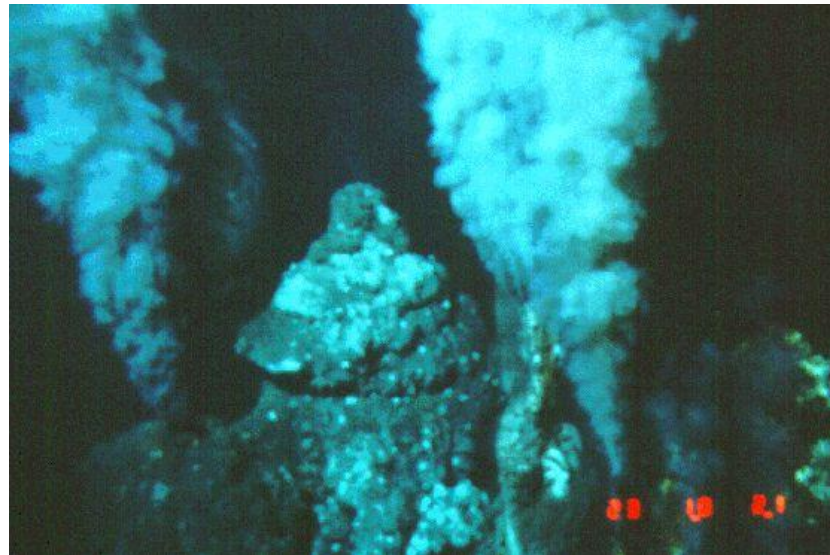
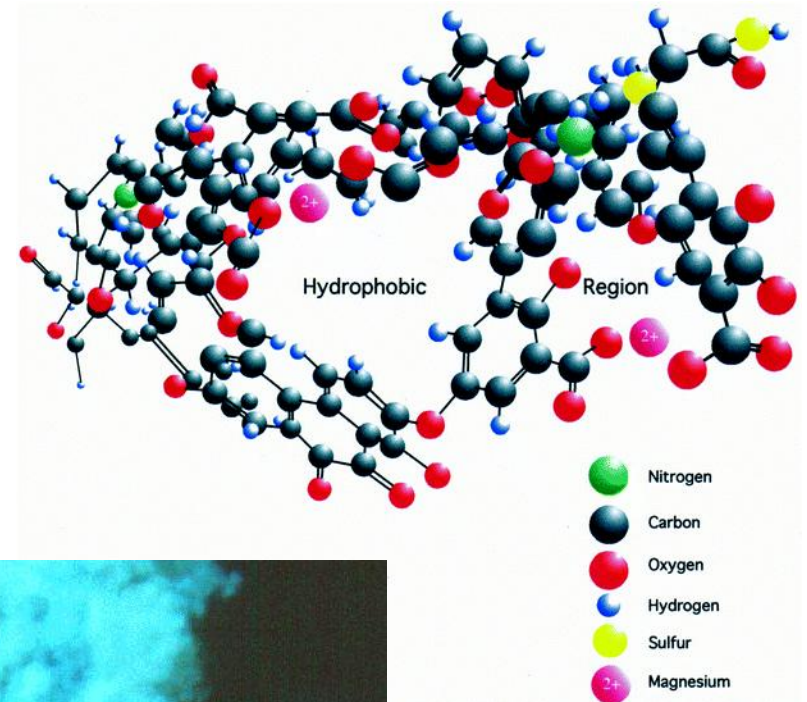


- Organisches Material
 - Arten organischen Materials
 - Huminstoffe
 - Reaktionen und Wirkungsschemen



- Allgegenwärtig in natürlichen Gewässern
- Im Ozean im Bereich 1-3 mg/L)
- Leicht sichtbar – Huminstoffe
- Natürliche organische Verbindungen
- Pool kleiner als DIC-Pool, aber von zentraler Bedeutung
- Quellen terrestrisch oder aus wassergestützter Biosphäre



Table 12.1 Carbon pools in the global environment^a.

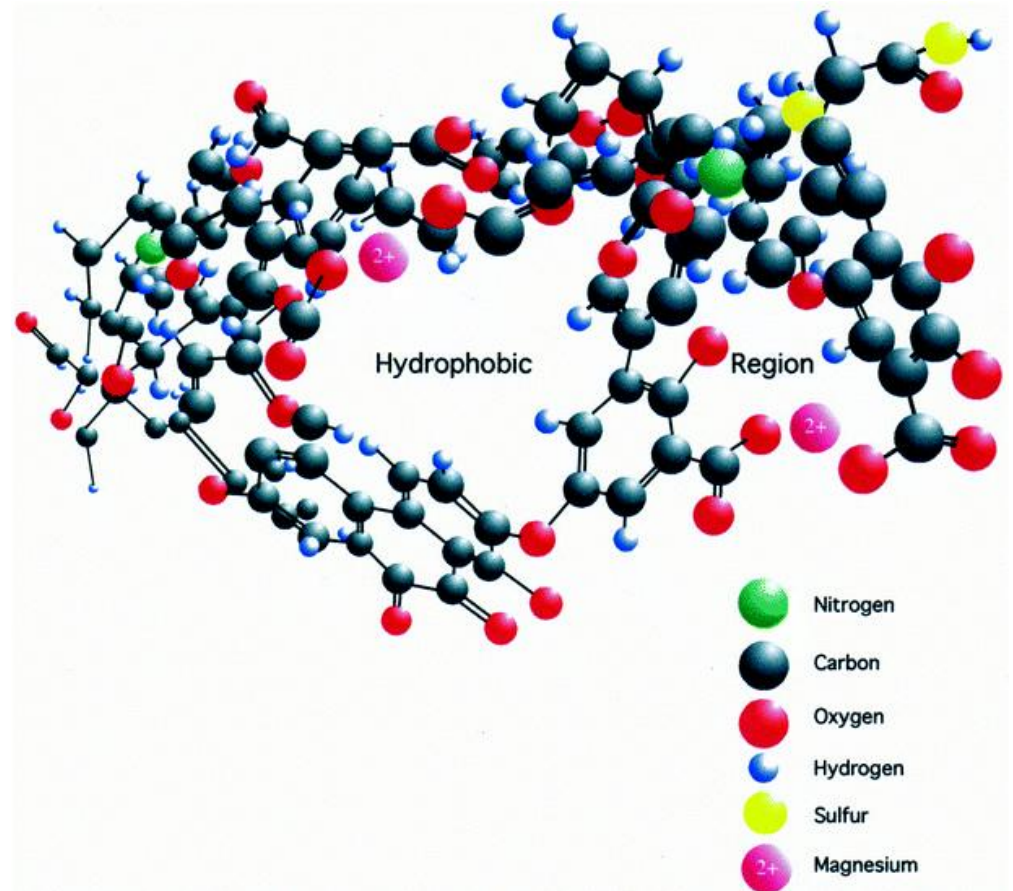
Carbon reservoir	Mass of carbon / Pg^b
Atmosphere	720
.....	
Terrestrial environment	
Plants	830
Soil surface detritus	60
Soil organic matter	1 400
Peat	500
Fossil fuels	5 000
.....	
Aquatic environment (oceans)	
Living organisms	3
Dissolved organic matter	1 000
Dissolved inorganic matter	37 000
.....	
Sedimentary carbonate material	20 000 000

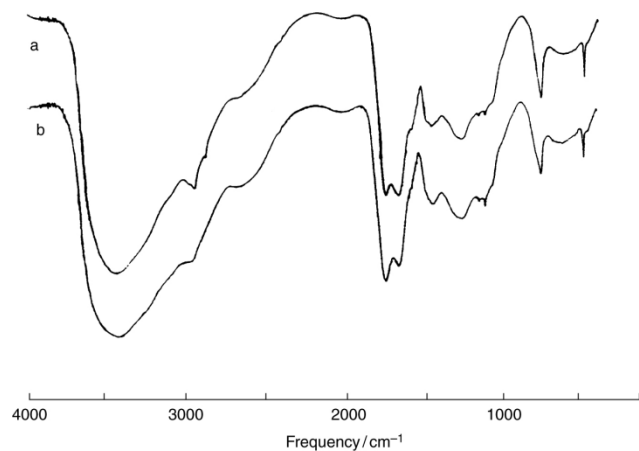
^a Data from Bolin, B., Requirements for a satisfactory model of the global carbon cycle and current status of modeling efforts, in *The changing carbon cycle: a global analysis* (ed. J.R. Trabalka and D.E. Reichle), Springer-Verlag Publishers, New York; 1986.

^b Pg = petagram = 10^{15} g.

- **Verbrauch von Sauerstoff beim Abbau organischen Materials**
- **Toxizität einiger organischer Substanzen**
- **Effekt auf Eigenschaften des wäßrigen Milieus (z.B. pH, Pufferleistung)**
- **Steuerung der Aktivität von nichtorganischen und organischen Substanzen**

- Stoffklasse, nicht individuelle Molekülgruppe, aus terrestrischem und aquatischem organischen Material
- Um die 50% des organischen Materials
 - Fulvinsäure wasserlöslich bei allen pH-Werten
 - Huminsäure wasserlöslich bei pH 2 und kleiner
 - Huminstoffe unlöslich

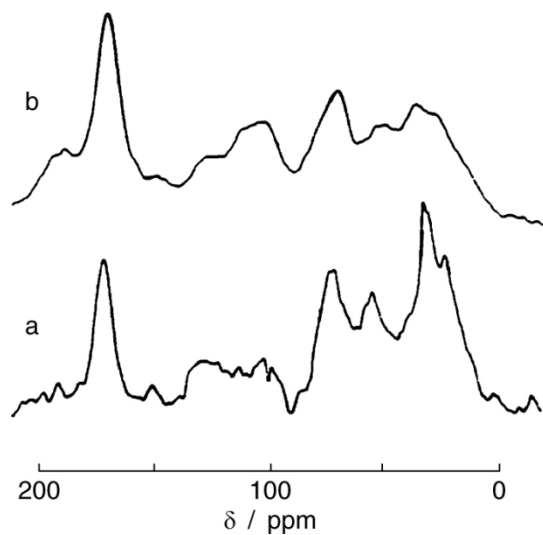




IR

Table 12.2 Some of the prominent bands observed in IR spectra of humic and fulvic acids.

Absorption band / cm^{-1}	Assignment
3400	Hydrogen-bonded O–H stretching vibrations from phenolic and aliphatic OH groups
2920	Asymmetric stretching vibrations of aliphatic C–H bands in $-\text{CH}_3$ and $-\text{CH}_2$ units
2860	Symmetric C–H stretch of aliphatic bonds in $-\text{CH}_3$ and $-\text{CH}_2$ units
1720	C=O stretching vibrations from $-\text{COOH}$ and probably ketonic carbonyls
1630	May be due to C=C stretching in aromatic rings, asymmetric stretching of $-\text{COO}^-$, hydrogen-bonded C=O, or C=C stretching alkenes conjugated with carbonyl groups or other double bonds
1540	Aromatic C=C stretching vibrations or N–H deformations
1420	O–H bending vibrations of alcohols, carboxylic acids, and phenols, or C–H deformations of $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$ aliphatic groups
1240	C–O stretching and O–H deformation of $-\text{COOH}$
1050	May be due to O–H deformations and C–O stretching in polysaccharides, phenolic and alcoholic groups, or Si–O of silicate impurities
940	Aromatic C–H out-of-plane bending vibrations
800	Aromatic C–H out-of-plane bending vibrations



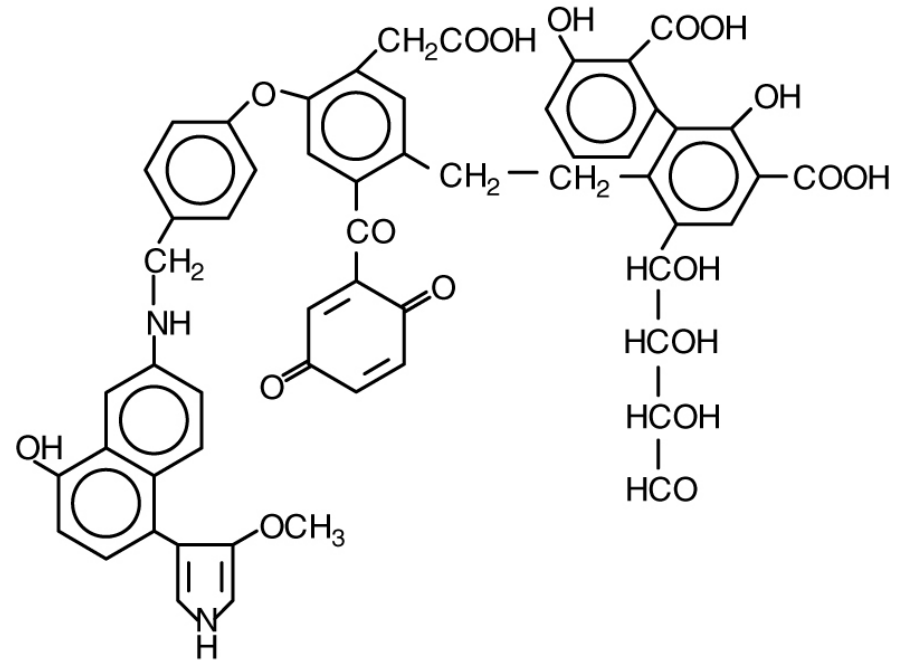
¹³C-NMR

Table 12.3 Chemical shift assignments of ¹³C NMR spectra of fulvic and humic acids^a.

Chemical shift / ppm	Assignment
0–50	Unsubstituted saturated aliphatic C
10–20	Terminal methyl groups
15–50	Methylene groups in alkyl chains
25–50	Methine groups in alkyl chains
29–33	Methylene C, α , β , δ , and ϵ from terminal methyl groups
35–50	Methylene C of branched alkyl chains
41–42	α -carbons in aliphatic acids
45–46	R ₂ NH ₃
50–95	Aliphatic carbon singly bonded to one O or N atom
51–61	Aliphatic esters and ethers, methoxy, ethoxy
57–65	Carbons in CH ₂ OH groups, C ₆ in polysaccharides
65–85	Carbon in CH(OH) groups, ring C of polysaccharides, ether bonded aliphatic C
90–110	Carbon singly bonded to O atoms, anomeric C in polysaccharides, acetal or ketal
110–160	Aromatic and unsaturated C
110–120	Unsubstituted aromatic C, aryl H
118–122	Aromatic C ortho to O-substituted aromatic C
120–140	Unsubstituted and alkyl-substituted aromatic C
140–160	Aromatic C substituted by O or N, aromatic ether, phenol, aromatic amines
160–230	Carbonyl, carboxyl, amide, ester C
160–190	Carboxyl C
190–230	Carbonyl C

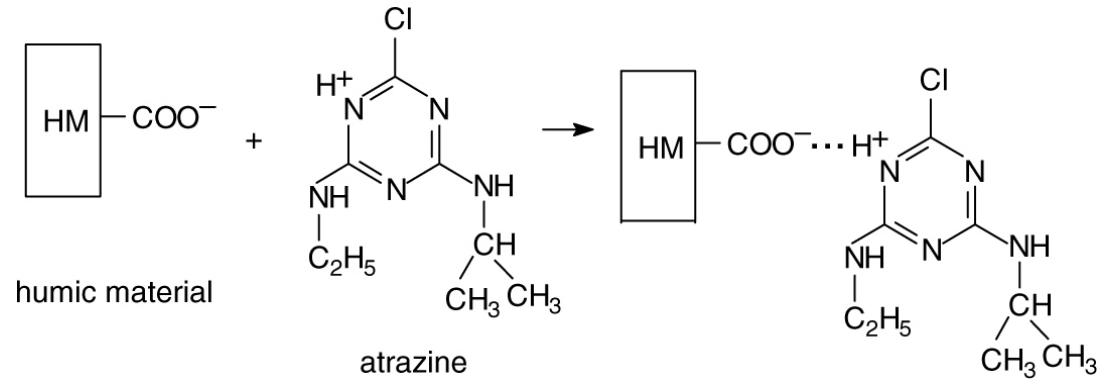
^a Most of the data is taken from Hayes, M.H.B., P. MacCarthy, R.L. Malcolm, and R.S. Swift (eds.), *Humic substances II: In search of structure*, J. Wiley and Sons, Chichester, 1989.

- Carboxylgruppen und Phenolgruppen als pot. Säuregruppen
- Carboxylgruppen teils deprotoniert
- => Wichtiger Bestandteil der Anionen
- => leichte Ansäuerung der Lösung
- => Beitrag zur Alkalinität

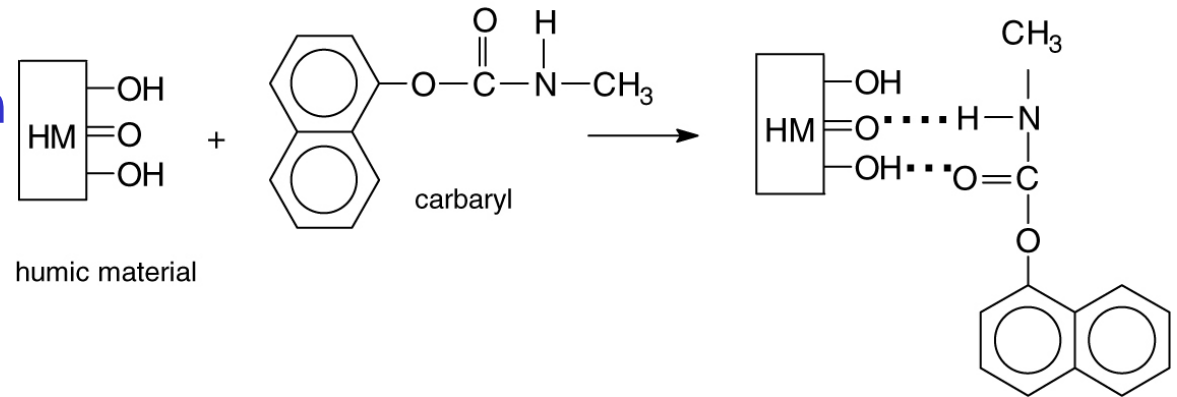


- Mit organischen Molekülen

- Anion –Kation Wechselwirkung

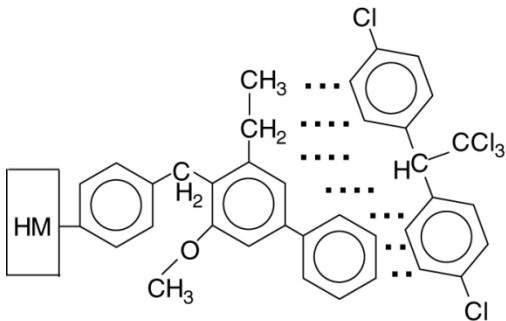
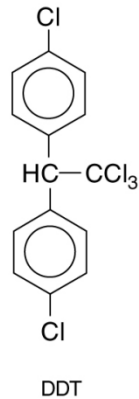
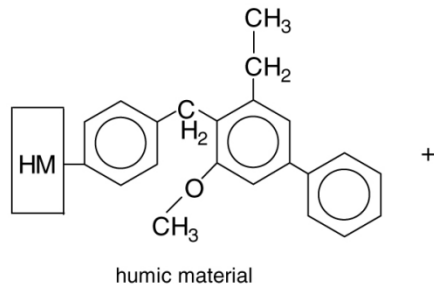
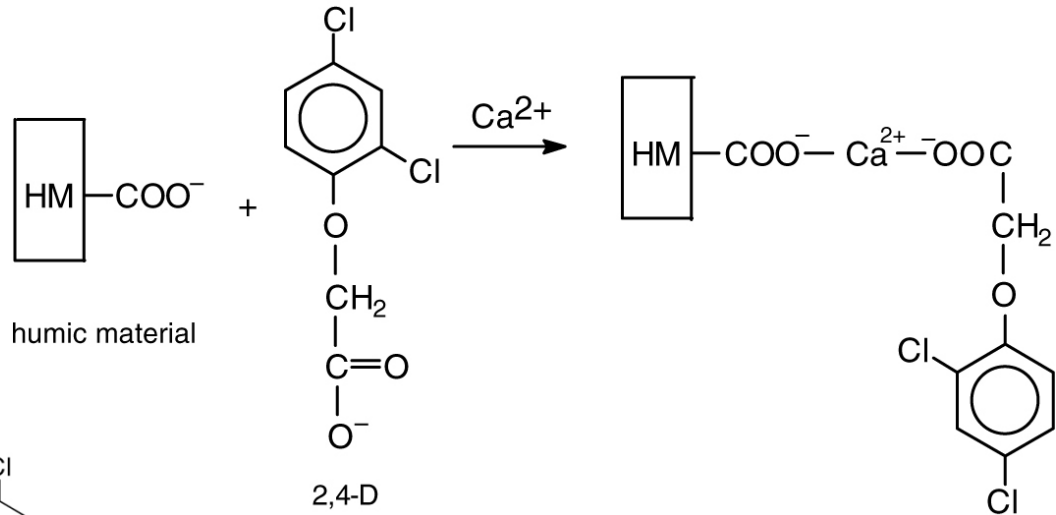


- Wasserstoffbrückenbindung



- Mit organischen Molekülen

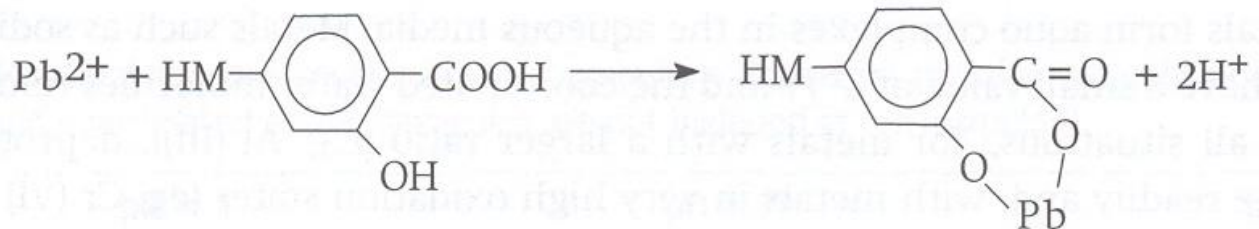
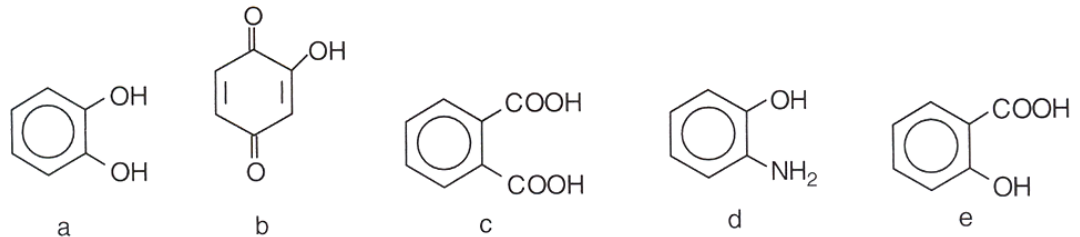
- Salzbrücke oder Ligandenaustausch humic material



- Hydrophobe Wechselwirkung

Mit Metallen

- Diverse funktionelle Gruppen zur Metallkomplexierung
- Ionische Bindungen (z.B. bei Alkalimetallen) eher schwach und reversibel



- Chalatisierung über kovalente Bindungen (z.B. Al(III), Cu (II) oder Pb(II))

- In limnischen Systemen oft großer Anteil an Anionen
- Carboxylgruppen mit pK_a-Werten zw. 2.5 und 5 tragen beträchtlich zur Alkalinität bei

	Concentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Charge / $\mu\text{mol L}^{-1}$
H ⁺	1.3	1.3
NH ₄ ⁺	0.2	0.2
Na ⁺	3.3	3.3
K ⁺	1.3	1.3
Mg ²⁺	5.1	10.2
Ca ²⁺	14.2	28.4
Total positive charge		44.7
Cl ⁻	3.9	3.9
NO ₃ ⁻	0.5	0.5
HCO ₃ ⁻	1.2	1.2
SO ₄ ²⁻	1.9	3.8
Total negative charge		9.4

Considering only the species indicated, therefore, there is a major charge imbalance as a net positive charge of $44.7 - 9.4 = 35.3 \mu\text{mol L}^{-1}$ is indicated. Since electroneutrality must obtain in the solution, a balancing negative charge of $35.3 \mu\text{mol L}^{-1}$ must exist. To account for this we must include in the calculation the contribution due to dissolved humic material that was present at a concentration of 8.0 mg L^{-1} .

If this material has a carboxyl group concentration of $C_{\text{COO}^-} \text{ mmol g}^{-1}$, the associated negative charge is

$$8.0 \text{ mg L}^{-1} \times C_{\text{COO}^-} \text{ mmol g}^{-1} = 8C_{\text{COO}^-} \mu\text{mol L}^{-1}.$$

At pH = 5.88, about 2 pH units above the usual pK_a value, we would expect that close to 100% of the carboxyl groups would be deprotonated. Therefore, assuming that the required negative charge comes exclusively from the organic matter,

$$8C_{\text{COO}^-} = 35.3 \mu\text{mol L}^{-1}$$

and

$$C_{\text{COO}^-} \sim 4.4 \text{ mmol g}^{-1}$$

- **Metalle in wässriger Lösung**
 - Typisierung von Metallen
 - Aquokomplexe
 - Redoxstufen
 - Liganden
 - Calcium, Kupfer, Quecksilber



- Viele bedingend für das Leben (z.B. *Fe, Zn*).
- Andere sind toxisch (z.B. *Cu, Hg*).
- Einige geben deutlichen Hinweis auf Redoxbedingungen (*Cr, Mn, Re, Mo, V, U*).
- Indikatoren für hydrothermale Prozesse (*Mn, Fe*).
- Einige bilden ökonomisch bedeutende Lagerstätten (z.B. *Cu, Co, Ni, Cd*).
- Einige sind Umweltschadstoffe (z.B. *Pb, Pu, Ag*).
- Einige können als Tracer für die Hydrographie verwendet werden (z.B. *Ba: Arktische Zirkulation, Mn: Transport über die Schelfkante*).

Problem der Metalle in der Umweltanalytik

Praktische jedes Element ist in Wasser und Seewasser vorhanden

Im Ozean of $<0.05 \text{ M}$ – Spurenelemente (Al, Ba, Cd, Ge, Mn, Pb ...)

Konz. bis 10^{-21} M

Resultierende Herausforderungen:

Kontamination !



Analytische Detektion

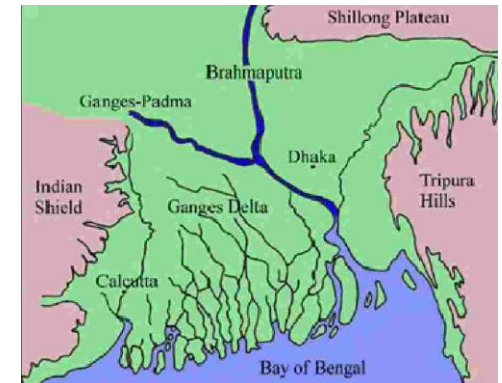
10^{-9} to 10^{-14} g/ml



- Redoxsensitivität - Komplexbildung

- **„Schwermetallverunreinigung“ als eines der am besten sichtbaren Umweltprobleme**
- **Eigentlich allg. Problem toxischer Metalle und Halbmetalle, historisch wegen klass. Vertreter wie Blei (Dichte 11.34 g/cm^3) oder Quecksilber (Dichte 13.55 g/cm^3)**
- **Wurde dann aber ausgedehnt auf umweltkritische Metalle wie etwa Aluminium (Dichte 2.7 g/cm^3) oder Halbmetalle wie Arsen**
- **Arsen als Beispiel einer desaströsen Metallkontaminierung**

- Arsen (33), Homologe des Phosphors, mittlere Häufigkeit etwa $1.5 \mu\text{g/g}$
- Hintergrundkonz. in Süß- und Meerwasser um $1.5 \mu\text{g/L}$, im Wesentlichen als Arsenit und Arsenat
- In 70er Jahren großangelegte Brunnenbaukampagnen (UNICEF) in Ostindien und Bangladesch, um Krankheiten durch Wasserverunreinigungen zu minimieren; mittlerweile 11 Mio Handbrunnen gebaut
- Ende der 70er Jahren erstes massives Auftreten von As-Vergiftungen

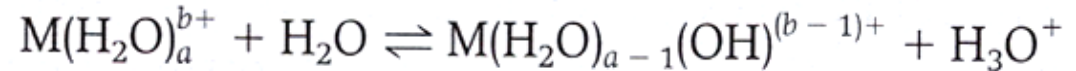


- **As in den Böden des Ganges-Brahmaputra-Deltas Spuren von As (II) in Verbindung mit Sulfiden, alle extrem schwerlöslich**
 - **Hypothese I: großflächiges Pumpen führt zu Sauerstofftransport in As(II) haltige Böden, was zu Oxidation und Mobilisation von Arsenit und Arsenat führt**
 - **Hypothese II: Reduktion von Fe_2O_3 in organik-reichen Sedimenten, an die As absorbiert ist**
 - **Hypothese III: Austausch durch Phosphat aus Mineralen aufgrund gestiegener Phosphatwerte durch Düngung**
- **Probleme:**
 - **Herkömmliche Alternative (Schöpfbrunnen von Oberflächenwasser) nicht mehr überall verfügbar**
 - **Vertrauen in Hilfsorganisationen erschüttert**
 - **Gefahr einer Erkrankung nach einer Dekade der Akkumulation ist sehr abstrakt**



Vorkommen

- als Komplexe mit Liganden
- als Aquokomplexe in voll protonierter Form
- Als Aquokomplexe, teilweise deprotoniert



oder verkürzt



Metalle in wässrigen Lösungen -Vorkommen

Table 13.1 Values of Z^2/r and pK_{a1} for aquo complexes of selected metal ions^a.

Metal ion	$Z^2r^{-1} / \text{nm}^{-1}$	pK_{a1}	Metal ion	$Z^2r^{-1} / \text{nm}^{-1}$	pK_{a1}
Na ⁺	8.6	14.48	Ni ²⁺	48	9.40
K ⁺	6.6	>14	Cu ²⁺	46	7.53
Be ²⁺	68	6.50	Zn ²⁺	46	9.60
Mg ²⁺	47	11.42	Cd ²⁺	37	11.70
Mn ²⁺	48	10.70	Hg ²⁺	34	3.70
Fe ²⁺	43	10.1	Al ³⁺	133	5.14
Co ²⁺	45.2	9.6	Fe ³⁺	115	2.19

^aIn each case, the radius, r , used is for the the 6-coordinate high spin metal aquo complex. pK_a values are taken from Yatsimirskii, K.B. and V.P. Vasil'ev, *Instability constants of complex compounds*, Pergamon, Elmsford, New York; 1960.

- **Deprotonierung (saurer Charakter)**
wahrscheinlicher bei höherer Ladung und kleineren Ionenradien (Z^2/r)

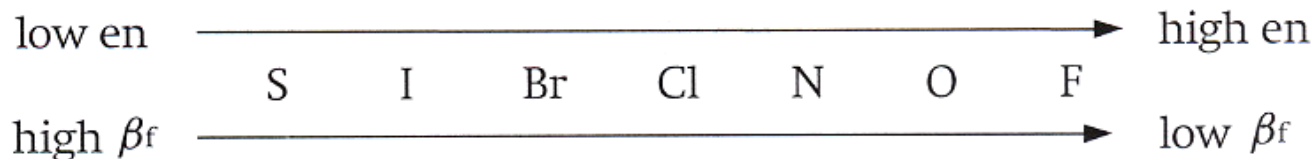
- ⇒ **MgOH⁺ oder CaOH⁺ nur bei sehr hohen pH-Werten**
- ⇒ **Signifikaner für +3-Ionen wie Fe³⁺ oder Al³⁺**
- ⇒ **Hier dann Möglichkeit ungeladener Spezies, Bildung von Kolloiden etc.**

- **Typ A,B,C-Metalle, die die Art der möglichen Bindungsformen bedingen**
- **Typ A: Inertgas (d^0)-Konfiguration, geringe Polarisierbarkeit (Na^+ , K^+ ..., Mg^{2+} , Ca^{2+} ... , Al^{3+})**
 - **Elektrostatisches Modell (Z^2/r) erklärt in guter Näherung die Stärke der Metall-Ligand Bindung**
 - **Z.B.: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$**
 - **Präferenz für O- und F-haltige Liganden**
 - **Oft unlösliche CO_3^{2-} oder PO_4^{3-} Verbindungen (z.B. CaCO_3 und AlPO_4)**
 - **Aquokomplexe stabiler als NH_3 oder CN^- Komplexe**

- Typ A,B,C-Metalle, die die Art der möglichen Bindungsformen bedingen
- Typ B: nd^{10} und $nd^{10}(n+1)s^2$ -Konfiguration,
- => Hohe Polarisierbarkeit und hohe Fähigkeit zur Ausbildung kovalenter Bindungen

zB
 Ag^+ (Kr(4d¹⁰))
 Zn^{2+} (Ar(4d¹⁰))
 Pb^{2+} (Xe(4f¹⁴5d¹⁰6s²))

- Hohe Elektronegativität des Metalls förderlich, ebenso geringe Elektronegativität der Liganden

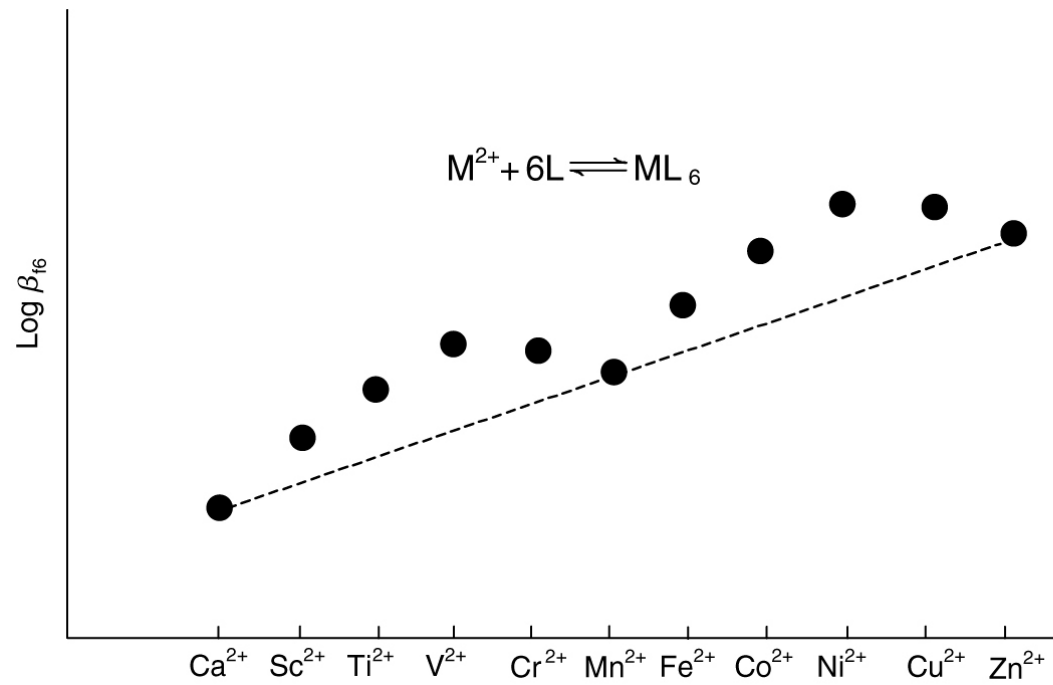


Typ B:

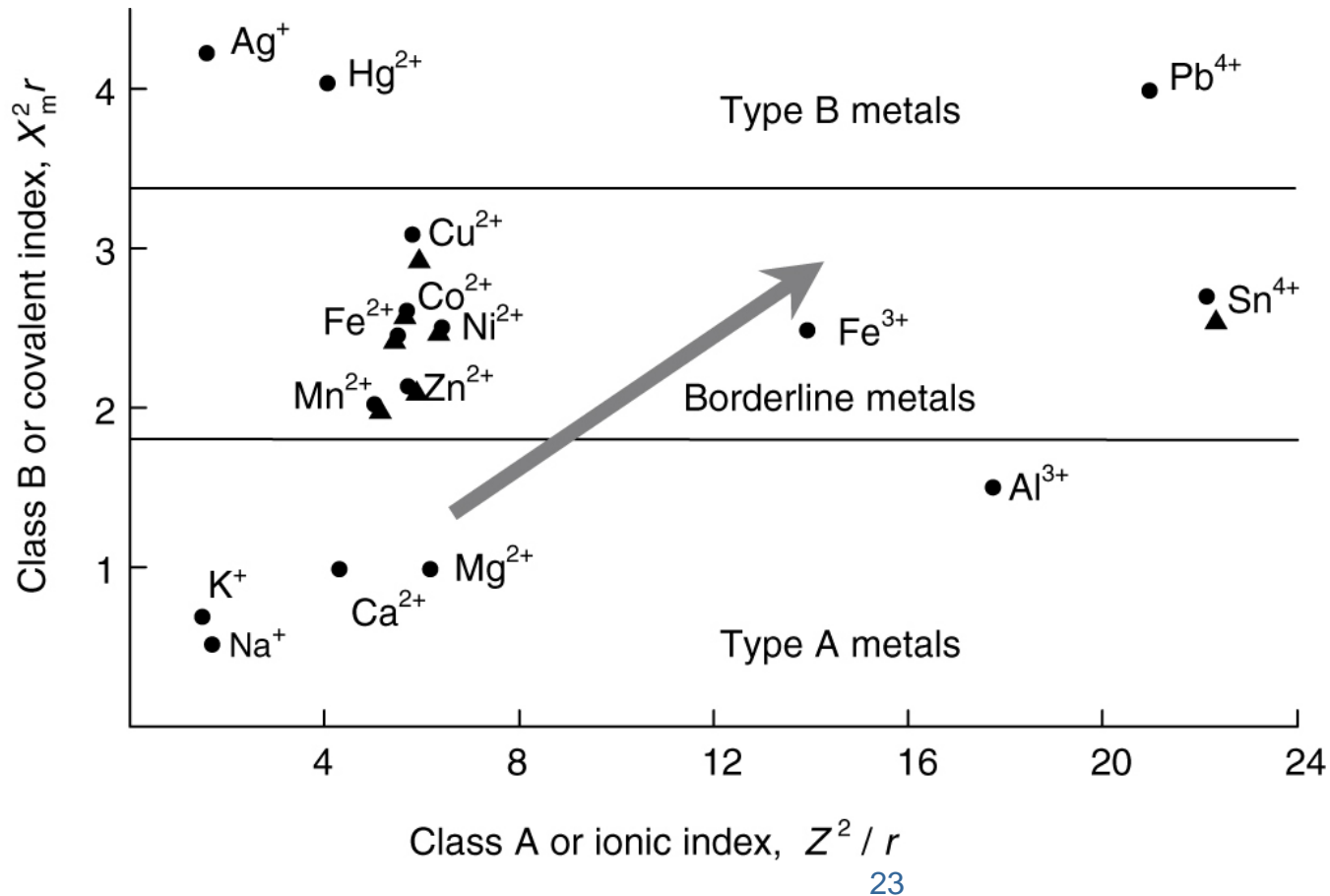
- Höhere Affinität zu stärker polarisierbaren Homologen
 - $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$
 - hohe Affinität zu sulfidischen Verbindungen
 - Affinität zur Bildung von Organokomplexen

Typ C: Übergangstypus (nd^x ($0 < x < 10$))

- Rolle der elektrostatischen Kräfte vorhanden, überlagert von Spin-Energie

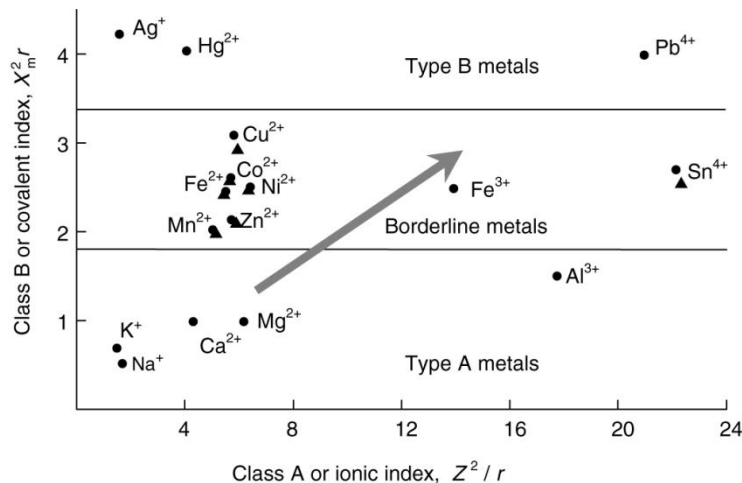


- **Umweltchemische Klassifikation nach (Nieboer&Richardson)**
 - Erfordert Auftragung von Affinität zu kovalenten Bindungen zu ionischem Index
- **Kovalenter Index X_m^2/r** (mit X_m = Elektronegativität des Metalls)



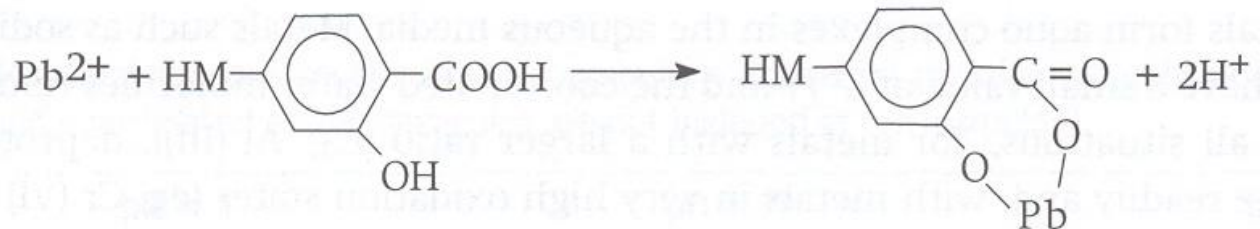
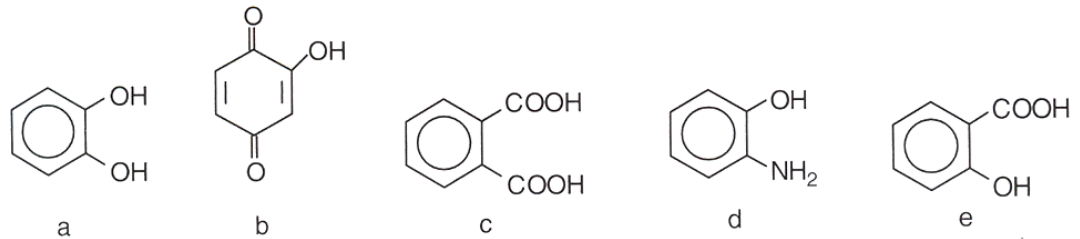
- **Biologisch**

- Die meisten notwendigen biologischen Nährstoffe gehören zum A-Typ, normalerweise mit sauerstoffhaltigen Donor-Molekülen und kaum organisch gebunden
- Die meisten „Micronutrients“ in der Übergangsform
- Typ B enthält eine Vielzahl der toxischen Metalle



Mit Metallen

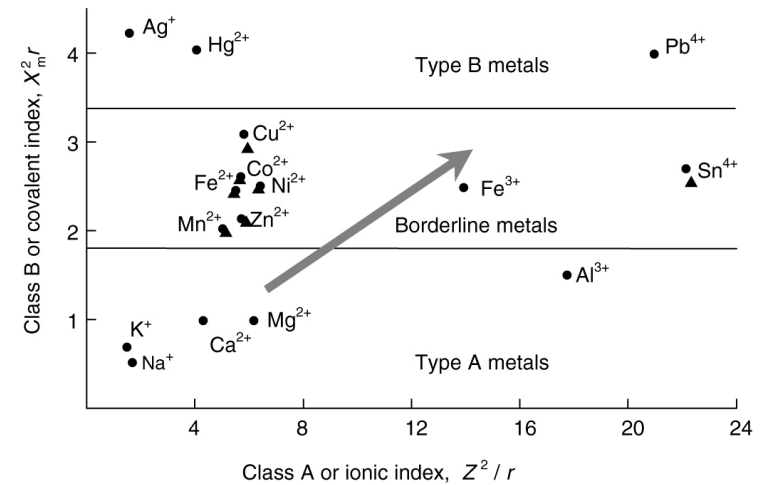
- Diverse funktionelle Gruppen zur Metallkomplexierung
- Rein ionische Bindungen (z.B. bei Alkalimetallen) eher schwach und reversibel



- Chalatisierung über kovalente Bindungen (z.B. Al(III), Cu (II) oder Pb(II))

Einflüsse auf die Komplexbildung mit Huminstoffen

- Wegen ionischem Anteil nimmt Bindungsstärke in der Regel mit ionischem Index zu (z.B. $\text{Al}^{3+} \gg \text{Na}^+$)
- Wegen kovalentem Anteil auch kovalenter Index (Polarisierbarkeit) wichtig (z.B. $\text{Pb}^{2+} \gg \text{Mg}^{2+}$)
- Niedriger pH => geringer Stabilitätskonstante
- Hohe Ionenstärke => geringer Stabilitätskonstante
- Hoher Anteil funktioneller Gruppen => hohe Komplexbildungstendenz



Nur qualitativ zu betrachten !!

Table 13.3 Conditional stability constants (pH 5.0) for soluble fulvic acids and selected metals^a.

	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}
K'_f	1.4×10^2	1.2×10^3	5.0×10^3	1.4×10^4	1.6×10^4	1.0×10^4	4.0×10^3	1.1×10^4

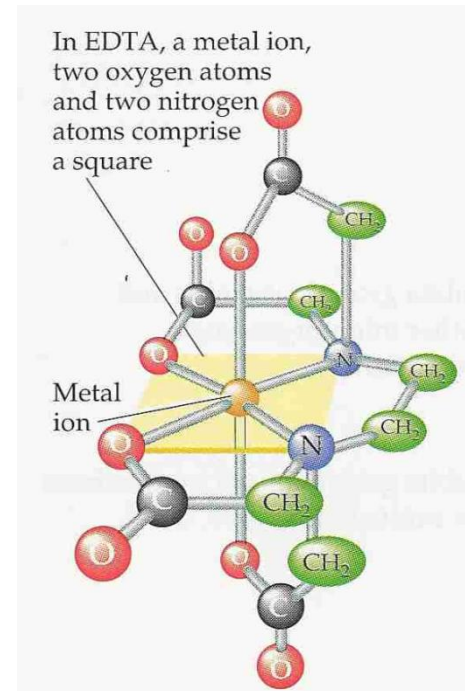
^a Schnitzer, M and S.U. Khan, *Soil organic matter*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam; 1978.

- **Quantitative Bestimmung des Anteils an komplexierten Metall daher extrem schwierig**
- **Nicht möglich, eine Komponente (z.B. die des aquatisierten Ions) zu messen und andere zu berechnen**
- **Konkurrenz der unterschiedlichen Metalle um Bindungsplätze wichtig.**

- **Wichtige Fragen:**
 - **Toxizität**
 - **Bioverfügbarkeit**
 - **Biotic Ligand Model**
 - **Reaktion bei Änderungen der Randbedingungen**

Vielfältige Zufuhr von möglichen Liganden aus dem industriellen Bereich

- NH_3 (aus org. Material)
- Schwefelanionen (Papierbleichung)
- Phosphat
 - Waschmittel
 - Landwirtschaft
- Cyanid (Metallgewinnung)
- EDTA Industriewäsche, Photographie, als Waschmittelzusatz
- NTA (Nitrilotriacetylsäure) Waschmitteldetergenz



Möglichkeit der Metallfällung; wichtiger: Metallmobilisation

- Detergenz, Waschmittelbestandteil bis 15%
- Chelatisierung in einem Schritt über tetraedrische Koordination
- NTA selbst ist biologisch abbaubar, insbesondere im Warmen
- Viele NTA-Metallkomplexe hingegen sind nicht biologisch abbaubar
- Gleichzeitig Komplexierung z. TI extrem effektiv (z.B.: für Kupfer ~ 10^5)
- => Metallmobilisation

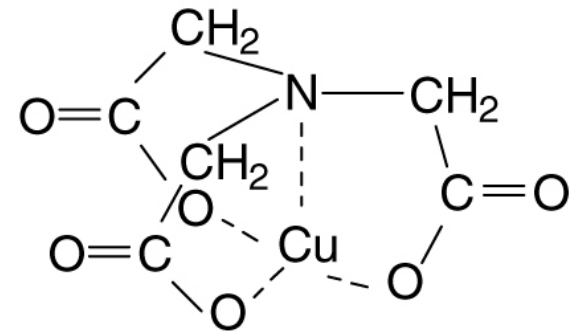
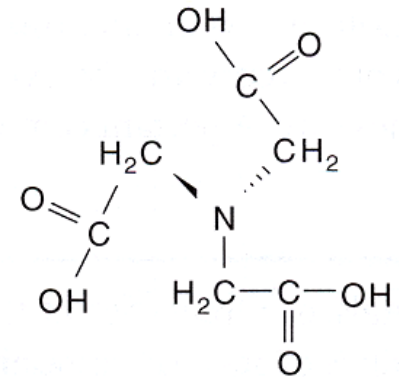
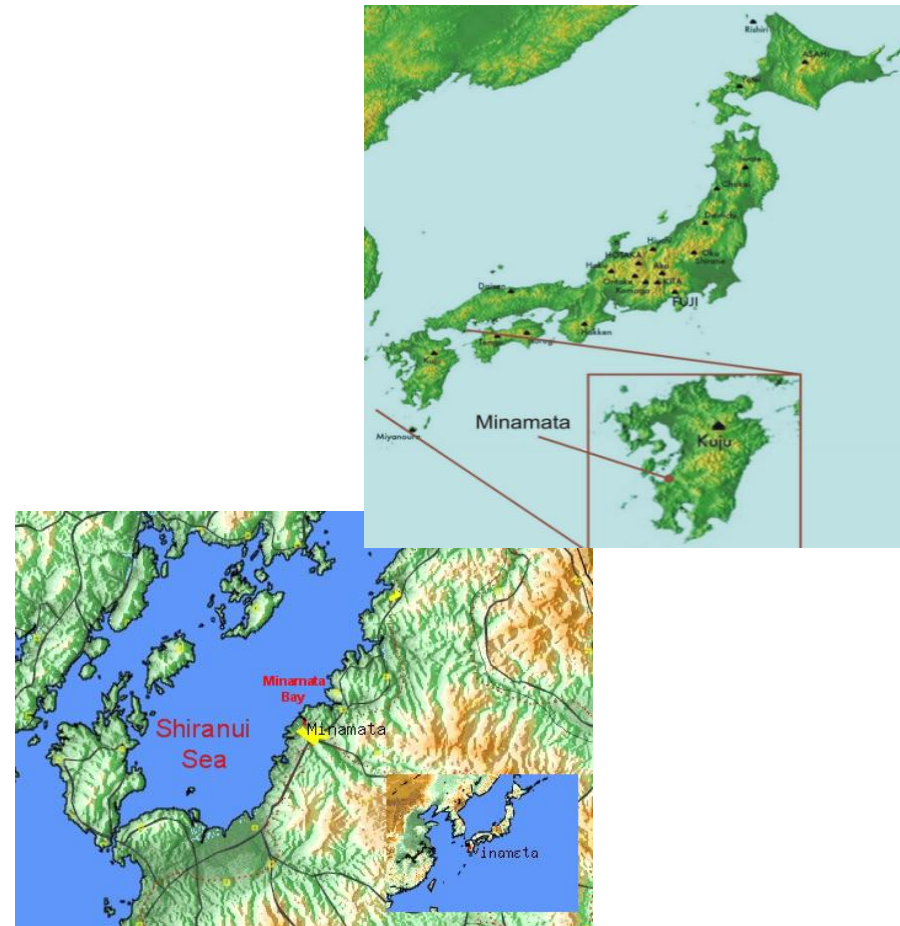


Table 13.4 Log K_f values for the 1:1 complexes between selected metals and NTA^a.

Metal ion	log K_f	Metal ion	log K_f
Mg ²⁺	5.47	Mn ²⁺	7.46
Ca ²⁺	6.39	Cu ²⁺	12.94
Fe ²⁺	8.82	Zn ²⁺	10.66
Fe ³⁺	15.9	Pb ²⁺	11.34

^a Martell, A.E., The influence of natural and synthetic ligands on the transport and function of metal ions in the environment, *Pure Appl. Chem.*, 44 (1975), 81.

- Quecksilbervergiftungen werden nach einem Desaster der Chemieindustrie in der Minamatabucht (Kyushu, Japan) als Minamata-Krankheit bezeichnet
- Quecksilberanreicherung in Fisch (bis $100 \mu\text{g/g}$, Grenzwert i.d.R. um $0.5 \mu\text{g/g}$), Quelle PVC-Düngemittel Produktion der Chisso-AG
- Führt zu schweren Nerven-, Wachstumsschäden und Abwehrschwäche. Zw. 1955 u 1959 jedes 3. Kind in Minamata behindert zur Welt gekommen
- Anreicherungskette über Methylquecksilber



- **Quecksilberdumping erst 1968 eingestellt.
Verantwortungsübernahme erst viel später**
- **Methyquecksilber durch mikrobiell induzierte Methylierung von Hg^{2+} unter anaeroben Bedingungen oder intrazellulär auch aerob**
- **Heute hohe Konzentrationen von elementarem Hg vor allem in Gebieten „halbprofessioneller“ Goldgewinnung (z.B. Amazonas)**



30 Fässer Quecksilber gefährden Meeresumwelt

Stralsund/Hamburg, 23.08.2006: 30 Fässer mit hochgiftigem Quecksilber wurden vor einigen Tagen in der Ostsee vor der schwedischen Industriestadt Sundsvall entdeckt. Die Fässer mit dem gefährlichen Stoff wurden als Abfall einer Papierfabrik in den 50er und 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts in der Ostsee versenkt. "Diese Fässer sind tickende Zeitbomben", warnt WWF-Experte Jochen Lamp."

Schätzung:

Ca 21.000 solcher Fässer im

Bereich der Ostsee



Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean

J. H. Martin^{*}, K. H. Coale^{†‡}, K. S. Johnson^{†}, S. E. Fitzwater[†], R. M. Gordon[†],
S. J. Tanner[†], C. N. Hunter[†], V. A. Elrod[†], J. L. Nowicki[†], T. L. Coley[†],
R. T. Barber[§], S. Lindley[§], A. J. Watson^{||}, K. Van Scoy^{||}, C. S. Law^{||},
M. I. Liddicoat^{||}, R. Ling^{||}, T. Stanton[¶], J. Stockel[¶], C. Collins[¶], A. Anderson[¶],
R. Bidigare[#], M. Ondrusek[#], M. Latasa[#], F. J. Millero[☆], K. Lee[☆], W. Yao[☆],
J. Z. Zhang[☆], G. Friederich^{**}, C. Sakamoto^{**}, F. Chavez^{**}, K. Buck^{**}, Z. Kolber^{††},
R. Greene^{††}, P. Falkowski^{††}, S. W. Chisholm^{††}, F. Hoge^{§§}, R. Swift^{§§},
J. Yungel^{§§}, S. Turner^{|||}, P. Nightingale^{|||}, A. Hatton^{|||}, P. Liss^{|||} & N. W. Tindale^{¶¶}**

[†] Moss Landing Marine Laboratories, PO Box 450, Moss Landing, California 95039-0450, USA

[§] Duke University Marine Laboratory, Beaufort, North Carolina 28516, USA

[¶] Plymouth Marine Laboratory, Prospect Place, Plymouth PL1 3DH, UK

[¶] Naval Postgraduate School, Monterey, California 93943-5000, USA

[#] Department of Oceanography, University of Hawaii, 1000 Pope Road, Honolulu, Hawaii 96822, USA

[☆] Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Sciences, University of Miami, 4600 Rickenbacker Causeway, Miami, Florida 33149-1098, USA

^{**} Monterey Bay Aquarium Research Institute, 160 Central Avenue, Pacific Grove, California 93950, USA

^{††} Oceanic and Atmospheric Sciences Division, Brookhaven National Laboratories, Upton, New York 11973, USA

^{††} Ralph Parsons Laboratory, Department of Civil and Environmental Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, USA

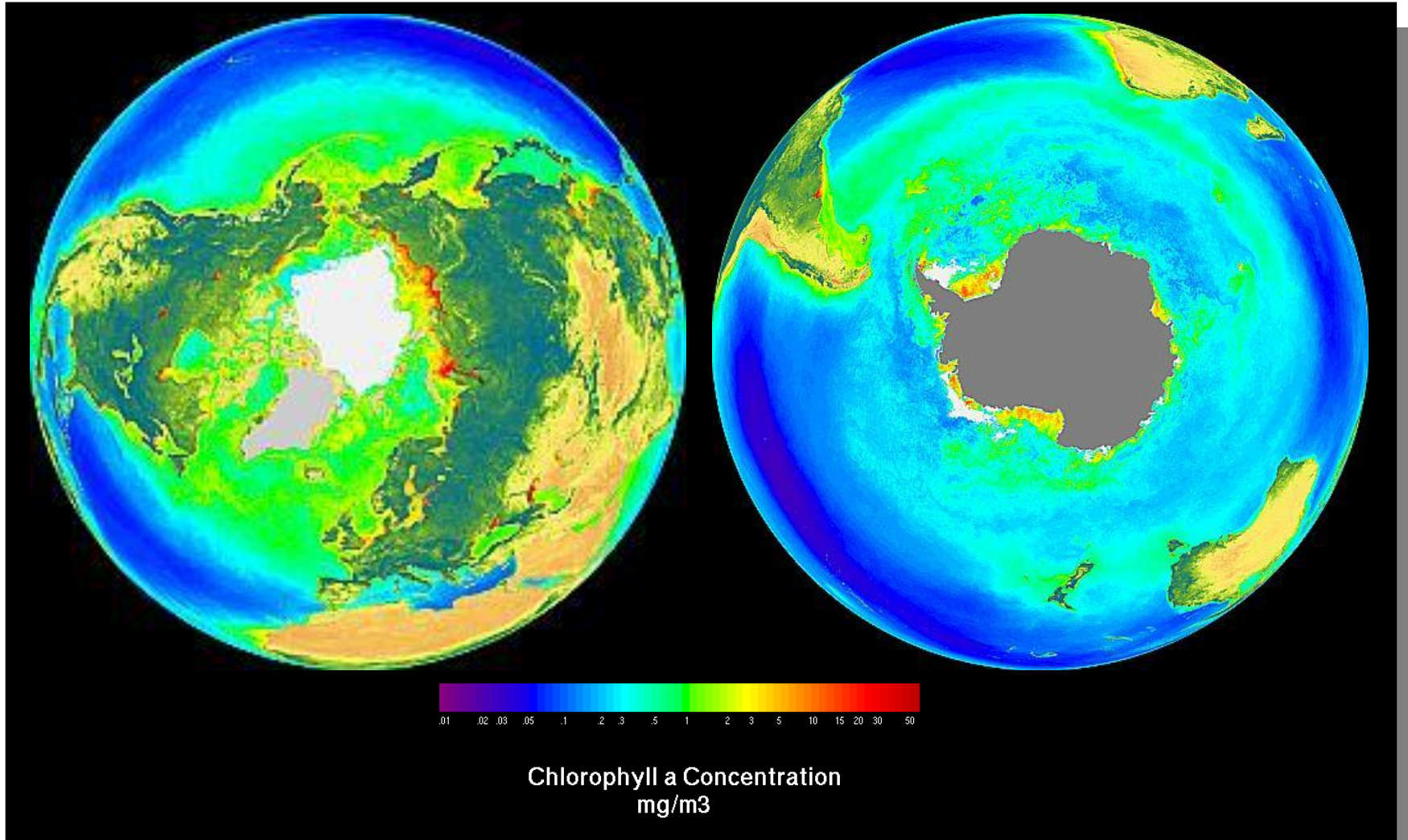
^{§§} NASA/GFSC, Wallops Flight Facility, Building N-159, Wallops Island, Virginia 23337, USA

^{||} School of Environmental Sciences, University of East Anglia, Norwich NR4 7TJ, UK

^{¶¶} Department of Meteorology, Texas A&M University, College Station, Texas 77843-3150, USA

The idea that iron might limit phytoplankton growth in large regions of the ocean has been tested by enriching an area of 64 km² in the open equatorial Pacific Ocean with iron. This resulted in a doubling of plant biomass, a threefold increase in chlorophyll and a fourfold increase in plant production. Similar increases were found in a chlorophyll-rich plume downstream of the Galapagos Islands, which was naturally enriched in iron. These findings indicate that iron limitation can control rates of phytoplankton productivity and biomass in the ocean.

HNLC-Areas



Advanced studies: changing productivity in the ocean by iron fertilization

Martin et al., 1994

