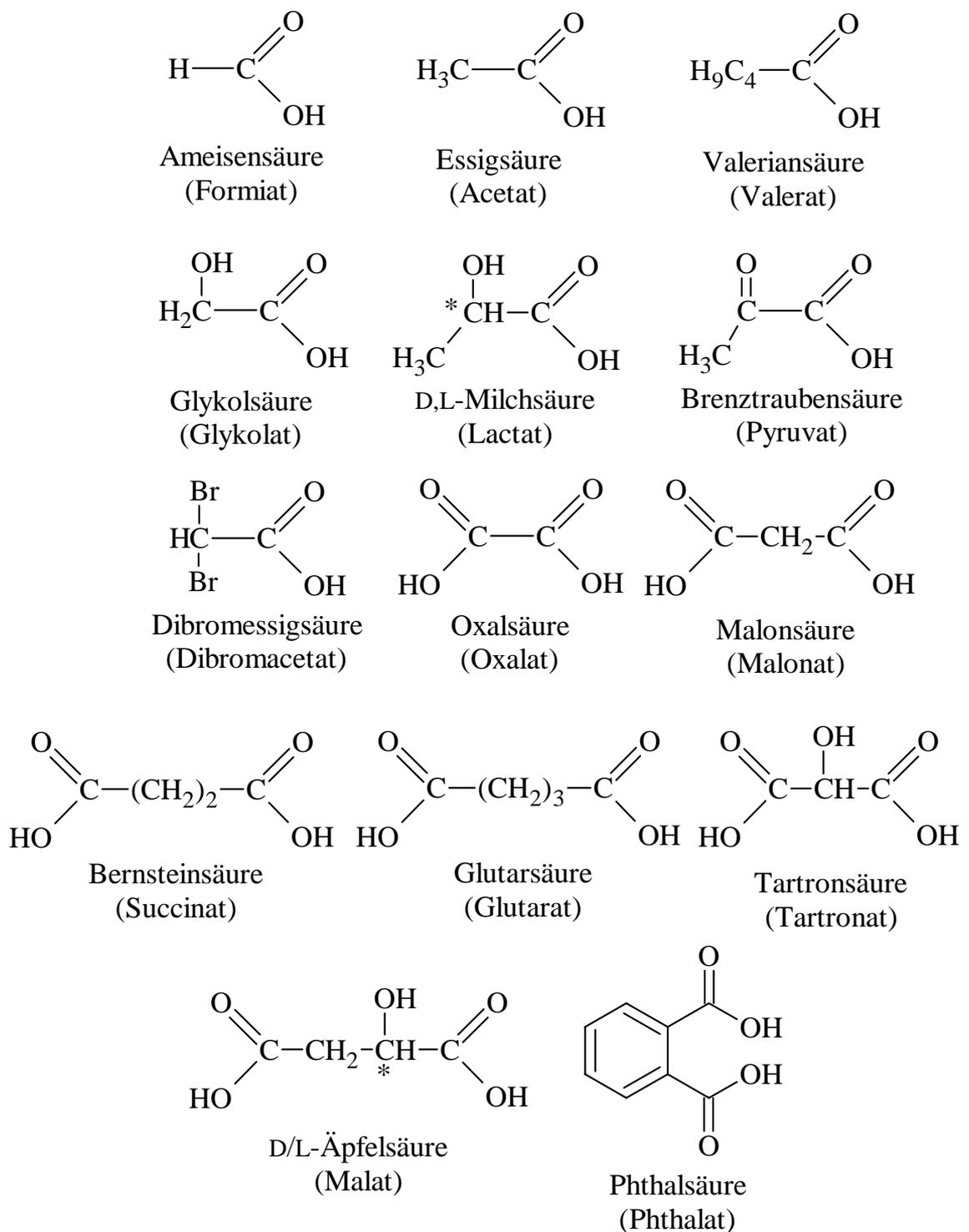


Abbildung B.2: Strukturformeln der untersuchten Einzelsubstanzen (Namen der Anionen in Klammern).

Anhang C

Daten

C.1 Anorganische Nährsalzlösung

Tabelle C.1: Zusammensetzung der Nährsalzlösung zur Bestimmung des BDOC nach Hamsch [257].

Grundlösung		A-Z-Lösung nach Hoagland [258]	
Substanz	β	Substanz	β
NH ₄ Cl	100 mg/L	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,55 g/L
Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	100 mg/L	KI	0,28 g/L
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	100 mg/L	KBr	0,28 g/L
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	500 mg/L	TiO ₂	0,55 g/L
KH ₂ PO ₄	100 mg/L	SnCl ₂ · 2 H ₂ O	0,28 g/L
Na ₂ SiO ₃ · 9 H ₂ O	50 mg/L	LiCl	0,28 g/L
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18 H ₂ O	10 mg/L	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	3,89 g/L
A-Z-Lösung	0,1 mL/L	H ₃ BO ₃	6,14 g/L
		ZnSO ₄	0,55 g/L
		CuSO ₄ · 5 H ₂ O	0,55 g/L
		NiSO ₄ · 6 H ₂ O	0,55 g/L
		Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	0,55 g/L

C.2 Experimentelle Kalibrierdaten

Tabelle C.2: Daten zur Überprüfung der Linearität der Kalibrierfunktionen in der Ionenchromatographie: Nitrat, Valerian- und Dibromessigsäure.

Valeriansäure		Nitrat		Dibromessigsäure	
b ($\mu\text{mol/kg}$)	PF (FE)	b ($\mu\text{mol/kg}$)	PF (FE)	b ($\mu\text{mol/kg}$)	PF (FE)
		0,0113	533	0,0122	138
		0,0206	692	0,0223	130
		0,0325	1380	0,0352	266
0,0459	48	0,0459	740	0,0496	314
0,0985	136	0,0986	1290	0,107	738
0,176	289	0,176	1770	0,190	1370
0,327	741	0,328	3040	0,354	2750
0,569	2200	0,569	5580	0,615	5320
1,01	4930	1,01	10700	1,09	10300
2,02	12200	2,02	23200	2,18	22600
3,46	25500	3,46	41700	3,74	41100
5,87	46700	5,87	73300	6,35	74300
10,3	83300	10,3	131000	11,2	134000
18,2	147000	18,2	238000	19,7	245000
32,4	253000	32,4	427000	35,0	444000
56,1	414000	56,1	742000	60,7	778000
100	700000	100	1340000	109	1410000
183	1190000	183	2420000	198	2530000
325	1960000	325	4300000	351	4500000
568	3170000	569	7640000	615	7930000
1010	4860000	1010	13600000	1100	14100000

Tabelle C.3: Daten zur Überprüfung der Linearität der Kalibrierfunktionen in der Ionenchromatographie: Oxal- und Phthalsäure.

Oxalsäure		Phthalsäure	
b ($\mu\text{mol/kg}$)	PF (FE)	b ($\mu\text{mol/kg}$)	PF (FE)
0,0114	1540	0,0114	243
0,0208	1490	0,0208	472
0,0328	2160	0,0328	541
0,0463	2230	0,0462	788
0,0995	3830	0,0993	1790
0,178	5360	0,177	3040
0,331	9580	0,330	5920
0,574	16400	0,573	10500
1,02	28700	1,01	19800
2,04	58700	2,03	40000
3,49	99400	3,48	67600
5,93	172000	5,91	113000
10,4	306000	10,4	187000
18,4	542000	18,3	313000
32,7	859000	32,6	522000
56,7	1340000	56,5	853000
101	2230000	101	1440000
184	3760000	184	2490000
328	6200000	327	4230000
574	10200000	573	7090000
1020	17200000	1020	12200000

C.3 Spektrale Photonenstromdichten des simulierten UV-Sonnenlichts

Tabelle C.4: Spektrale Photonenstromdichten des UV-Sonnen-Simulators gemessen mittels Spektralradiometrie nach Schindelin [82].

λ (nm)	$P_{P,\lambda}$ $\left(\frac{\text{Einstein}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{nm}}\right)$	λ (nm)	$P_{P,\lambda}$ $\left(\frac{\text{Einstein}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{nm}}\right)$	λ (nm)	$P_{P,\lambda}$ $\left(\frac{\text{Einstein}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{nm}}\right)$
290	$3,04 \cdot 10^{-13}$	320	$1,88 \cdot 10^{-6}$	350	$3,72 \cdot 10^{-6}$
291	$4,73 \cdot 10^{-13}$	321	$1,98 \cdot 10^{-6}$	351	$3,76 \cdot 10^{-6}$
292	$7,16 \cdot 10^{-13}$	322	$2,07 \cdot 10^{-6}$	352	$3,85 \cdot 10^{-6}$
293	$8,72 \cdot 10^{-12}$	323	$2,17 \cdot 10^{-6}$	353	$3,89 \cdot 10^{-6}$
294	$2,71 \cdot 10^{-11}$	324	$2,31 \cdot 10^{-6}$	354	$3,87 \cdot 10^{-6}$
295	$1,03 \cdot 10^{-10}$	325	$2,39 \cdot 10^{-6}$	355	$3,90 \cdot 10^{-6}$
296	$3,95 \cdot 10^{-10}$	326	$2,46 \cdot 10^{-6}$	356	$3,95 \cdot 10^{-6}$
297	$1,19 \cdot 10^{-9}$	327	$2,54 \cdot 10^{-6}$	357	$3,99 \cdot 10^{-6}$
298	$3,11 \cdot 10^{-9}$	328	$2,61 \cdot 10^{-6}$	358	$3,99 \cdot 10^{-6}$
299	$7,20 \cdot 10^{-9}$	329	$2,68 \cdot 10^{-6}$	359	$4,00 \cdot 10^{-6}$
300	$1,60 \cdot 10^{-8}$	330	$2,77 \cdot 10^{-6}$	360	$4,03 \cdot 10^{-6}$
301	$3,10 \cdot 10^{-8}$	331	$2,83 \cdot 10^{-6}$	361	$4,04 \cdot 10^{-6}$
302	$5,28 \cdot 10^{-8}$	332	$2,87 \cdot 10^{-6}$	362	$4,06 \cdot 10^{-6}$
303	$8,38 \cdot 10^{-8}$	333	$2,95 \cdot 10^{-6}$	363	$4,07 \cdot 10^{-6}$
304	$1,27 \cdot 10^{-7}$	334	$3,02 \cdot 10^{-6}$	364	$4,10 \cdot 10^{-6}$
305	$1,87 \cdot 10^{-7}$	335	$3,03 \cdot 10^{-6}$	365	$4,09 \cdot 10^{-6}$
306	$2,58 \cdot 10^{-7}$	336	$3,10 \cdot 10^{-6}$	366	$4,09 \cdot 10^{-6}$
307	$3,43 \cdot 10^{-7}$	337	$3,17 \cdot 10^{-6}$	367	$4,10 \cdot 10^{-6}$
308	$4,63 \cdot 10^{-7}$	338	$3,20 \cdot 10^{-6}$	368	$4,09 \cdot 10^{-6}$
309	$5,78 \cdot 10^{-7}$	339	$3,22 \cdot 10^{-6}$	369	$4,09 \cdot 10^{-6}$
310	$6,92 \cdot 10^{-7}$	340	$3,28 \cdot 10^{-6}$	370	$4,11 \cdot 10^{-6}$
311	$8,30 \cdot 10^{-7}$	341	$3,32 \cdot 10^{-6}$	371	$4,11 \cdot 10^{-6}$
312	$9,80 \cdot 10^{-7}$	342	$3,38 \cdot 10^{-6}$	372	$4,12 \cdot 10^{-6}$
313	$1,11 \cdot 10^{-6}$	343	$3,42 \cdot 10^{-6}$	373	$4,13 \cdot 10^{-6}$
314	$1,24 \cdot 10^{-6}$	344	$3,45 \cdot 10^{-6}$	374	$4,10 \cdot 10^{-6}$
315	$1,36 \cdot 10^{-6}$	345	$3,46 \cdot 10^{-6}$	375	$4,12 \cdot 10^{-6}$
316	$1,47 \cdot 10^{-6}$	346	$3,46 \cdot 10^{-6}$	376	$4,10 \cdot 10^{-6}$
317	$1,57 \cdot 10^{-6}$	347	$3,46 \cdot 10^{-6}$	377	$4,11 \cdot 10^{-6}$
318	$1,69 \cdot 10^{-6}$	348	$3,58 \cdot 10^{-6}$	378	$4,11 \cdot 10^{-6}$
319	$1,77 \cdot 10^{-6}$	349	$3,70 \cdot 10^{-6}$	379	$4,13 \cdot 10^{-6}$

λ (nm)	$P_{P,\lambda}$ $\left(\frac{\text{Einstein}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{nm}}\right)$	λ (nm)	$P_{P,\lambda}$ $\left(\frac{\text{Einstein}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{nm}}\right)$	λ (nm)	$P_{P,\lambda}$ $\left(\frac{\text{Einstein}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{nm}}\right)$
380	$4,16 \cdot 10^{-6}$	410	$3,16 \cdot 10^{-6}$	440	$1,37 \cdot 10^{-6}$
381	$4,17 \cdot 10^{-6}$	411	$3,10 \cdot 10^{-6}$	441	$1,32 \cdot 10^{-6}$
382	$4,18 \cdot 10^{-6}$	412	$3,07 \cdot 10^{-6}$	442	$1,30 \cdot 10^{-6}$
383	$4,18 \cdot 10^{-6}$	413	$3,05 \cdot 10^{-6}$	443	$1,29 \cdot 10^{-6}$
384	$4,14 \cdot 10^{-6}$	414	$3,02 \cdot 10^{-6}$	444	$1,25 \cdot 10^{-6}$
385	$4,12 \cdot 10^{-6}$	415	$2,93 \cdot 10^{-6}$	445	$1,21 \cdot 10^{-6}$
386	$4,10 \cdot 10^{-6}$	416	$2,83 \cdot 10^{-6}$	446	$1,18 \cdot 10^{-6}$
387	$4,08 \cdot 10^{-6}$	417	$2,79 \cdot 10^{-6}$	447	$1,15 \cdot 10^{-6}$
388	$4,08 \cdot 10^{-6}$	418	$2,72 \cdot 10^{-6}$	448	$1,09 \cdot 10^{-6}$
389	$4,07 \cdot 10^{-6}$	419	$2,67 \cdot 10^{-6}$	449	$1,05 \cdot 10^{-6}$
390	$4,08 \cdot 10^{-6}$	420	$2,73 \cdot 10^{-6}$	450	$1,03 \cdot 10^{-6}$
391	$4,09 \cdot 10^{-6}$	421	$2,73 \cdot 10^{-6}$	451	$1,30 \cdot 10^{-6}$
392	$4,09 \cdot 10^{-6}$	422	$2,54 \cdot 10^{-6}$	452	$9,98 \cdot 10^{-7}$
393	$4,05 \cdot 10^{-6}$	423	$2,40 \cdot 10^{-6}$	453	$1,01 \cdot 10^{-6}$
394	$4,05 \cdot 10^{-6}$	424	$2,30 \cdot 10^{-6}$	454	$9,51 \cdot 10^{-7}$
395	$4,06 \cdot 10^{-6}$	425	$2,17 \cdot 10^{-6}$	455	$8,48 \cdot 10^{-7}$
396	$4,07 \cdot 10^{-6}$	426	$2,07 \cdot 10^{-6}$	456	$8,35 \cdot 10^{-7}$
397	$4,14 \cdot 10^{-6}$	427	$1,97 \cdot 10^{-6}$	457	$8,32 \cdot 10^{-7}$
398	$4,13 \cdot 10^{-6}$	428	$1,86 \cdot 10^{-6}$	458	$8,79 \cdot 10^{-7}$
399	$4,07 \cdot 10^{-6}$	429	$1,76 \cdot 10^{-6}$	459	$9,19 \cdot 10^{-7}$
400	$3,89 \cdot 10^{-6}$	430	$1,67 \cdot 10^{-6}$	460	$8,96 \cdot 10^{-7}$
401	$3,71 \cdot 10^{-6}$	431	$1,59 \cdot 10^{-6}$	461	$8,96 \cdot 10^{-7}$
402	$3,59 \cdot 10^{-6}$	432	$1,50 \cdot 10^{-6}$	462	$9,69 \cdot 10^{-7}$
403	$3,50 \cdot 10^{-6}$	433	$1,45 \cdot 10^{-6}$	463	$1,11 \cdot 10^{-6}$
404	$3,42 \cdot 10^{-6}$	434	$1,41 \cdot 10^{-6}$	464	$1,26 \cdot 10^{-6}$
405	$3,38 \cdot 10^{-6}$	435	$1,38 \cdot 10^{-6}$	465	$1,17 \cdot 10^{-6}$
406	$3,34 \cdot 10^{-6}$	436	$1,35 \cdot 10^{-6}$	466	$1,16 \cdot 10^{-6}$
407	$3,28 \cdot 10^{-6}$	437	$1,34 \cdot 10^{-6}$	467	$1,25 \cdot 10^{-6}$
408	$3,21 \cdot 10^{-6}$	438	$1,36 \cdot 10^{-6}$	468	$1,77 \cdot 10^{-6}$
409	$3,19 \cdot 10^{-6}$	439	$1,39 \cdot 10^{-6}$	469	$1,97 \cdot 10^{-6}$

λ (nm)	$P_{P,\lambda}$ $\left(\frac{\text{Einstein}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{nm}}\right)$	λ (nm)	$P_{P,\lambda}$ $\left(\frac{\text{Einstein}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{nm}}\right)$	λ (nm)	$P_{P,\lambda}$ $\left(\frac{\text{Einstein}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{nm}}\right)$
470	$1,64 \cdot 10^{-6}$	480	$1,36 \cdot 10^{-6}$	490	$1,18 \cdot 10^{-6}$
471	$1,56 \cdot 10^{-6}$	481	$1,44 \cdot 10^{-6}$	491	$1,16 \cdot 10^{-6}$
472	$1,43 \cdot 10^{-6}$	482	$1,67 \cdot 10^{-6}$	492	$1,21 \cdot 10^{-6}$
473	$1,38 \cdot 10^{-6}$	483	$1,49 \cdot 10^{-6}$	493	$1,40 \cdot 10^{-6}$
474	$1,89 \cdot 10^{-6}$	484	$1,55 \cdot 10^{-6}$	494	$1,28 \cdot 10^{-6}$
475	$1,59 \cdot 10^{-6}$	485	$1,45 \cdot 10^{-6}$	495	$1,11 \cdot 10^{-6}$
476	$1,40 \cdot 10^{-6}$	486	$1,36 \cdot 10^{-6}$	496	$1,04 \cdot 10^{-6}$
477	$1,37 \cdot 10^{-6}$	487	$1,28 \cdot 10^{-6}$	497	$9,98 \cdot 10^{-7}$
478	$1,35 \cdot 10^{-6}$	488	$1,21 \cdot 10^{-6}$	498	$9,89 \cdot 10^{-7}$
479	$1,33 \cdot 10^{-6}$	489	$1,21 \cdot 10^{-6}$	499	$9,78 \cdot 10^{-7}$
				500	$9,75 \cdot 10^{-7}$

Lebenslauf



Persönliche Daten

Thomas Brinkmann
geb. am 16. Februar 1970
deutsch
ledig

Beruflicher Werdegang

- | | |
|-----------------|---|
| 09.05.1989 | Allgemeine Hochschulreife am Gymnasium Laurentianum in Warendorf |
| 07/1989–09/1990 | Zivildienst |
| 10/1990–07/1997 | Studium der Chemie an der Universität-Gesamthochschule Siegen |
| 10/1993–06/1994 | Studium der Chemie an der Universidad de Sevilla, Spanien (Erasmus-Stipendium) |
| 17.07.1997 | Prüfung zum Diplom-Chemiker |
| seit 01/1998 | Promotion am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH) |
| 01/1998–09/1999 | Promotionsstipendium im Graduiertenkolleg „Grenzflächenphänomene in aquatischen Systemen und wäßrigen Phasen“ |
| seit 10/1999 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH) |

Publikationen

1. BRINKMANN, T., A. GILG, A. HAMM, H. LÜSCH, G. MORBACH und H. C. UZAR: *Reaction of Aspartic Acid Derivatives with Grignard Reagents - Synthesis of γ,γ -Disubstituted α - and β -Amino-butyrolactones*. *Tetrahedron Asymm.*, 11:3827–3836, 2000.
2. BRINKMANN, T. und H. C. UZAR: *Stereomutation of Cyclic Sulfonium and Selenonium Compounds*. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 527–530, 2000.
3. BRINKMANN, T., C. ZWIENER und F. H. FRIMMEL: *Trace Level Determination of Low Molecular Weight Organic Acids in Humic Substances by Ion Exchange Chromatography*. *Vom Wasser*, 94:41–50, 2000.
4. BRINKMANN, T., C. ZWIENER und F. H. FRIMMEL: *Spurenanalytik Kurzkettiger, Aliphatischer Carbonsäuren in Huminstoffhaltiger Matrix mittels Ionenaustauschchromatographie und Kapillarzonenelektrophorese*. In: FISCHER, K. und D. JENSEN (Herausgeber): *Proceedings der 2. Fachtagung Ionenanalyse mit Chromatographie und Kapillarelektrophorese*, Seiten 241–250. Dionex, Idstein, 2000.
5. WIEGREFE, A., T. BRINKMANN und H. C. UZAR: *Effect of Solvent on the Inversion of Pyramidal Sulfonium and Selenonium Compounds*. *J. Phys. Org. Chem.*, 14:205–209, 2001.
6. KUMKE, M. U., C. H. SPECHT, T. BRINKMANN und F. H. FRIMMEL: *Alkaline Hydrolysis of Humic Substances - Spectroscopic and Chromatographic Investigations*. *Chemosphere*, 45:1023–1031, 2001.
7. JAHNEL, J. B., T. BRINKMANN, G. ABBT-BRAUN und F. H. FRIMMEL: *Occurrence of Amino Acids, Carbohydrates, and Low-Molecular-Weight Organic Acids in Refractory Organic Substances*. In: FRIMMEL, F. H., G. ABBT-BRAUN, K. G. HEUMANN, B. HOCK, H.-D. LÜDEMANN und M. SPITELLER (Herausgeber): *Refractory Organic Substances (ROS) in the Environment*. Seiten 264–281. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
8. BRINKMANN, T., C. H. SPECHT und F. H. FRIMMEL: *Non-Linear Calibration Functions in Ion Chromatography with Suppressed Conductivity Detection using Hydroxide Eluents*. *J. Chromatogr. A*, 957:99–109, 2002.
9. BRINKMANN, T. und F. H. FRIMMEL: *Untersuchung Solarinduzierter, Photochemischer Prozesse in Natürlichen Wässern mit Ionenchromatographie und Kapillarelektrophorese*. In: FISCHER, K. und D. JENSEN (Herausgeber): *Proceedings der 3. Fachtagung Ionenanalyse mit modernen Trenntechniken*, Seiten 153–162. Dionex, Trier, 2002.

10. BRINKMANN, T., P. HÖRSCH, D. SARTORIUS und F. H. FRIMMEL: *Photoformation of Low-molecular-weight Organic Acids from Brown Water Dissolved Organic Matter*. Environ. Sci. Technol., zur Veröffentlichung angenommen.
11. BRINKMANN, T., G. ABBT-BRAUN und F. H. FRIMMEL: *Alkaline Degradation of Dissolved Organic Matter*. Acta hydrochim. hydrobiol., zur Veröffentlichung angenommen.
12. BRINKMANN, T., D. SARTORIUS und F. H. FRIMMEL: *Photobleaching of Humic Rich Dissolved Organic Matter*. Aquat. Sci., zur Veröffentlichung eingereicht.

Vorträge

1. BRINKMANN, T. und F. H. FRIMMEL: *Nichtlineare Kalibrierfunktionen in der Anionenaustauschchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion bei Verwendung Hydroxidselektiver Säulen*. 1. Conference über Ionenanalyse (CIA), Berlin, 21.–23. Februar 2001.
2. BRINKMANN, T., P. HÖRSCH und F. H. FRIMMEL: *Einfluß Simulierter Solarer UV-Strahlung auf Natürliche Organische Wasserinhaltsstoffe (NOM)*. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Bad Wildungen, 21.–23. Mai 2001.
3. BRINKMANN, T. und F. H. FRIMMEL: *Untersuchung Solarinduzierter, Photochemischer Prozesse in Natürlichen Wässern mit Ionenchromatographie und Kapillarelektrophorese*. 3. Fachtagung Ionenanalyse mit modernen Trenntechniken, Trier, 26.–27. Februar 2002.
4. BRINKMANN, T., D. SARTORIUS, P. HÖRSCH und F. H. FRIMMEL: *Formation of Low Molecular Weight Organic Acids from Dissolved Organic Matter by Irradiation with Simulated Solar UV-Light*. 11th Biennial Meeting of the International Humic Substances Society (IHSS), Boston, MA, USA, 22.–26. Juli 2002.
5. BRINKMANN, T., P. HÖRSCH, D. SARTORIUS und F. H. FRIMMEL: *Photodegradation of Humic Derived Dissolved Organic Matter: Bleaching, Production of Carboxylic Acids, and Influence of Metal Ions*. 1st European Workshop on Significance of Photochemical Processes in Aquatic Environments, Gdynia, Polen, 1.–3. März 2003.
6. BRINKMANN, T., G. ABBT-BRAUN, S. HESSE und F. H. FRIMMEL: *Humifizierung Organischer Abwasserinhaltsstoffe Unterhalb von Kanalleckagen*. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Stade, 26.–28. Mai 2003.

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und
der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
der Universität Karlsruhe (TH)

Band 35: Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment -
ROSE, 1997, 248 S., 12,80 Euro.

Band 36: Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment -
ROSE II, 2000, 265 S., 12,80 Euro.

Band 37: Thomas Brinkmann: Alkalischer und solarinduzierter Abbau von
natürlicher organischer Materie, 2003, 212 S., 15,00 Euro.

Preise verstehen sich zzgl. der gesetzlichen Mehrwertsteuer und Versandkosten.

Bestellungen über:

Lehrstuhl für Wasserchemie und DVGW-Forschungsstelle
am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)

Engler-Bunte-Ring 1

D-76131 Karlsruhe

Tel.: +49-(0)721-608-2580

Fax: +49-(0)721-699154

E-mail: fritz.frimmel@ciw.uni-karlsruhe.de