



OFFENER ZUGANG

BEARBEITET VON

Julia Hermes,
Südafrikanische Umwelt
Beobachtungsnetzwerk (SAEON), Süd
Afrika

REZENSIIERT VON

Elisabeth Minor,
Universität von Minnesota Duluth,
Vereinigte Staaten
Morimaru Kida,
Universität Kobe, Japan

*KORRESPONDENZ

Elisa Halewood
wallner@ucsb.edu
Craig A. Carlson
craig_carlson@ucsb.edu

Dieser Artikel wurde eingereicht an
Ocean Observation, ein
Abschnitt der Zeitschrift
Grenzen in der Meereswissenschaft

SPEZIALABTEILUNG

ERHALTEN AM 4. Oktober 2022
ANGENOMMEN am 23. November 2022
VERÖFFENTLICHT 12. Dezember 2022

ZITAT

Halewood E, Opalk K, Custals L, Carey M,
Hansell DA und Carlson CA (2022) Bestimmung
von gelöstem organischem Kohlenstoff und
insgesamt gelöstem Stickstoff in Meerwasser
mithilfe der Hochtemperatur-
Verbrennungsanalysefront. Mar. Sci. 9:1061646.
doi: 10.3389/fmars.2022.1061646

URHEBERRECHTE ©

© 2022 Halewood, Opalk, Custals,
Carey, Hansell und Carlson. Dies ist ein
Open-Access-Artikel, der unter den
Bedingungen der [Creative Commons
Attribution License \(CC BY\)](#) verbreitet wird.
Die Verwendung, Verbreitung oder
Vervielfältigung in anderen Foren ist
gestattet, sofern der/die Originalautor(en)
und der/die Urheberrechtsinhaber genannt
werden und die Originalveröffentlichung in
dieser Zeitschrift gemäß anerkannter
wissenschaftlicher Praxis zitiert
wird. Eine Verwendung, Verbreitung
oder Vervielfältigung ist nicht gestattet, die nicht diesen Bestimmungen entspricht
diese Begriffe.

Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs und des gesamten gelösten Stickstoffs im Meerwasser mittels Hochtemperatur

Verbrennungsanalyse

Elisa Halewood¹ *, Keri Opalk¹ , Lillian Custals Maverick² ,
Carey¹ , Dennis A. Hansell² und Craig A. Carlson¹ *

¹ Meereswissenschaftliches Institut, Abteilung für Ökologie, Evolution und Meeresbiologie, Universität
Kalifornien Santa Barbara, Santa Barbara, CA, Vereinigte Staaten, ²Department of Ocean Sciences,
Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science, University of Miami, Miami, FL, USA

Dieses Dokument beschreibt Best Practices für die Analyse gelöster organischer Stoffe
(gelöster organischer Kohlenstoff und insgesamt gelöster Stickstoff) in Meerwasserproben.
Enthalten sind SOPs für die Probenentnahme und -lagerung, Einzelheiten zur Laboranalyse
mittels Hochtemperatur-Verbrennungsanalyse auf TOC-Analysatoren von Shimadzu sowie
Vorschläge für Best Practices bei der Qualitätskontrolle und Qualitätssicherung. Obwohl es
speziell für GO-SHIP-Praktiken in der ozeanografischen Gemeinschaft geschrieben wurde,
sind viele Aspekte der Probenentnahme und -verarbeitung für die DOM-Bestimmung in allen
ozeanischen Regimen relevant, und dieses Dokument zielt darauf ab, der breiteren
Meeresgemeinschaft eine aktualisierte Methodik zur Verfügung zu stellen.

SCHLÜSSELWÖRTER

gelöster organischer Kohlenstoff (DOC), insgesamt gelöster Stickstoff (TDN), gelöste
organische Substanz, Hochtemperaturverbrennungsanalyse, GO-SHIP, Best Practices, Methodik

1. Einleitung

Gelöste organische Substanz (DOM), operativ definiert als organische Substanz, die einen
Submikronfilter passiert, ist eine komplexe Mischung organischer Moleküle, bestehend aus
Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sowie Stickstoff, Phosphor und Schwefel. Die
Aufklärung der Dynamik jeder DOM-Fraktion hilft, die größeren Fragen des biogeochemischen
DOM-Kreislaufs zu klären. Mit $\sim 662 \pm 32$ Pg (1015 g) C ist ozeanischer gelöster organischer
Kohlenstoff (DOC) einer der größten bioreaktiven Kohlenstoffspeicher im Ozean (Williams und
Druffel, 1987; Hansell und Carlson, 1998; Hansell et al., 2009) und ist vergleichbar mit der
Masse an anorganischem C in der Atmosphäre (MacKenzie, 1981; Eppley et al., 1987; Fasham et al., 2001).

Störungen in den Quellen oder Senken des ozeanischen DOC-Pools wirken sich auf das Gleichgewicht zwischen ozeanischem und atmosphärischem CO₂ aus und machen es möglicherweise klimatisch bedeutsam (Ridgwell und Arndt, 2014). Darüber hinaus liegt der größte Teil des Bestands an festem Stickstoff im Oberflächenozean (<200 m) in Form von gelöstem organischem Stickstoff (DON) vor (Bronk, 2002; Aluwihare und Meador, 2008; Letscher et al., 2013). Daher ist es wichtig, die Prozesse zu verstehen, die die Verteilung, Bestände und Flüsse von DOC und DON im globalen Ozean steuern.

Vor den 2000er Jahren mangelte es an qualitativ hochwertigen Daten, um DOM im Ozean angemessen zu beschreiben und zu quantifizieren. In den 1980er Jahren führten Kontroversen über die Methoden zur DOC-Analyse und zur Analyse des gesamten gelösten Stickstoffs (TDN) im Meerwasser (Williams und Druffel, 1988) zu Bemühungen seitens der Meeresgeochemie, die Genauigkeit der Messung zu verbessern und die Vergleichbarkeit von Datensätzen untereinander herzustellen (Sharp, 1993; Sharp et al., 1995; Sharp et al., 2002a; Sharp et al., 2002b), geeignete Blindverfahren (Benner und Strom, 1993) und Methoden unter Verwendung von Referenzmaterialien (Hansell, 2005). Die Hochtemperaturverbrennungsmethode (HTC) unter Verwendung kommerzieller Instrumente wie dem Shimadzu Total Organic Carbon (TOC)-Analysator ist heute für die Messung von DOC und TDN in Meerwasser üblich. Fortschritte in den analytischen Fähigkeiten und eine erhöhte Häufigkeit globaler Meeresprobenentnahmen (durch Zeitreihenstandorte und in Verbindung mit Programmen im Beckenmaßstab wie dem US Global Ocean Ship-Based Hydrographic Investigation Program (US GO-SHIP)) haben die zeitliche und räumliche Auflösung erheblich verbessert der DOC-Variabilität (Hansell et al., 2009; Carlson et al., 2010; Hansell et al., 2021). Darüber hinaus wurden die Beiträge von DOM zur Ökologie und Biogeochemie der Wassersäule des Ozeans beleuchtet (Baetge et al., 2021; Liu et al., 2022).

In diesem Artikel werden Verfahren zur Sammlung und Messung von DOC und TDN (letzteres wird in Verbindung mit Messungen von Nitrat, Nitrit und Ammoniak zur Ableitung der DON-Konzentration verwendet) in einzelnen Meerwasserproben beschrieben. Es eignet sich für die Bestimmung ozeanischer DOC-Werte (typischerweise <80 $\mu\text{mol C kg}^{-1}$) und des gesamten gelösten Stickstoffs (<40 $\mu\text{mol N kg}^{-1}$). Es stellt Best Practices für eine verbesserte Bestimmung mithilfe der HTC-Methode vor, die dem Ansatz von Carlson et al. folgt. (2010), das seit 2003 auf US-amerikanischen GO-SHIP-Kreuzfahrten eingesetzt wird. Der grundlegende Ansatz bleibt derselbe, die Analysegeräte wurden jedoch im Laufe der Jahre optimiert. Die besprochenen Instrumente und beschriebenen Verfahren sind diejenigen, die spezifisch für die Methoden sind, die im Hansell Lab an der Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science der University of Miami und im Carlson Lab an der University of California Santa Barbara eingesetzt werden. Dieses Dokument baut auf bestehenden Richtlinien für die Analyse von DOC in Meerwasser auf (Tappin und Nimmo, 2019) und zielt darauf ab, detaillierte Aktualisierungen und Schritt-für-Schritt-Protokolle zur Probenentnahme und -lagerung bereitzustellen und Shimadzu TOC-Systeme für einen hohen Durchsatz von Meerwasserproben und Qualität zu optimieren. Bewertungs-/Qualitätskontrollpraktiken (QA/QC) unter Verwendung von Kalibrierungs- und Referenzmaterialien. Darüber hinaus präsentieren wir

methodische Verfahren zur gekoppelten TDN-Analyse mit Shimadzu TOC-Systemen. Wir haben uns entschieden, Shimadzu Scientific Instruments aufgrund ihrer Benutzerfreundlichkeit hervorzuheben handelsübliche TOC-Instrumente und ihre hervorragende Grenze von Detektion, aber auch Instrumente anderer Hersteller mit gleichwertigen Detektionsfähigkeiten oder speziell angefertigte Maschinen können geeignet sein. Eine frühere Version dieses Manuskripts (Halewood et al., 2022) wurde als Teil der GO-SHIP Repeat Hydrography Practices Collection veröffentlicht. Diese Version ist auf ein breiteres Meerespublikum anwendbar.

2 Probenentnahme und -lagerung

Für die Bereitstellung qualitativ hochwertiger Daten sind die richtigen Probenahmetechniken und die richtige Handhabung unerlässlich. Offene Meeressgewässer enthalten relativ geringe Konzentrationen an DOC (~35–80 $\mu\text{mol C kg}^{-1}$, Hansell et al., 2009) im Vergleich zu gelöstem anorganischem Kohlenstoff (DIC) (~1900–2200 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) und werden leicht verunreinigt schlechte Handhabung, unzureichend gereinigte Geräte, versehentliche Einwirkung flüchtiger Verunreinigungen in die Atmosphäre oder unsachgemäße Lagerbedingungen. Die hier beschriebenen Methoden zielen darauf ab, diese zu minimieren Fehlerquellen.

2.1 Probenflaschen

Es wird empfohlen, die Proben direkt aus der Sammelflasche (z. B. Niskin-Flasche) durch einen Inline-Filter (siehe unten) in eine vorgereinigte Probenflasche zu filtrieren. Um die Handhabung zu minimieren, empfehlen wir vorgebrannte 40-ml-Glasfläschchen, die zum Shimadzu TOC-Autosampler passen. Diese Fläschchen bestehen aus chemisch inertem Borosilikatglas vom Typ I. Während diese zertifiziert sauber erworben werden können (entsprechend den Anforderungen der US-amerikanischen Umweltschutzbehörde EPA für die Prüfung potenziell schädlicher Umweltschadstoffe in Wasser- oder Bodenproben und TOC-Analyse), haben wir festgestellt, dass sie für DOC-Messungen niedriger ozeanischer DOC-Konzentrationen nicht ausreichend sauber sind. Wir bereiten die Fläschchen in unserem Haus wie folgt vor, damit sie sauber und frei von Substanzen sind, die die Analyse beeinflussen könnten. Wenn Glas eine logistische Herausforderung darstellt, können die Proben auch in Flaschen aus säuregewaschenem Polyethylen hoher Dichte (HDPE) oder Polycarbonat (PC) gesammelt werden. Tests haben gezeigt, dass die in Glas-, PC- und HDPE-Flaschen gemessenen DOC-Konzentrationen bei der $\mu\text{mol L}^{-1}$ -Auflösung vergleichbar sind (ergänzender Anhang A). Sowohl Glas- als auch Kunststoffprobenbehälter sind nach ordnungsgemäßer Reinigung wiederverwendbar. Vor dem ersten Gebrauch oder zwischen den Einsätzen sollten HDPE- oder PC-Flaschen in 1 M Salzsäure (HCl-zertifizierter ACS Plus-Qualität, siehe Anhang B) eingeweicht und mit Wasser mit niedrigem TOC-Gehalt (UV-Nanopure™ oder UV-MilliQ® erzeugt) gespült werden im Folgenden als „Reinstwasser/UW“ bezeichnet) und vor dem Verschließen vollständig an der Luft getrocknet. Glasfläschchen lassen sich am einfachsten vorbereiten und sicherstellen, dass sie sauber sind. Diese werden entleert, 3x mit UW gespült, getrocknet und γ auf 450°C erhitzt

4 Stunden, um organische Stoffe zu entfernen (die vom Hersteller empfohlene maximale Arbeitstemperatur für diese Art von Borosilikatglas beträgt 500 °C). Für die Glasfläschchen wird die Verwendung von mit Polytetrafluorethylen (PTFE) ausgekleideten Silikonsepten oder -kappen empfohlen, und es wird empfohlen, diese einzuweichen in 1 M HCl gelöst, mit Reinstwasser gespült und zwischen den Anwendungen getrocknet. Detaillierte Reinigungsverfahren (SOP1) und empfohlene Ausrüstung ([Anhang B](#)) finden Sie [im Zusatzmaterial](#).

2.2 Filter

DOM wird operativ als der Anteil der gesamten organischen Substanz definiert, der einen Submikronfilter passiert (dh 0,22 – 0,7 µm). In der Praxis verwenden Ozeanographen üblicherweise Whatman® GF/F-Filter (nominale Porengröße 0,7 µm) als Trennlinie zwischen Partikel- und gelösten organischen Stofffraktionen ([Knap et al., 1996](#)). Diese Borosilikatglasfaserfilter werden am häufigsten für Massenmessungen von DOC und TDN verwendet ([Carlson et al., 1998](#)), da sie durch Vorverbrennung leicht vorbereitet werden können und die Durchflussrate durch die Filter ideal für eine schnelle Inline-Probenahme ist. GF-75-Filter (0,3 µm Nennporengröße, Advantec MFS, USA) sind ebenfalls geeignet, da sie verbrannt werden können, und können bei der gleichzeitigen Messung von DOM-Unterfraktionen (z. B. Aminosäuren) bevorzugt werden, bei denen der Partikelabschluss aus dem gelösten Pool maximal ist gewünscht.

Für die Konzentration gelöster organischer Substanz in großen Mengen können wir die Unterschiede zwischen der Verwendung von GF-75 und GF/F nicht auflösen. Der GF-75 und/oder GF/F-Filter werden durch 4-stündiges Verbrennen bei 450 °C in Folienpaketen hergestellt. Wir überschreiten 450°C nicht, da sich die Filtermatrix bei höheren Temperaturen verändern kann. Nachdem die Filterpakete abgekühlt sind, wird die Folienpackung mit den Filtern bis zur Verwendung in sekundären Plastikbeuteln versiegelt. Es wird empfohlen, in jedes Folienpaket nur so viele Filter zu packen, wie für einen einzelnen Guss benötigt werden, um zu vermeiden, dass verbrannte Filter über einen längeren Zeitraum flüchtigen organischen Verunreinigungen in der Luft ausgesetzt werden. Zur Vorbereitung der Probenahme wird ein Filter in eine vorgereinigte 47-mm-Filterpatrone aus Polycarbonat eingesetzt. Um ein Aufbrechen der Zellen und ein Zerreißen der Filter zu vermeiden, wird immer eine Schwerkraftfiltration empfohlen. Einzelheiten zur Filtervorbereitung und Inline-Kartuschenreinigung finden Sie in [den ergänzenden SOP1](#) und [SOP2](#) sowie in [Anhang B](#) für relevante Produktinformationen.

2.3 Niskin-Probenahmeverfahren

Es ist wichtig, einen DOM-sauberen Arbeitsplatz im Bordlabor zu wählen (d. h. gut belüftet und frei von flüchtigen organischen Stoffen, organischen Fixiermitteln, frischer Farbe, Permanentmarkern, Rauch usw.) und diesen Bereich für die Lagerung sauber zu halten. Tägliche Reinigung und Vorbereitung der Probenahmeausrüstung.

Decken Sie die Tischplatte mit einer saugfähigen Unterlage ab und tauschen Sie sie regelmäßig aus. Die Probenahmeausrüstung (z. B. Filterhalter, Silikonschläuche) sollte vor jedem Gebrauch in einer verdünnten Säurelösung (1 M HCl) gereinigt werden ([ergänzende SOP1](#)). Es wird empfohlen, dies vorab zu tun

Es werden bedruckte Etiketten verwendet. Alternativ sollte die Etikettierung mit Markern nur dann erfolgen, wenn die Fläschchen fest verschlossen sind, da Permanentmarker Lösungsmittel enthalten, die die Proben kontaminieren können.

Bei der Entnahme und Handhabung von DOM sollten Handschuhe getragen werden, um eine Kontamination zu minimieren. Puderfreie Nitril-, Polyethylen- und latexfreie Vinylhandschuhe sind sichere Optionen, da sie bei Einwirkung von Meerwasser kaum organische Stoffe auslaugen. Da DOM-Proben leicht kontaminiert werden können, wird empfohlen, dass die Entnahme aus der CTD-Rosette so bald wie möglich nach der Gasprobenahme erfolgt. Es wird außerdem empfohlen, dass jeder, der vor der Entnahme von DOM-Proben Proben aus der Rosette entnimmt, Handschuhe trägt.

Wenn dies nicht möglich ist, müssen alle Anstrengungen unternommen werden, um den Zapfhahn der Niskin-Flasche nicht zu berühren (dh der Weg des Wasserstrahls von Niskin zur Probenflasche muss sehr sauber gehalten werden). Am wichtigsten ist, dass bei jeder Probenahme vor dem DOM die Verwendung von Fett oder Tygon®-Schläuchen vermieden werden muss, da diese bekanntermaßen das DOM im γ-molaren Bereich verunreinigen. Wenn Tygon® für andere Probennehmer unzugänglich ist, wird ein kleines Silikon Schlauchstück als Adapter mitgeliefert zwischen Niskin und Tygon® wird empfohlen. Mechanisches Fett aus dem Schiffsbetrieb (z. B. CTD-Drahtschmiermittel) sollte niemals mit dem Probenahmeventil oder -zapfen der Niskin-Flasche in Berührung kommen.

Ob eine Probe vor der Analyse gefiltert wird oder nicht, hängt vom Ziel der Messung ab. Wenn DOC und TDN die interessierenden Variablen sind, sollten alle Proben gefiltert werden.

Allerdings kann die Handhabung von Filtern und Geräten das Risiko einer Kontamination erhöhen, sodass in manchen Fällen die Filtration umgangen werden kann ([Mopper und Qian, 2006](#)). In den meisten oligotrophen Gewässern oder Tiefen > 250 m von Meeresrändern entfernt ist DOC der dominierende Bestandteil von TOC und übersteigt den Kohlenstoffbestand organischer Partikel um mehrere Größenordnungen ([Cauwet 1978; Hansell et al., 2012](#)). In Gebieten mit hoher Produktivität kann ein erheblicher Teil des organischen Kohlenstoffs in der euphotischen Zone in Partikelform vorliegen, und viele dieser Partikel können groß und heterogen in einer Probe verteilt sein, sodass diese Probentypen gefiltert werden sollten.

[Im ergänzenden Anhang A \(Abbildung A2\)](#) werden als Beispiel vertikale Profile von TOC und DOC in kontrastierenden Regionen dargestellt. Da es sich um wichtige Komponenten globaler Kohlenstoffkreisläufe handelt, ist die genaue Messung jeder Fraktion von entscheidender Bedeutung, um die Massenbilanz von Kohlenstoff in Ozeanmodellen einzuschränken. Aus Gründen der Konsistenz bei der Probenahme in oligotrophen und eutrophen Umgebungen wird eine Filterung mindestens für alle Proben mit einer Länge von ≥ 250 m empfohlen. In oligotrophen Umgebungen kann ein Filter für mehrere aufeinanderfolgende Proben rund um die Rosette wiederverwendet werden, um Ressourcen zu schonen. Es wird empfohlen, Proben von der größten Tiefe bis zur geringsten Tiefe zu filtern; Die Partikelkonzentrationen nehmen in der Regel in der Nähe der Meeresoberfläche zu, was dazu führen kann, dass der Filter verstopft oder die Partikel zerstört werden, sodass für eine Station mehr Filter verwendet werden müssen. Studien haben gezeigt, dass DOC

kann an aktiven Stellen auf GF/F-Filtern sorbieren, was die Frage aufwirft, ob die Filtration durch GF/F organische Stoffe aus dem DOC-Filtrat entfernt ([Turnewitsch et al., 2007; Novak et al., 2018](#)).

Ungefähr 60 ml Probe werden während des Spül- und Fläschchenspülvorgangs durch einen neuen Filter geleitet. Tests nach dem Filter- und Flaschenspülschritt zeigen, dass keine weitere Entfernung des organischen Kohlenstoffs aus dem DOC-Filtrat auf der Ebene von $\mu\text{mol kg}^{-1}$ gelöst werden kann ([ergänzende Abbildung A3](#)). Diese Ergebnisse legen nahe, dass die Sorption gelöster organischer Stoffe an verbrannten GF/F-Filtern die aktiven Stellen auf einem verbrannten Filter schnell sättigt (innerhalb von ~ 60 ml) und kein DOC-Stripping-Problem darstellt, wenn Proben für die Massen-DOM-Analyse gefiltert werden.

Die Proben sollten an der Rosette über eine Inline-Filterkartusche, die einen verbrannten GF/F-Filter enthält, schwerkraftgefiltert und über einen säurereinen, platinieren Silikonschlauch direkt am Niskin-Zapfen befestigt werden (Cole-Parmer, [ergänzender Anhang B](#)). Diese Art von platingehärtetem Silikonschlauch bietet Haltbarkeit und minimiert die Kosten organische Auslaugung im Vergleich zu Tygon®. Spülen Sie den Probenbehälter und den Deckel dreimal mit Probenwasser, bevor Sie ihn zu drei Vierteln füllen (eine Schritt-für-Schritt-Anleitung finden Sie in der [ergänzenden SOP2](#)). Es ist wichtig, ausreichend Volumen für die Analyse zu sammeln und das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Behälters zu minimieren (mindestens 15 ml in einem Glasfläschchen oder 30 ml in einer HDPE-Flasche für jeden gewünschten Analyten, DOC oder TDN) und gleichzeitig Vorsicht walten zu lassen um den Probenbehälter nicht zu überfüllen. Es muss wiederholt werden, dass bei der Probenahme darauf geachtet werden muss, offensichtliche Verunreinigungen wie Zigarettenrauch, Farbdämpfe, übermäßige Motorabgase in der Probenahmestation oder organische Lösungsmittel in den Labors usw. zu vermeiden. Probenahmeausrüstung (insbesondere verbrannte Filter und Glasgeräte) sollten bis zum Zeitpunkt der Probenahme sorgfältig verschlossen bleiben, um eine Sorption luftgetragener Schadstoffe auf gereinigten Oberflächen zu vermeiden. Protokollieren Sie stets ungewöhnliche Ereignisse in Bezug auf die Proben. Fügen Sie Notizen hinzu, die zur Erläuterung der Ergebnisse hilfreich sein können.

2.3.1 Beispiel-Sammelplan Für US-amerikanische

GO-SHIP-Abschnitte werden 24–36 Niskin-Flaschen (24–36 Tiefen über die gesamte Wassersäule) an wechselnden Stationen beprobt (dh die Stationsbeprobung für DOM erfolgt in Abständen von etwa 60 Seemeilen). Bei anderen Kampagnen hängen die Stichprobenentscheidungen hinsichtlich der horizontalen oder vertikalen Auflösung von den wissenschaftlichen Zielen des Projekts ab. Um Fehler bei der Probenhandhabung zu beurteilen, wird empfohlen, Replikatproben zufällig aus einer Untergruppe von Tiefen über einem hydrografischen Profil zu sammeln. Für aktuelle US-amerikanische GO-SHIP-Abschnitte besteht die Standardpraxis darin, zwei Niskin-Flaschen pro 36-Flaschen-Abguss zu reproduzieren (~6 % Replikation im Probensatz).

2.4 Probenkonservierung und -lagerung

Viele DOM-Analyseinstrumente sind nicht stabil genug, um Analysen auf See durchzuführen; Daher ist eine sichere Lagerung der Proben unerlässlich. Nach der Entnahme an der Rosette können die Proben konserviert und für eine spätere Analyse in einem Labor an Land mit verschiedenen Methoden gelagert werden.

2.4.1 Tiefkühlagerung

In Glas gesammelte Meerwasserproben sollten nicht bei Temperaturen unter $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert werden, da kältere Temperaturen (z. B. $< -40\text{ }^{\circ}\text{C}$) beim Auftauen zum Bruch des Glases führen können. Wenn die Lagerung bei Temperaturen $< -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ die einzige verfügbare Option ist, ist die Verwendung von Probenbehältern aus Kunststoff (HDPE oder PC) eine sichere Alternative für DOC/TDN-Massenanalysen. Gefrorene Proben, die angesäuert wurden, sollten nur in Glas gelagert werden, da Kunststoff bei längerer Einwirkung von Säure auslaugen kann. Bei in Plastik gesammelten und nicht angesäuerten Proben ist es wichtig, sie so schnell wie möglich nach der Entnahme einzufrieren, um Veränderungen der organischen Substanz aufgrund biologischer Aktivität zu vermeiden. Bei der Lagerung gefrorener Proben ist darauf zu achten, dass diese nicht überfüllt werden, da sich das Wasser beim Gefrieren ausdehnt. Tests haben gezeigt, dass beim Gefrieren ein Salzgehaltsgradient entsteht, wobei Wasser mit hohem Salzgehalt/hohem DOC möglicherweise durch das Verschlussgewinde verdrängt wird, wenn die Flasche überfüllt ist ([ergänzender Anhang, Abbildung A4](#)). Diese Extrusion führt zu einer verdünnten DOM-Konzentration, wodurch die Probe beeinträchtigt wird. Achten Sie darauf, die Proben in aufrechter Position einzufrieren und prüfen Sie, ob die Verschlüsse vor dem Einfrieren und Lagern sowie vor dem Versand fest verschlossen sind. Trennen Sie gefrorene Proben bei der Lagerung von allen anderen flüchtigen organischen Materialien, um eine Kontamination durch flüchtige organische Stoffe in der Luft zu verhindern. Gefrorene Proben können über Jahre hinweg sicher gelagert werden (siehe Probenlagerungstests, [ergänzender Anhang A](#)). Vor der Analyse müssen gefrorene Proben bei Raumtemperatur vollständig aufgetaut und homogenisiert werden. Ideal ist die Verwendung eines mechanischen Geräts wie eines Vortex-Mischers. Die Geschwindigkeit des Mixers sollte so hoch eingestellt sein, dass ein Wirbel sichtbar ist, der sich von der Oberfläche der Probe bis zum Boden des Behälters erstreckt.

2.4.2 Lagerung von angesäuerten und flüssigen

Proben Der Versand gefrorener Proben ist kostspielig und oft unzuverlässig; Eine Alternative zur Tiefkühlagerung ist daher die Sammlung in Glasfläschchen, das Ansäuern und die Lagerung in flüssiger Form. Die Proben sollten kurz nach der Entnahme durch Zugabe von 2 μl 4 M Salzsäure (ACS oder Spurenmetallqualität) pro 1 ml Probe angesäuert werden. Dieses Verhältnis von Säure/Probe sollte die Probe auf einen pH-Wert von 2–3 bringen. Überprüfen Sie die Proben regelmäßig, um sicherzustellen, dass dieser niedrige pH-Wert erreicht wird. Dazu können Sie einige ml der Probe entnehmen (mit einer unsterilen Spitze und einer DOC-Clean-Pipette) und mit diesem Volumen einen pH-Streifen befeuchten. Tauchen Sie einen pH-Streifen niemals direkt in eine Probe ein, da dies zu einer Kontamination führt. Bei einem pH-Wert von 2–3 wird die biologische Aktivität gestoppt, was eine sichere Lagerung gewährleistet, und anorganische Kohlenstoffspezies werden in CO_2 umgewandelt und später aus der Probenlösung entgast, indem das TOC-System zum Zeitpunkt der Analyse durchgespült wird (kein Durchblasen zum Zeitpunkt der Probenentnahme). empfohlen, da eine geringere Handhabung am besten ist, um eine Kontamination zu verhindern). Für die Säurezugabe wird eine Repetierpipette mit säurereinigter Spitze empfohlen (Einzelheiten finden Sie in der [ergänzenden SOP2](#)). Es wird empfohlen, eine Charge von 100 – 500 ml 4 M HCl mit hoher Reinheit herzustellen

Säure (Certified ACS Plus, [ergänzender Anhang B](#)) mit hochreinem Wasser verdünnen und dann die 4 M HCl aliquotieren und in 1–2 ml vorgebrannte Glasampullen verschließen. Es wird empfohlen, für jede neue Probenahme an einer Station eine neue Ampulle zu verwenden und nicht verwendete Reste zu entsorgen, um eine Kontamination zu vermeiden.

Der Zeitpunkt der Versauerung hängt von der biologischen Aktivität des Umweltsystems ab, aber Proben aus dem offenen Meer bleiben stabil, wenn sie innerhalb einer Stunde nach der Entnahme angesäuert werden. Es wird empfohlen, dass die Proben in einem dunklen, von flüchtigen organischen Stoffen freien Laborraum bei Raumtemperatur oder in einem Kühlschrank (4 °C) oder einer Klimakammer (< 20 °C) gelagert werden. Verwenden Sie bei der Probenentnahme niemals Kappen mit durchbohrten Septen, da es während des Transports und der Lagerung zu einer Kontamination der Probe kommen kann. Bei der Verwendung von Septen ist stets darauf zu achten, dass die PTFE-Auskleidung zur Probe zeigt. Tests zeigen, dass mit diesen Vorsichtsmaßnahmen auch angesäuerte Proben mehrere Jahre lang gelagert werden können. Einzelheiten finden Sie [im ergänzenden Anhang A \(Abbildungen A5-A7\)](#).

Der Versand angesäuerteter Proben in Glasfläschchen ist eine praktikable Option, solange der Versandbehälter gut gepolstert ist, um ein Zerschlagen während des Transports zu verhindern. Gut geeignet sind Schaumstoffeinlagen in Feldboxen aus gewelltem Kunststoff oder flache Kartons mit Probenteilern in einem starren Behälter oder Kühler. Die Ersatzteile finden Sie in den Zusatzinformationen (SOP2 und [Anhang B](#)). Am wichtigsten ist, dass Proben aus Kunststoff oder Glas fest verschlossen sind und aufrecht stehen, um eine Kontamination während des Transports zu minimieren.

3 Instrumentierung

Es gibt mehrere kundenspezifische und kommerzielle HTC-Systeme, die bereits beschrieben wurden ([Peltzer und Brewer, 1993](#); [Benner und Strom, 1993](#); [Hansell, 1993](#); [Carlson et al., 1994](#); [Sharp et al., 2002a](#); [Hansell und Carlson, 1998](#)). Wir sind jedoch der Meinung, dass es sich beim Shimadzu TOC-VCSH und der neueren TOC-LCSH-Serie um HTC-Instrumente mit hohem Durchsatz handelt, die angemessene Reichweiten, Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit für Meerwassermessungen bieten.

Während andere Instrumente möglicherweise auch für HTC-Analysen von Meerwasser geeignet sind, beschränken wir unsere Diskussion in diesem Best-Practice-Leitfaden auf die Shimadzu TOC-V- und TOC-L-Systeme. Diese Modelle sind mit den automatischen Probengebern ASI-V/ASI-L von Shimadzu gekoppelt, die für zusätzliche Verarbeitungseffizienz 40-ml-Glasfläschchen aufnehmen. Für die TDN-Analyse kann eine Shimadzu TNM-1/TNM-L-Analyseeinheit an das Gerät angeschlossen werden. Die TNM-Einheiten teilen sich das Verbrennungsrohr und den Katalysator mit der TOC-Einheit, sodass der Wartungsaufwand für den zusätzlichen Betrieb minimiert wird. In dieser Systemkonfiguration ist es möglich, die DOC- oder TDN-Analyse eigenständig durchzuführen oder gekoppelte Analysen (DOC und TDN) durchzuführen, da jeder Detektor unabhängig funktioniert.

3.1 DOC-Analyse

Als Konzentration wird der DOC-Gehalt des Meerwassers definiert von Kohlenstoff, der in einer Meerwasserprobe nach Partikel- und

Anorganischer Kohlenstoff wurde entfernt. Die DOC-Konzentrationen werden mit einer HTC-Methode bestimmt, die an einem modifizierten Shimadzu-TOC durchgeführt wird, wie zuvor von [Carlson et al. beschrieben. \(2010\)](#).

Eine vorangesäuerte Probe (zum Zeitpunkt der Entnahme gefiltert, um POC zu entfernen) wird in eine 5-ml-Injektionsspritze aufgezogen und mindestens 1,5 Minuten lang mit CO₂-freiem Gas gespült (100 ml/min), wodurch eine Probe entsteht, die nur Nicht-POC enthält. Auswaschbarer organischer Kohlenstoff. Replikate (100 µl) der resultierenden gesprudelten Probe werden in ein auf 680–720 °C erhitztes Quarzbrennrohr injiziert, wo der organische Kohlenstoff zu CO₂ verbrannt/oxidiert wird. Das resultierende CO₂ und das Trägergas (Durchflussrate 168 ml/min) werden durch den internen elektronischen Luftentfeuchter von Shimadzu, eine Magnesiumperchlorat-Wasserfalle (wenn keine Stickstoffanalyse durchgeführt wird), eine Kupfer-Halogenidfalle und einen 0,45-µm-Partikelfilter geleitet und dann in den nichtdispersiven Infrarot-Gasanalysator (NDIR) von Shimadzu. Das CO₂-Signal führt zu einem Probenpeak, dessen Peakfläche mit der Chromatographiesoftware von Shimadzu integriert wird.

3.2 TDN-Analyse

Der TDN-Gehalt von Meerwasser wird in ähnlicher Weise als die Konzentration an gebundenem Stickstoff definiert, der in einer Meerwasserprobe verbleibt, nachdem partikelförmiger Stickstoff entfernt wurde. TDN wird unabhängig über die Hochtemperaturverbrennungsmethode ([Walsh, 1989](#)) auf einem modifizierten Shimadzu TOC mit angeschlossenem Shimadzu TNM-Analysator bestimmt. Trägergas wird mit einer Durchflussrate von 168 ml/min zugeführt und Ozon (O₃) wird von der TNM-Einheit mit einer Durchflussrate von 0,5 l/min erzeugt. Replikate (100 µl) der gefilterten Probe werden in das auf 720 °C erhitzte Verbrennungsrohr injiziert, wo das TN in der Probe in Stickoxid (NO) umgewandelt wird. Der resultierende Gasstrom wird dann durch den internen elektronischen Luftentfeuchter von Shimadzu, eine Kupfer-Halogenidfalle, einen 0,45-µm-Filter und in den Chemilumineszenzanalysator geleitet, wo das getrocknete NO-Gas mit O₃ reagiert, um ein angeregtes Lachgas zu erzeugen. Das resultierende Fluoreszenzsignal wird vom Shimadzu TNM Chemilumineszenzdetektor erfasst.

Die resultierende Peakfläche wird in die Chromatographiesoftware von Shimadzu integriert. Beachten Sie, dass in dieser Konfiguration kein Magnesiumperchlorat-Wasserabscheider vorhanden ist, da dieser NO entfernt (siehe unten, Abschnitt 3.1).

3.3 Gekoppelte DOC/TDN-Analyse

Mit der Shimadzu-Software ist eine duale Methode möglich, um gleichzeitig eine DOC- und TDN-Analyse für eine Probe durchzuführen. Eine gefilterte Probe wird für jeden Analyten wie oben beschrieben analysiert, wobei der TOC-Ofen auf 720 °C eingestellt ist, die Inline-Magnesiumperchlorat-Wasserfalle weggelassen wurde und jeder Detektor separat berichtet. Gekoppelte Analysen können die NDIR-Peakqualität beeinträchtigen; Daher wird es den Analyten empfohlen

Überwachen Sie die Qualität der Peakform der NDIR (DOC)-Ausgabe im Dual-Analyse-Betriebsmodus genau.

3.3.1 Modifiziertes Shimadzu HTC-System zur Signaloptimierung. Benutzer sollten sich zunächst an dem

Instrument des Herstellers orientieren

Einzelheiten zu Inbetriebnahme, Betrieb und Wartung finden Sie in den Handbüchern.

Zur Optimierung für Meerwasserproben wurden die Betriebsbedingungen der Shimadzu TOC-Analysatoren gegenüber dem Modellsystem des Herstellers leicht modifiziert.

Die Kühlschlange wird entfernt und der Kopfraum der Reinwasserfalle wird reduziert, um den Totraum des Systems zu minimieren. Die Reinwasserfalle ist ein Glasreservoir, das Wasserdampf sammelt, der beim Austritt aus dem Verbrennungsrohr kondensiert.

Dieses Reservoir kann zur Bestimmung des Instrumentenleerwerts verwendet werden

Bei ordnungsgemäßer Wartung kann dies zu Leerwerten führen, die der Analyse von Laborinjektionen mit Reinstwasser entsprechen. Wir empfehlen diese Option jedoch nicht, da wir festgestellt haben, dass die Ansammlung von Sedimenten in dieser Falle die Spritze beschädigen kann. Darüber hinaus kann eine häufige Probenahme des Kondensats aus dieser Falle den „toten“ Raum innerhalb des Systems verändern, was sich auf die Peakform und die Konsistenz der Ergebnisse während eines Analyselaufs auswirken kann. Wir haben festgestellt, dass die Beibehaltung eines reduzierten Kopfraums in der Reinwasserfalle und die Entfernung der Kühlschlange zu einer besseren Peakform führt. Einzelheiten finden Sie im [ergänzenden Anhang C](#).

Meerwasser enthält durchschnittlich ~ 2,3 mmol kg⁻¹ gelösten anorganischen Kohlenstoff (DIC) in Form von CO₂, Bicarbonat und Carbonat. DIC wird aus der Probe entfernt, bevor das Wasser in die Verbrennungssäule eingespritzt wird, indem es auf einen pH-Wert von 2–3 angesäuert wird (4 M HCl, ACS-Qualität) und mehrere Minuten lang mit CO₂-freiem Trägergas gespült wird (d. h. 3 ml Probe). 1,5 Minuten lang mit einer Durchflussrate von 100 ml min⁻¹ besprüht). Nach dem Durchblasen wird ein Aliquot der Probe (50–200 µl, abhängig von der DOC-Konzentration) in die Verbrennungssäule injiziert. Der organische Kohlenstoff wird zu CO₂ verbrannt und das Trägergas bewegt den entstehenden Wasserdampf, die Halogenide und das CO₂ durch eine Reihe von Fallen und Filtern aus der Säule, um das CO₂-Signal zu reinigen.

Wasserdampf stört die NDIR-Detektion und muss entfernt werden. Nachdem es die Verbrennungssäule passiert hat, wird das Trägergas zum elektronischen Luftentfeuchter von Shimadzu geleitet, einem gekühlten Peltier-Kühler, der auf 1 °C eingestellt ist, wo ein erheblicher Teil des Wasserdampfs kondensiert und aus dem Gasstrom entfernt wird. Wir haben festgestellt, dass die Hinzufügung einer Inline-Wasserfalle mit Magnesiumperchlorat Mg(ClO₄)₂ ([ergänzender Anhang B](#)) dazu beiträgt, Wasserdampf weiter zu entfernen, die Peakform zu schärfen und Tailing-Peaks der NDIR-Spur zu minimieren; Dadurch wird die Reproduzierbarkeit von Injektionen verbessert. Bei DOC-Analysen sollte die Mg(ClO₄)₂-Falle mindestens alle zwei Tage oder sobald das Trockenmittel gesättigt erscheint, ausgetauscht werden (ausführliche Anweisungen finden Sie im [ergänzenden Anhang D](#)). Beachten Sie, dass die Mg(ClO₄)₂-Falle nicht einbezogen werden sollte, wenn TDN vorhanden ist

gleichzeitig gemessen, da feuchtes Mg(ClO₄)₂ NO entfernt und somit die TDN-Analyse stört.

Bei der Verbrennung von Meerwasser freigesetzte Halogene können ebenfalls die NDIR-Detektion von CO₂ beeinträchtigen; Daher ist es unbedingt erforderlich, Halogene aus dem Gasstrom nach der Verbrennung zu entfernen. Die proprietäre Shimadzu-Halogenfalle (Teile-Nr. 630-00992) oder das Durchblasen des Gases durch eine AgCl-Lösung sind wirksame Mittel zur Entfernung von Halogenen. Eine kostengünstige Alternative besteht darin, eine Halogenidfalle mit Cu-Wolle zu füllen ([ergänzender Anhang B](#)) und direkt nach der Mg(ClO₄)₂-Falle anzuschließen. Die Cu-Wolle zeigt nach Einwirkung von Halogenen Verfärbungen; Es sollte ausgetauscht werden, wenn die Verfärbung weniger als 2 cm vom Auslass der Falle entfernt ist. Es wird empfohlen, die Mg(ClO₄)₂- und Halogenidfallen vertikal zu platzieren, sodass der Gasfluss nach oben durch den Boden der Fallen erfolgt. Vor dem Eintritt in den NDIR durchläuft das Gas einen Membranfilter (0,45 µm, [ergänzender Anhang B](#)), um Partikel aus dem Trägergas zu entfernen. Bei Verwendung eines digitalen Durchflussmessers sollte darauf geachtet werden, die Durchflussrate des Trägergases vor und nach der Partikelfalle zu überwachen, um sicherzustellen, dass es nicht zu einer Reduzierung der Durchflussrate kommt. Wenn die Durchflussrate um mehr als 3 ml/min ab dem Eintritt in die Säule sinkt, sollte der Filter ausgetauscht werden. Es wird empfohlen, jedes Mal, wenn die Säule ausgetauscht wird, die Durchflussrate an den Punkten zu überprüfen, die in den Injektionsanschluss, an der Basis der Säule, vor und nach den Mg(ClO₄)₂- und Halogenfallen und vor und nach dem Partikelfilter führen. Einzelheiten finden Sie im [ergänzenden Anhang C](#).

3.3.2 Trägergas

Hinsichtlich des CO₂-freien Trägergases, das für den Betrieb des HTC-Systems benötigt wird, gibt es mehrere Optionen, es ist jedoch eine hohe Qualität erforderlich, um niedrige Hintergrundwerte im Detektor zu erreichen. Es können komprimierte Gase wie ultrahochreiner (UHP 99,995 %) Sauerstoff oder Stickstoff verwendet werden. Wenn Druckluft verfügbar ist, fallen Kosten an. Eine effektive Option besteht darin, einen TOC-Gasgenerator von Parker Balston® in die Gasleitungen des HTC-Systems zu integrieren. Dieses System nutzt katalytische Oxidation und Druckwechselabsorptionstechnologien, um Kohlenwasserstoffe zu entfernen und CO₂-freies Gas zu erzeugen. Langfristig ist die Option Gasgenerator eine stabile und kostengünstige Alternative zu Druckgasflaschen. Das CO₂-freie Gas wird sowohl als Träger- als auch als Einblasgas verwendet und sollte mit einem Druck von 200–300 kPa zugeführt werden.

3.3.3 Verbrennungssäule

Shimadzu bietet Säulen in zwei Größen an: eine Säule mit kleinem Durchmesser (18 mm Innendurchmesser x 20 mm Außendurchmesser, passend für TOC-V und TOC-L) und eine Säule mit großem Durchmesser (27 mm Innendurchmesser x 30 mm Außendurchmesser, TOC-L nur mit speziellem Adapter). Kit, das mehr Salzbelastung aufnehmen kann, bevor die Säule ausgetauscht oder überholt wird. In unserer

Erfahrungsgemäß kann ein ordnungsgemäß konditioniertes Analysesystem etwa 30–36 Meerwasserproben pro Analysetag (ohne Leerwerte, Standards und Meerwasserreferenzen) mit der Säule mit kleinem Durchmesser und 42–48 Meerwasserproben pro Analysetag mit der Säule mit großem Durchmesser verarbeiten. Direkte Vergleiche zeigen, dass beide Konfigurationen für Meerwasserproben akzeptabel sind ([Ergänzende Anhänge, Abbildung C1](#)). Nach 4 bis 5 Tagen (ca. 400 bis 900 Salzwasserinjektionen) beobachten wir bei beiden Säulentypen typischerweise eine Salzansammlung in der Säule, die zu einem Systemrückdruck führt, der sich in einer schlechten Peakform der nichtdispersiven Infrarotspur (NDIR) und weiteren Folgen äußert schlechte Injektion und Referenzreplikation. Daher wird empfohlen, bei der Verarbeitung von Meerwasserproben mit hohem Durchsatz das Verbrennungsrohr, das Verpackungsmaterial und verschiedene Fallen wöchentlich auszutauschen oder zu reinigen, wie unten beschrieben. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine einzelne Säule typischerweise viermal aufbereitet werden kann, was insgesamt etwa 720 Proben pro Säule entspricht. Ein Beispiel für einen vorbeugenden Wartungsplan finden Sie im [ergänzenden Anhang D](#).

Die Verbrennungsrohre bestehen aus Quarzglas, das direkt bei Shimadzu erworben werden kann. Wenn der Forscher Zugang zu einer Glasbläserei oder einem bevorzugten Anbieter hat, kann der Quarz alternativ anhand der Abmessungen in den bereitgestellten Zusatzinformationen hergestellt werden ([Abbildung C2](#), [und Anhang B](#) für zugehörige Teilenummern).

Auch die Packung der Verbrennungssäule wurde gegenüber den Herstelleranweisungen leicht geändert. Einzelheiten finden Sie in der [Ergänzender Anhang B](#) und [Abbildung C2](#):

3.4 Kleine Säulenkonfiguration

Die kleine Säule ist wie folgt gepackt: Eine 13 x 13 mm große Einzelschicht aus Platin (Pt)-Netz wird am Boden der Säule angebracht, um das Bett aus Pt-Aluminiumoxid-Katalysatorkügelchen zu stützen. Pt-Aluminiumoxidkügelchen mit einem Durchmesser von 2 mm werden bis zu 120 mm vom oberen Ende der Säule entfernt hinzugefügt. Eine zusätzliche Schicht Pt-Gaze, lose zu 5-mm-Kugeln gerollt, wird in einer einzigen Schicht auf die platinieren Aluminiumoxidkügelchen gelegt. Diese Pt-Kugeln erfüllen drei Zwecke: 1) Sie stellen eine feste thermische Masse dar, die eine schnelle Verbrennung der Probe ermöglicht; 2) die feste Oberfläche schützt die Integrität der darunter liegenden Aluminiumoxidkügelchen; Dadurch wird die Matrixgeometrie erhalten und die Pulverisierung und „Wurmlöcher“ verhindert, die entstehen, wenn die Probe direkt auf die Pt-Aluminiumoxidkügelchen injiziert wird. und 3) die größeren Pt-Kugeln ermöglichen dem Salz, tiefer in das Säulenmatrixmaterial einzudringen, wodurch die Entwicklung von Salzpfeifen verlangsamt wird und gleichzeitig ein guter Gasfluss über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten wird. Wir haben die Erfahrung gemacht, dass das Hinzufügen von Pt-Kissen die Peakform der NDIR-Spur und die Replikation von Injektionen verbessert und die Lebensdauer der Säule bei der Analyse von Meerwasser verlängert. Hinweis: Wir raten von der Verwendung von Quarzwolle ab

Trennen Sie die Schichten des Packungsmaterials, während es entglast, wenn Salz auf die Säule geladen wird, wodurch Hohlräume entstehen. Dadurch verändert sich die Geometrie des Packungsmaterials der Säule während ihrer gesamten Lebensdauer.

3.5 Große Säulenkonfiguration

Die große Säule wird wie folgt gepackt: Am Boden der großen Säule wird eine Keramiknetzschicht platziert, um das Bett aus Pt-Aluminiumoxid-Katalysatorkügelchen zu stützen. Die Pt-Aluminiumoxidkügelchen mit einem Durchmesser von 5 mm werden bis zu einer Höhe von 200 mm vom oberen Ende der Säule hinzugefügt, und platinieren Aluminiumoxidkügelchen mit einem Durchmesser von 2 mm werden auf die größeren Katalysatorkügelchen bis zu einer Höhe von 120 mm vom oberen Ende der Säule hinzugefügt. Der kleinere Katalysator wird dann wie oben beschrieben mit 6–10 Pt-Kugeln bedeckt.

Säulen sollten wöchentlich oder immer dann entfernt und erneuert werden, wenn eine schlechte Datenqualität auftritt. Die Säule entglast, wenn Salz in die Quarzmatrix eindringt, und wird nach einer Reihe von Heiz- und Kühlzyklen „kredig“ und brüchig; Daher muss bei der Überholung darauf geachtet werden, die Säulen auf Anzeichen von Schwäche oder Rissen zu untersuchen. Die Aufbereitung von Säulen umfasst das Entfernen von Pt-Kugeln, dem Katalysator und dem Netz aus der Säule, das Spülen der Quarzsäule und des gesamten Pt-Inhalts mit Reinstwasser zur Entfernung von Salz, das anschließende Verbrennen der Quarzsäule und des Pt-Inhalts bei 450 °C zum Trocknen und das anschließende erneute Packen mit Inhalt gespült. Das Pt-Netz und die Kugeln können bei ordnungsgemäßer Reinigung 4–6 Wochen lang wiederverwendet werden. Das heißt, in Wasser einweichen und umrühren, um die Salzablagerungen zu entfernen. Der Pt-Aluminiumoxid-Katalysator sollte bei der Analyse etwa 12 bis 16 Tage halten. Lassen Sie die Säule und ihren Inhalt immer abkühlen, bevor Sie die Säulen überholen oder neu verpacken. [Der ergänzende Anhang D](#) enthält eine schrittweise Beschreibung der Säulenüberholung.

3.5.1 Detektoren

Laut Shimadzu-Benutzerhandbuch erreicht die NDIR-Zelle der TOC-V- und L-Serie eine Nachweisgrenze von 4 mgCL-1 (0,3 $\mu\text{mol C L}^{-1}$), dem höchsten Wert für die Methode der katalytischen Verbrennungsoxidation. Das Shimadzu TNM-System verwendet einen Chemilumineszenzdetektor, um das angeregte NO₂-Signal zu messen, das durch die Kombination von NO-Gas, das durch HTC bei 720 °C erzeugt wird, mit O₃ im Detektor entsteht. Laut Hersteller die Chemilumineszenz-Nachweisgrenze für TN ist \dot{y} 0,05 mg L-1 (3,57 $\mu\text{mol N L}^{-1}$).

3.5.2 Software Der TOC-

Analysator umfasst die chromatographische Software von Shimadzu, die eine PC-Steuerung des gesamten Systems ermöglicht; Dazu gehören die Programmierung des automatischen Probengebers, die Erstellung von Kalibrierungskurven, die Erfassung und Anzeige der Ausgabe in Echtzeit, die Peakflächenintegration und Qualitätskontrollflags für Rohdaten. Rohfläche

Integrationen können zur weiteren Verarbeitung und Berechnung der Kohlenstoff- und/oder Stickstoffkonzentration als tabulatorgetrennte Textdatei exportiert werden.

4 Betriebsabläufe

Bei den unten aufgeführten Verfahren handelt es sich um Empfehlungen, die auf der HTC-Methode basieren und mit einem Shimadzu TOC- VCSH- oder TOC-LCSH- System durchgeführt werden. Die Bedienung anderer kommerzieller oder selbstgebaute Instrumente kann unterschiedlich sein.

Täglicher Betrieb und Abläufe:

- 1) Vorbereitung und Wartung der Instrumente; Systemrohlinge
- 2) Standardkurvenvorbereitung
- 3) Referenzmaterialien
- 4) Unbekannte Proben
- 5) Rohdaten exportieren/Probenkonzentration berechnen

4.1 Instrumentenvorbereitung und tägliche Wartung; Systemrohlinge

Die Systembereitschaft wird jeden Tag vor der Durchführung von Proben beurteilt. Die Grundlinie des Instruments sollte vor dem Start bei 0 mV liegen, was darauf hinweist, dass das elektrische Rauschen minimal ist und keine unmittelbaren Probleme mit dem NDIR oder dem Gasgenerator erkennbar sind.

Die Shimadzu-Software bietet einen allgemeinen „Hintergrundmonitor“, der die Gerätebereitschaft anzeigt (Basisposition und -stabilität, Ofen- und Entfeuchtertemperaturen). Wenn die Grundlinienposition oder Schwankungen die Voreinstellungen überschreiten, zeigt das Instrument automatisch den Status „Nicht bereit“ an.

Der Systemblindwert wird durch Einspritzen eines Volumens an kohlenstoffarmem Wasser (LCW), das mit dem bei der Probenanalyse verwendeten Volumen (100 μ l) identisch ist, und Messen der Peakfläche beurteilt. Dieser Leerwert stellt das Hintergrund-CO₂- Signal des Systems (Katalysator und Verbrennungsrohr) dar und sollte von jeder analysierten Probe abgezogen werden. Echtes Blankwasser sollte einen DOC unterhalb der Nachweisgrenze haben. Shimadzu empfiehlt Rohlinge

Um dies zu erreichen, werden Proben aus der internen Reinstwasserfalle entnommen. Unserer Erfahrung nach verändert dieser Vorgang jedoch das „Totraumvolumen“ innerhalb des Analysesystems, verändert die Peakform und wirkt sich im Laufe des Laufs auf den Maschinenrohling aus. Es wird empfohlen, Blindwasser mit einem handelsüblichen Reinstwassersystem in Verbindung mit einem UV-Oxidationskit zu erzeugen (z. B. Nanopure™-Systeme mit 18,2 MW Widerstandsfähigkeit, Kartusche mit extrem geringem Anteil an organischen Stoffen, UV-Sterilisation und 0,2- μ m-Filter oder MilliQ®-Systeme). Das Hansell Lab an der University of Miami stellt LCW (0-1 μ mol C L-1) als Teil seines Konsens-Referenzmaterial-Programms (CRM) zur Verfügung, und hausinterne LCW-Konzentrationen können damit abgeglichen werden. Der Y-Achsenabschnitt der Standardkurve (im selben LCW erstellt) liefert eine unabhängige

Beurteilung des C- oder TDN-Gehalts im Blindwasser plus dem „Maschinenblindwert“.

Täglich wird UV-oxidiertes Rohwasser erzeugt und in vorverbrannte Pyrex®-Flaschen (500–1000 ml) gefüllt. Bei TOC-V- und L-Systemen von Shimadzu ermöglicht die Verbindung eines Teflon™-Schlauchs vom Leerreservoir mit Anschluss Nr. 1 am 8-Port-Ventil der Spritzen-/Injektorbaugruppe eine unbegrenzte Probenentnahme aus dem Reservoir, was für die Säulenkonditionierung erforderlich ist zahlreiche Blindanalysen während eines Laufs. Um eine Probe aus dem Leerreservoir zu entnehmen, weisen Sie eine Probe dem Fläschchen Null in der Shimadzu-Probenabelle zu; Diese Flasche kann während eines Analyselaufs mehrmals beprobt werden. Die Systemleerwerte variieren je nach TOC-System aufgrund interner Konfigurationen und Säulenverwendung. [Der ergänzende Anhang C](#) enthält ein Beispiel für typische Blindwerte, die über mehrere TOC-Systeme hinweg generiert wurden. Wenn die Konditionierung einer neuen Säule ausreichend ist, werden die leeren Peaks abnehmen und die Meerwasser-Peakbereiche stabilisieren sich und sind hochgradig wiederholbar ([Abbildungen C6 und C7](#)). Normalerweise verbringen wir den größten Teil des Arbeitstages damit, die Bereitschaft des Systems zu diagnostizieren. Nachdem die täglichen Wartungsarbeiten abgeschlossen sind, wird eine Reihe von 15 Leerproben aus Port Nr. 1 entnommen, gefolgt von weiteren 15 Proben, wobei die Leerproben dann mit Meerwasser abgewechselt werden (mehrere Fläschchen mit dem gleichen Meerwasser füllen und auf den automatischen Probengeber stellen, aus jedem Fläschchen mehrmals entnehmen).). Sobald Leer- und Meerwasserproben diese Kriterien erfüllen, sind die Säule und das System betriebsbereit und ein Probensatz zusammen mit Standards, Leerproben und Referenzwasser wird für einen Analyselauf über Nacht vorbereitet.

4.2 Standardkurve

DOC – Systeme werden täglich mit einer in LCW erstellten Vierpunkt-Kalibrierungskurve von Glucose oder Kaliumhydrogenphthalat (KHP) standardisiert. Die Arbeitsstandardkonzentrationen sind gleichmäßig verteilt, um den dynamischen Bereich ozeanischer DOC-Konzentrationen abzudecken (typischerweise 25, 50, 75, 100 μ M C).

TDN – Eine Fünf-Punkte-Kalibrierungskurve von in LCW gelöstem Kaliumnitrat (KNO₃) wird verwendet (typischerweise 3, 8, 16, 24 und 48 μ M N), um ozeanische Konzentrationsbereiche einzuschließen.

Die Standards werden zu Beginn jedes Tageslaufs vor der Probenentnahme analysiert, um die Systemreaktion zu überwachen. Arbeitsstandards werden jede Woche gravimetrisch hergestellt. Hierbei handelt es sich um unabhängige Verdünnungen, die aus einem konzentrierten Primärstamm hergestellt werden, der monatlich in LCW hergestellt wird. Die resultierende Standardkurve wird zur Berechnung der DOC- und TDN-Konzentrationen in Nachbearbeitungsschritten verwendet. Dieser tägliche Reaktionsfaktor sollte für jedes verwendete System verfolgt werden und ändert sich im Laufe der Lebensdauer einer Säule kaum. Änderungen im Fluss durch die Säulen und in den NDIR werden ebenfalls überwacht, da diese den Reaktionsfaktor verändern. Detaillierte Richtlinien zur Standardvorbereitung finden Sie in Abschnitt 5.

4.3 Referenzmaterial

Eine entscheidende Komponente für die Aufrechterhaltung der Genauigkeit und der Vergleichbarkeit zwischen Laboratorien und innerhalb von Laboratorien im Laufe der Zeit ist die routinemäßige Verwendung von Meerwasserreferenzen. Alle Proben sollten systematisch mit einer Reihe von Referenzen verglichen werden, die Konsensreferenzmaterial (CRM) enthalten oder mit diesem kalibriert wurden, wie etwa das vom CRM-Programm der University of Miami bereitgestellte (Hansell, 2005). Diese CRMs umfassen Tief-, Mittel- und Oberflächenmeerwasser sowie LCW-Referenzen, die von unabhängigen internationalen DOM-Analysten kalibriert werden. Aus praktischen Gründen wird empfohlen, dass einzelne Labore einen Satz „interner“ Referenzmaterialien in großen Mengen erstellen, die anhand der CRMs kalibriert sind. Ein Beispiel für eine „interne“ Referenzvorbereitung könnte die Sammlung von jeweils 10–20 l gefiltertem (GF/F) aus einem vertikalen DOM-Gradienten, d mehrere hundert Glasfläschchen (35 ml) für jede Tiefe. Alternativ kann, wenn kein Zugang zu großen Meerwassermengen besteht, eine Charge künstliches Meerwasser hergestellt, organische Kohlenstoffverbindungen hinzugefügt und angesäuert werden, was als „interne“ Referenz dienen kann. Jedes „hausinterne“ Referenzwasser sollte regelmäßig anhand von CRMs kalibriert werden, um sicherzustellen, dass die Kohlenstoffkonzentration stabil bleibt (innerhalb von ± 3 Sekunden vom kalibrierten Wert). Bei ordnungsgemäßer Lagerung bleiben diese Referenzen mindestens ein Jahr lang stabil. Es wird empfohlen, den Satz „hausinterner“ Referenzen, die den dynamischen Bereich des Probensatzes abdecken, während eines bestimmten Analyselaufs (dh alle 8–10 Proben) mehrmals zu analysieren, um die Stabilität und Qualität des Systems zu diagnostizieren Sicherung der Daten. Diese Praxis der Verwendung kalibrierter „hausinterner“ Referenzen über lange Zeiträume erweist sich als besonders nützlich, um die Vergleichbarkeit von Lauf zu Lauf sicherzustellen.

4.4 Laufende Proben (NPOC-Methode)

In 40-ml-Glasfläschchen gesammeltes, zum Zeitpunkt der Entnahme angesäuertes und in flüssiger Form gelagertes Meerwasser kann direkt auf den automatischen Probengeber geladen werden. In unseren Labors ist es üblich, vor der Analyse nur die Septen auszutauschen und die bei der Entnahme verwendeten nicht durchbohrten Septen gegen durchbohrte Septen auszutauschen, die nur während der Analyse auf dem TOC-Gerät verwendet (gereinigt und wiederverwendet) werden. Wenn der TOC-Lauf abgeschlossen ist, werden die nicht durchstochenen Septen in die gleichen Fläschchen zurückgebracht, um die Proben wieder einzulagern. Durch diese Reihenfolge können nicht durchbohrte Septen für wiederholte Entnahmen nach der Reinigung aufbewahrt werden. Einige Labore entscheiden sich auch für die Verwendung von Einwegsepten oder gedämpfter Aluminiumfolie als Septen, um die Möglichkeit einer Kontamination auszuschließen. Gefrorene Proben müssen: zunächst vollständig bei Raumtemperatur aufgetaut werden (vor dem Fortfahren darf kein Eis zurückbleiben), gründlich mit dem Vortex gemischt und bei Bedarf in ein Glasfläschchen überführt werden. Wenn ein Probentransfer erforderlich ist, wird empfohlen, Aliquots von 1–2 ml Probenwasser zu verwenden, um ein verbranntes Fläschchen dreimal zu spülen, bevor es auf mindestens

Das Probenvolumen von 15 ml ermöglicht bei Bedarf mehrere Läufe mit einer Probe.

„Unbekannte“ Meerwasserproben sollten mit der NPOC-Methode (Non-Purgeable Organic Carbon) auf dem Shimadzu TOC-System analysiert werden. Weitere Informationen zu „Grundlagen der NPOC-Analyse“ und „Analysebezogene technische Informationen“ (Peakfläche und -form) finden Sie im Shimadzu TOC-Benutzerhandbuch. Benutzer können Einstellungen definieren, um ihre eigene Methode festzulegen; Einzelheiten zur Einrichtung der Softwaremethode finden Sie im Shimadzu TOC-Benutzerhandbuch. Für Meerwasserproben wird üblicherweise die Option „Best 3 of 5“ in der Software verwendet. Bei dieser Methode werden 3 ml der vorangesäuerten Probe in die 5-ml-Injektionsspritze aufgezogen und 1,5 Minuten lang bei einer Durchflussrate von 100 ml/min mit CO₂-freiem Gas durchgeblasen (die Durchleitungszeit sollte empirisch getestet werden). 100-ml-Aliquots der Probe werden in das Verbrennungsrohr injiziert, bis mindestens drei Replikationsinjektionen die von Shimadzu spezifizierte Peakflächen-Standardabweichung (SD) von 0,1 oder einen Variationskoeffizienten (CV) $\leq 2\%$ erreichen oder bis fünf Injektionen erreicht sind (Replikation). Die Kriterien werden getrennt auf DOC und TDN angewendet. Die resultierende DOC- oder TDN-Peakfläche wird in die Chromatographiesoftware von Shimadzu integriert. Es wird empfohlen, einen Analyselauf so zu organisieren, dass alle 8–10 unbekannt Proben durch einen Satz „hausinterner“ Referenzen (oder CRMs) und Leerproben eingeklammert werden und dass die Gesamtzahl der Unbekannten auf maximal 30–10 begrenzt wird. 36 pro Lauf (42–48 für große Säulen), um ein Verstopfen der Quarzsäule während des Laufs zu vermeiden. Dieser Aufbau bietet außerdem ausreichend Platz für Standards, Referenzen und Blindproben auf dem Autosampler mit 68 Plätzen. [Der ergänzende Anhang E](#) enthält ein Beispiel für ein Laufprotokollblatt.

4.5 Datenexport und -verarbeitung

Ein Beispiel für die Nachbearbeitung: Korrekturen und Berechnung von Konzentrationen

Es empfiehlt sich, die Leer-, Referenz- und Probenpeaks nach jedem Lauf zu überprüfen, um nach Anomalien zu suchen. Wenn der Analyselauf ohne Unterbrechungen oder Fehler verlief, werden die Peak-Rohdaten zur Endverarbeitung und QA/QC exportiert. Wenn ein Fehler oder eine Unterbrechung festgestellt wird, wird ein Lauf abgebrochen und die Proben werden erneut analysiert.

Dateien werden als tabulatorgetrennter Text gespeichert und aus der Shimadzu-Software zur Offline-Weiterverarbeitung exportiert. Rohe Peakdaten (Fläche) werden nach Proben-ID sortiert und alle Injektionen werden gruppiert und für Blind-, Standard-, Referenz- und „unbekannte“ Proben gemittelt. Injektionen, die von der Shimadzu-Software als Ausreißer gekennzeichnet werden, werden aus den Flächendurchschnitten ausgeschlossen, sodass für jede Probe drei Injektionen beibehalten werden. Ein durchschnittlicher Maschinenleerwert wird für alle Leerwerte während des Analyselaufs eines Tages bestimmt (normalerweise ist dies ein Durchschnitt von mindestens 10–20 Leerwerten) und von allen Proben, Standards und Referenzen abgezogen. An den leertwertkorrigierten Kalibrierungsstandards (4-Punkt-Glukose oder KHP für DOC oder 5-Punkt-KNO₃-Standards für TDN) wird eine lineare Regressionsanalyse durchgeführt. Kalibrierungskurven werden nicht durch Null gezwungen und sollten einen R^2 von $\geq 0,995$ haben. Die Steigung ist gewöhnungsbedürftig

Berechnen Sie die Probenkonzentrationen anhand der Peakflächen wie folgt:

$$\frac{\text{mmol C oder N}}{L} = \frac{\text{durchschnittliche Probenfläche} - \text{durchschnittliche Steigung der}}{\text{Maschinenleerfläche der Standardkurve}} \quad (1)$$

Es wird empfohlen, die Leerwerte während eines Laufs häufig zu analysieren, um die Leistung des Systems zu diagnostizieren (Informationen zum Abstand von 10–20 Leerwerten in einem typischen Lauf finden Sie im [ergänzenden Anhang E](#)). Die Leerwerte für jedes System sollten täglich beurteilt werden und die Werte sollten während des gesamten Laufs innerhalb von (\pm 3 Sekunden) bleiben. Eine systematische Drift oder eine schnelle Verschiebung der Blindwerte außerhalb dieses Bereichs innerhalb eines bestimmten Laufs oder zwischen Läufen während der Lebensdauer des Brennröhrs weisen auf ein Problem im Brennröhr, seinem Packungsmaterial, den Fallen oder auf eine Behinderung im Gasstrom hin. Wenn innerhalb eines Laufs Abweichungen oder Verschiebungen der Leerwerte festgestellt werden, sollte der Lauf als fraglich gekennzeichnet und bei Bedarf erneut durchgeführt werden. Die Durchflussrate sollte überprüft werden, um festzustellen, ob sich im System eine Verstopfung oder ein Gegendruck entwickelt hat. Wenn das Problem weiterhin besteht, sollten das Verbrennungsrohr, das Verpackungsmaterial und die Fallen ausgetauscht werden.

Zur Beurteilung der Leistung des Analysesystems werden auch CRMs und/oder „interne“ Referenzen herangezogen. Es wird empfohlen, eine Reihe von „hausinternen“ Referenzen, die anhand von CRMs kalibriert sind, während eines Analyselaufs drei- bis fünfmal laufen zu lassen und einen Mittelwert zu bilden. Wenn Referenzen nicht den kalibrierten Werten oder Stabilitätsspezifikationen entsprechen (innerhalb von \pm 3 Sekunden vom kalibrierten Wert, und der tägliche CV für jede Referenz sollte \sim 2 % betragen), sollte eine Wartungsprüfung am Analysesystem durchgeführt, das Verbrennungsrohr und die Fallen ausgetauscht/überholt werden nach Bedarf, und der Lauf wurde wiederholt. Alle Referenzen sollten über die Zeit und über alle Systeme hinweg stabil bleiben. Es wird empfohlen, „interne“ Referenzen etwa alle sechs Wochen mit CRM zu kalibrieren. Es wird außerdem empfohlen, mehrere Sätze von „internen“ Referenzen vorzubereiten und aufzubewahren, um überlappende Sätze kalibrierten Materials beizubehalten.

5 Standards

5.1 Lieferungen

Es ist wichtig, genaue Standardkonzentrationen zu haben Lösungen, und bei DOC und TDN muss ebenfalls darauf geachtet werden, eine Kontamination während der Vorbereitung der Stammlösungen zu vermeiden. Aus diesem Grund werden zur Herstellung der primären Stammlösung Glasflaschen (erhitzt auf 450 °C für $\dot{\gamma}$ 4 h) verwendet. Beachten Sie, dass zur Herstellung von Standards keine volumetrischen Glasgeräte verwendet werden sollten, da hohe Temperaturen die Genauigkeit der volumetrischen Graduierung beeinträchtigen. Um die Qualität zu gewährleisten, sollten trockene Standardverbindungen in einem Exsikkator unter Vakuum aufbewahrt werden. Die Lösungen werden bei Raumtemperatur gravimetrisch mit Analysenwaagen mit einer Auflösung von 0,0001 g hergestellt. Größere Arbeitsvorräte können hergestellt werden, indem Primärvorräte mit Reinstwasser in Flaschen aus verbranntem Glas verdünnt werden.

Pipetten, die für Standardpräparate verwendet werden, sollten DOC-rein sein (die Verwendung sollte nur auf DOC beschränkt sein – verwenden Sie niemals eine Pipette, die mit Fixiermitteln oder flüchtigen Stoffen verwendet wurde). Darüber hinaus wird die Verwendung nicht autoklavierter Pipettenspitzen empfohlen, da der Sterilisationsprozess dazu führen kann, dass organische Stoffe aus dem Kunststoffmaterial ausgewaschen werden. Alle Pipettenspitzen sollten vor der Standardvorbereitung mit 4 M HCl gespült werden.

5.2 Primärstandards

5.2.1 DOC

Hochwertige ($\dot{\gamma}$ 99,8 % Reinheit) Kaliumhydrogenphthalat (KHP) oder Glucose sind die Verbindungen, die typischerweise als Kohlenstoffstandard verwendet werden. Eine 10 mmol L⁻¹ C-Primärlösung wird in hochreinem Wasser hergestellt.

5.2.2 TDN

Als Stickstoffstandard wird hochwertiges Kaliumnitrat ($\dot{\gamma}$ 99,8 % Reinheit) (KNO₃) empfohlen. Eine 10 mmol L⁻¹ N-Primärlösung wird in hochreinem Wasser hergestellt.

5.3 Arbeitsstandards

Arbeitsstandards werden durch Verdünnen des Primärstamms auf die gewünschten Konzentrationen unter Verwendung von LCW bei Raumtemperatur hergestellt. Mindestens vier verschiedene Konzentrationen von Arbeitsstandards sind geeignet (um den erwarteten Probenkonzentrationsbereich herum) und sollten täglich zu Beginn jedes Probendurchlaufs analysiert werden.

Eine Schritt-für-Schritt-Anleitung zur Herstellung von Standardlösungen am Beispiel von Glucose und Kaliumnitrat finden Sie in den ergänzenden Standardarbeitsanweisungen (SOP3 und SOP4).

6 Qualitätskontrolle

Um der Gemeinschaft Standardmaße für die analytische Qualität der DOC- und TDN-HTC-Methode in Meerwasser zur Verfügung zu stellen, stellen wir hier Richtlinien für die Qualitätskontrolle (QC) vor. Dies besteht aus (1) einem ersten Nachweis der Laborfähigkeit (Methodenvalidierung) und (2) Richtlinien zur Bewertung der Laborleistung durch die kontinuierliche Analyse von Instrumentenrohlingen, Kalibrierungsstandards und Referenzmaterial, die als Proben analysiert werden.

6.1 Methodenvalidierung

Alle Parameter werden gemäß den Empfehlungen der International Union of Pure and Applied definiert und berechnet

Chemie (IUPAC) bei der Festlegung eines einheitlichen Ansatzes für Leistungsmerkmale des chemischen Messprozesses ([International Union of Pure and Applied Chemistry, 1995](#)).

6.1.1 Kritischer Wert (Lc)

Bestimmt unter Verwendung von Blindwerten (für diese Methode handelt es sich bei den Blindwerten um Reinstwasser aus Nanopure™-Systemen mit Kartusche mit niedrigem TOC-Gehalt, UV-Licht und 0,2-µm-Endfilter) gemäß [International Union of Pure and Applied Chemistry \(1995\)](#):

$$Lc = t1\bar{y}_a, vso \quad (2)$$

Dabei stellt t den Student-t-Test dar, a gibt die Wahrscheinlichkeit des Typ-I-Fehlers an, v gibt Freiheitsgrade und damit die Standardabweichung an. Die Leerwerte wurden in Wiederholungen über verschiedene Daten hinweg analysiert (mindestens 30 Leerwerte pro Tag über 7 Läufe für DOC und > 20 Leerwerte pro Tag über 4 Läufe für TDN).

6.1.2 Nachweisgrenze (LD)

Die Nachweisgrenze der Methode wird anhand einer versetzten Wasserprobe in niedriger Konzentration ermittelt, wie in [International Union of Pure and Applied Chemistry \(1995\)](#):

$$LD \approx 2t1\bar{y}_a, vso \quad (3)$$

Dabei stellt t den Student-t-Test dar, a gibt die Wahrscheinlichkeit des Typ-I-Fehlers an, v gibt Freiheitsgrade und damit die Standardabweichung an. Für diese Methode 25 µmol C L⁻¹ Proben für DOC und 3 µmol N L⁻¹ für TDN wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten hergestellt und analysiert (5 einzelne Chargen über 7 Läufe für DOC und 4 Chargen über 4 Läufe für TDN). Die Nachweisgrenze sollte jährlich oder immer dann bestimmt werden, wenn sich die Konfiguration oder Reaktion des Geräts erheblich ändert.

6.1.3 Bestimmungsgrenze (LQ)

Ausgedrückt unter Verwendung der relativen Standardabweichung der IUPAC (RSD) von 10 % und unter Verwendung des niedrigsten Kalibrierungsstandards ([Internationale Union für reine und angewandte Chemie, 1995](#)):

$$LQ = 10s_o \quad (4)$$

Wobei „s_o“ die Standardabweichung angibt. Für diese Methode wurden die niedrigsten Kalibrierungsstandards verwendet (25 µmol C L⁻¹ für DOC und 3 µmol N L⁻¹ für TDN).

Die Ergebnisse der Methodvalidierung für die Analyse von DOC und TDN in Meerwasser mithilfe der HTC-Methode sind in [Tabelle 1](#) zusammengefasst. Weitere Einzelheiten finden Sie im [ergänzenden Anhang F](#).

6.2 Analytische Qualitätsgrenzen

6.2.1 Genauigkeit

Bewertet durch Verwendung von Konsens-Referenzmaterial als Kontrolle (es gibt keinen nationalen oder internationalen Standard für Meerwasser-DOC). Die Community hat das von Hansell vertriebene CRM akzeptiert

TABELLE 1 Ergebnisse der Methodvalidierung für die Analyse von DOC und TDN in Meerwasser mit der HTC-Methode.

| Charakteristisch | DOC (µmol C L ⁻¹) | TDN (µmol N L ⁻¹) |
|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Kritischer Wert (Lc) | 2.5 | 0.5 |
| Nachweisgrenze (LD) | 4.3 | 0.9 |
| Quantifizierungsgrenze (LQ) | 11.6 | 2.0 |
| Auswahl typischer Meerwasserproben | 32 – 86 | 3 – 50 |

Typische DOC- und TDN-Konzentrationsbereiche im Meerwasser liegen deutlich über Lc, LD und LQ, was darauf hindeutet, dass die HTC-Methode für Analysen von DOC und TDN bei typischen Meerwasserkonzentrationen geeignet ist.

Labor, Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science (RSMAS), University of Miami. Die Konzentrationen sollten im Bereich der Konsenswerte bleiben (wie von Hansell Lab berichtet: <https://hansell-hab.rsmas.miami.edu/consensus-reference-material/index.html>) auf ± 2 % (für DOC) und ± 2–6 % für TDN (abhängig vom Konzentrationsbereich).

6.2.2 Präzision – Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit

6.2.2.1 Wiederholbarkeit

Die bestmögliche interne Präzision kann durch wiederholte Beobachtungen replizierter Probenfläschchen über einen kurzen Zeitraum beurteilt werden. Bedingungen wie Gerätetyp und Bediener sollten konstant bleiben.

6.2.2.2 Reproduzierbarkeit Die

äußere Ergänzung zur Wiederholbarkeit, bewertet durch die Analyse identischer Probenchargen mit derselben Methode in verschiedenen Labors, um zu bewerten, wie reproduzierbar die Ergebnisse sind. Diese Methode nutzte Vergleiche, die an Chargen von Referenzgewässern zwischen Carlson und Hansell durchgeführt wurden DOM-Labore von 2018–2019.

Eine Zusammenfassung der analytischen Qualitätsgrenzen für die Analyse von DOC und TDN in Meerwasser mithilfe der HTC-Methode finden Sie in [Tabelle 2](#). Weitere Einzelheiten finden Sie im [ergänzenden Anhang G](#).

6.3 Beurteilung der Laborleistung

Wie in den Abschnitten 4 und 5 dargelegt, ermöglicht die Verwendung von Blindproben, Kalibrierungsstandards und Referenzmaterialien eine kontinuierliche Überprüfung der Geräteleistung. Sobald Validierungsübungen durchgeführt und die Methode in einem Labor etabliert wurden, sollte regelmäßig eine kontinuierliche Bewertung der Datenqualität erfolgen, um eine strenge Qualitätskontrolle aufrechtzuerhalten. [Tabelle 3](#) enthält eine Zusammenfassung der Empfehlungen zur Bewertung von DOC- und TDN-Datenläufen mit der hier vorgestellten HTC-Methode.

6.4 Qualitätssicherung

Wenn ein Lauf die oben genannten QC-Spezifikationen für die Analyseleistung erfüllt, werden die Daten akzeptiert und im Kontext der Sammlung und zusätzlicher Metadaten weiter geprüft

verfügbar. Wenn der Lauf diese anfänglichen Anforderungen nicht erfüllt, wird das System überprüft und der gesamte Lauf wiederholt.

6.5 Zusammenstellung und Bewertung der GO-SHIP-Daten

Für GO-SHIP werden DOM-Daten mithilfe von Schiffsprotokollen zusammengestellt und mit Flaschendatendateien zusammengeführt, die alle anderen verfügbaren chemischen und physikalischen Daten enthalten, und dann in Ocean Data View (Schlitzer, R., [Ocean Data View](https://odv.awi.de), <https://odv.awi.de>, 2021). Erste Darstellungen vertikaler Profile und/oder Konturdiagramme sind hilfreich bei der Identifizierung potenzieller Ausreißer. Alle Proben außerhalb eines angemessenen Bereichs für ozeanische DOC/TDN-Werte werden als potenziell kontaminiert oder mit Verdacht auf einen Handhabungsfehler gekennzeichnet (Werte < 30 oder > 90 $\mu\text{mol C kg}^{-1}$, < 3 oder > 50 $\mu\text{mol N kg}^{-1}$).

Markierte Proben werden entweder mit Replikaten verglichen oder zur Bestätigung erneut analysiert. Bei Verdacht auf Analysefehler werden ganze Profile oder Probenteilmengen (einschließlich problematischer Werte und umgebender Proben) erneut analysiert. Wenn bei einer erneuten Analyse der Probe die analytischen Spezifikationen erfüllt sind und die Daten weiterhin ungewöhnlich hoch oder niedrig bleiben, werden die Daten gemeldet, aber gemäß den Qualitätsmarkierungscodes des World Ocean Circulation Experiment (WOCE) als fragwürdig oder schlecht gekennzeichnet (siehe Tabelle 4) .

TABELLE 2 Zusammenfassung der analytischen Qualitätsgrenzen für die Analyse von DOC und TDN in Meerwasser mit der HTC-Methode.

| | DOC | TDN |
|--|--|---|
| Genauigkeit [Bereich] | $\pm 2\%$ [40–75 $\mu\text{mol C L}^{-1}$] | $\pm 2\%$ [8–32 $\mu\text{mol N L}^{-1}$] $\pm 6\%$ [4–6 $\mu\text{mol N L}^{-1}$] $\pm 0,7$ |
| Präzision – Wiederholgenauigkeit | $\pm 0,6 \mu\text{mol C L}^{-1} \pm$ | $\mu\text{mol N L}^{-1} \pm 0,2$ |
| Präzision – Reproduzierbarkeit [niedriger/mittlerer/hoher Bereich] | 0,6 $\mu\text{mol C L}^{-1}$ @[39 $\mu\text{mol C L}^{-1}$] $\pm 0,6 \mu\text{mol C L}^{-1}$ @[62 $\mu\text{mol C L}^{-1}$] $\pm 1,6 \mu\text{mol C L}^{-1}$ @[72 $\mu\text{mol C L}^{-1}$] | $\mu\text{mol N L}^{-1}$ @[5–10 $\mu\text{mol N L}^{-1}$] $\pm 0,3 \mu\text{mol N L}^{-1}$ @[20–30 $\mu\text{mol N L}^{-1}$] $\pm 1,6 \mu\text{mol N L}^{-1}$ @[40 $\mu\text{mol N L}^{-1}$] |

TABELLE 3 Empfohlene Qualitätskontrollkriterien und -richtlinien.

| QC-Indikator | Akzeptanz/Aktion Grenzen | Aktion | Häufigkeit (pro Lauf) |
|--|--|---|--|
| Konsens-Referenzmaterial (CRM) | Der Wert sollte innerhalb liegen gemeldeter Konsensbereich | Wenn das CRM außerhalb der liegt gemeldeter Bereich, Wiederholung | 5 Ampullen oder Fläschchen CRM pro Referenzkalibrierungslauf. Muss sich mit neuen Chargen von internem Referenzmaterial überschneiden. |
| Eigenes Referenzmaterial (kalibriert gegen CRM) | Innerhalb von ± 3 Sekunden vom kalibrierten Wert. Wenn außerhalb von ± 3 Sekunden, wiederholen Sie den Vorgang | | Mindestens 2 Fläschchen jeder Tiefen- und Oberflächenreferenz pro Lauf, mit 2–3 Beobachtungen pro Fläschchen. |
| Kalibrierungskurve – Korrelation Koeffizient (R) | 0,995 | Wenn $< 0,995$, wiederholen Sie den Vorgang | 4–5-Punkte-Kurve über den gesamten Analysebereich (~ 25 – $100 \mu\text{mol C L}^{-1}$ für DOC und ~ 3 – $50 \mu\text{mol N L}^{-1}$ für TDN), analysiert zu Beginn jedes Tageslaufs vor den Proben |

6.6 Datenvergleiche zwischen Laboren

Es wird empfohlen, Proben und Referenzen regelmäßig zwischen den Analysegruppen auszutauschen, um die Vergleichbarkeit zwischen Laboren sicherzustellen. [Abbildung 1](#) ist ein Beispiel für Vergleiche zwischen den DOM-Laboren der University of Miami und der UCSB.

7 Dokumentation

7.1 DOM-Analyseberichte

Im Folgenden finden Sie Beispiele für Metadaten, die in DOM-Kreuzfahrtberichte einbezogen werden können:

- Bezeichnung der Kreuzfahrt und Hauptermittler. • Namen und Zugehörigkeiten der Techniker, die die Daten gesammelt haben
- DOM-Proben auf See
- Anzahl der belegten Stationen und gesammelten Proben (Probenahmehäufigkeit) •
- Probenahme- und Lagerungsverfahren •
- Namen und Zugehörigkeiten der Techniker, die analysiert haben
- DOM-Proben an Land • Anzahl der analysierten Proben • Analysemethoden (Ausrüstung und Methodik) • Datenverarbeitungsverfahren und Qualitätskontrolle (Berechnungen, Genauigkeit, Präzision und Nachweisgrenzen, CRM-Informationen)
- Einzelheiten zu Problemen oder Fehlerbehebungen, die bei der Probenahme oder Analyse aufgetreten sind.
- Wissenschaftliche Referenzen

TABELLE 4 Qualitätscodes für Flaschenparameterdaten des Woce Hydrographic Program (WHP) (https://www.nodc.noaa.gov/woce/woce_v3/wocedata_1/whp/exchange/exchange_format_desc.htm).

| Datenqualitätscodes für WHP-Flaschenparameter | Beschreibung |
|---|--|
| 1 | Die Probe für diese Messung wurde aus einer Wasserflasche entnommen, es wurde jedoch keine Analyse durchgeführt. Beachten Sie, dass, wenn für eine Messung Wasser aus einer Wasserflasche entnommen wird, das Qualitätsflag für diesen Parameter zunächst auf 1 gesetzt werden muss, um sicherzustellen, dass alle Wasserproben berücksichtigt werden. |
| 2 | Akzeptable Messung. |
| 3 | Fragwürdige Messung. |
| 4 | Schlechte Messung. |
| 5 | Nicht gemeldet. |
| 9 | Aus dieser Flasche wurde für diese Messung keine Probe entnommen. |

7.2 Flaschendatendateien

Daten aus der DOM-Analyse (DOC und TDN) werden mit den Flaschenaustauschdateien von CLIVAR und Carbon Hydrographic Data Office (CCHDO) basierend auf Probenidentifikatoren (Station/Besetzung/Tiefe/Flaschen-ID) zusammengeführt.

Sobald die Daten mit anderen chemischen Parametern in der Flaschendatei zusammengeführt werden, wird der gelöste organische Stickstoff (DON) als Differenz zwischen TDN und $\text{DIN } \frac{1}{2}\text{NH}_4 + \text{NO}_2 + \text{NO}_3$ berechnet. Da es sich bei 3 DON um eine abgeleitete Variable handelt, wird sie nicht gemeldet (dh nicht in der Flaschendatei enthalten).

Die endgültigen Ergebnisse werden in der Einheit mmol kg^{-1} angegeben. Wenn möglich, werden direkte Messungen des Salzgehalts der Probe und der analytischen Temperatur zur Berechnung der durchschnittlichen Meerwasserdichte verwendet. In der Praxis haben wir festgestellt, dass eine durchschnittliche Meerwasserdichte zugrunde gelegt wird

von $1,027 \text{ kg m}^{-3}$ zu offenen Ozeanwassersäulen-DOM-Proben führt im Vergleich zur direkten Messung der Probendichte zu einem Unterschied von weniger als $0,01 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$ (d. h. weniger als die analytische Auflösung). Wenn jedoch der Salzgehalt und eine durchschnittliche analytische Labortemperatur verfügbar sind oder in Regionen, in denen der Salzgehalt stark schwankt, wird für jede Probe eine genauere Dichtekorrektur ermittelt und angewendet. Jeder Parameter enthält ein Feld für Qualitätskontrollflags.

8 Fazit

Die hier vorgestellte Methodik zielt darauf ab, der meereswissenschaftlichen Gemeinschaft die erforderlichen Details zur Verfügung zu stellen, um konsistent qualitativ hochwertige Daten für die Analyse gelöster organischer Stoffe zu erstellen

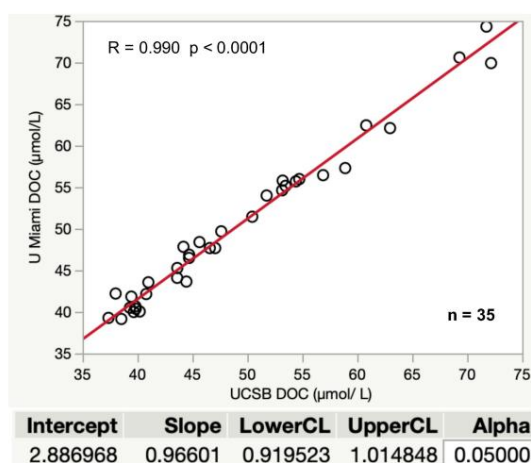


ABBILDUNG 1

Ergebnisse von Laborvergleichen, die zwischen 2017 und 2018 zwischen UCSB und der University of Miami durchgeführt wurden. Zu den Stichproben gehören Vergleiche von CRMs, interne Referenzen und Feldprofile, die an verschiedenen Standorten im Pazifik und im Atlantischen Ozean gesammelt wurden. Die Proben wurden zur Analyse zu gleichen Teilen zwischen den Gruppen aufgeteilt. Der Korrelationskoeffizient zeigt eine starke Beziehung zwischen UCSB- und UMIAMI-Daten ($R = 0,990$, $p < 0,001$). Orthogonale Regression (univariate Varianzen, Prin Comp) mit JMP-Software (JMP®, Version <15>, SAS Institute Inc., Cary, NC, 1989–2021) ergibt ein Konfidenzintervall von $0,919$ – $1,015$ für die Steigung, das $1,0$ einschließt und zeigt Starke Übereinstimmung zwischen den von jedem Labor gemeldeten Werten über einen breiten Dynamikbereich hinweg, was Vertrauen in genaue und präzise Ergebnisse für GO-SHIP-Daten schafft, die gemäß der Beschreibung in diesem Best-Practice-Leitfaden erfasst und analysiert werden.

Kohlenstoff und insgesamt gelöster Stickstoff in Meerwasserproben. Diese Best Practices wurden für die GO-SHIP Repeat Hydrography Practices Collection (Halewood et al., 2022) geschrieben, sind aber auf eine Vielzahl von Programmen anwendbar, die von gezielten Untersuchungsstandorten und Zeitreihen bis hin zu globalen Beobachtungsnetzwerken und hydrografischen Schiffsvermessungen reichen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Rohdaten stützen die Schlussfolgerungen dieses Artikels von den Autoren ohne ungebührlichen Vorbehalt zur Verfügung gestellt werden.

Autorenbeiträge

EH koordinierte und führte die Abschlussprüfung durch Fertigstellung des Manuskripts. Alle Autoren trugen zum Verfassen des ersten Manuskripts bei und EH, KO, LC, DH und CC lieferten Rezensionen und Beiträge zu den überarbeiteten Versionen und teilen sich die Erstautorenschaft. Alle Autoren haben zum Artikel beigetragen und die eingereichte Version genehmigt.

Finanzierung

Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation (NSF OCE 1436748 für DAH, OCE 2023500 für CAC) und dem Simons Foundation International BIOS-SCOPE-Programm für CAC unterstützt. NASA EXPORTS Award 80NSSC18K0437 an CAC.

Danksagungen

Dieses Handbuch wurde von technischen Teams der University of California Santa Barbara (Craig Carlson Microbial) verfasst

Verweise

Aluwihare, LI und Meador, T. (2008). „Chemische Zusammensetzung von gelöstem organischem Stickstoff im Meer“, in Stickstoff in der Meeresumwelt. Hrsg. GD Capone, DA Bronk, MR Mulholland und EJ Carpenter (Burlington, MA: Academic Press), 95–140.

Baetge, N., Behrenfeld, MJ, Fox, J., Halsey, KH, Mojica, KDA, Novoa, A., et al. (2021). Der saisonale Fluss und Verbleib von gelöstem organischem Kohlenstoff durch Bakterioplankton im westlichen Nordatlantik. Vorderseite. *Mikrobiol.* 12, 669883. doi: 10.3389/fmicb.2021.669883

Benner, R. und Strom, M. (1993). Eine kritische Bewertung des analytischen Blindwerts im Zusammenhang mit DOC-Messungen durch katalytische Hochtemperaturoxidation. *Beschädigen. Chem.* 41, 153–160. doi: 10.1016/0304-4203(93)90113-3 Bronk,

DA (2002). „Dynamics of DON“, in Biogeochemistry of marine gelöster organischer Substanz, 1. Auflage. Hrsg. DA Hansell und CA Carlson (San Diego, CA: Academic Press), 153–247.

Oceanography Lab) und der University of Miami (Dennis Hansell Organic Biogeochemistry Lab). Die Autoren danken dem technischen Personal, den Studenten und den Feldteams in den Labors von Carlson und Hansell, die im Laufe der Jahre zur Entwicklung dieser Methoden beigetragen haben. Vielen Dank auch an Juliet Hermes vom Global Ocean Observing System (Leiterin des GOOS Task Team on Best Practices) und des Ocean Best Practices System (OBPS) für die Anleitung zur Entwicklung und zum Austausch von Best Practices für die Ozeangemeinschaft.

Die Autoren möchten außerdem den folgenden wissenschaftlichen Kollegen für die ausführliche Durchsicht des Manuskripts sowie konstruktiven Kommentaren und Verbesserungsvorschlägen danken: Boris Koch, Rik Wanninkhof, Youhei Yamashita

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass die Forschung im durchgeführt wurde Fehlen jeglicher kommerzieller oder finanzieller Beziehungen, die als potenzieller Interessenkonflikt ausgelegt werden könnten.

Anmerkung des Herausgebers

Alle in diesem Artikel geäußerten Behauptungen stammen ausschließlich von den Autoren und stellen nicht notwendigerweise die der ihnen angeschlossenen Organisationen oder die des Herausgebers, der Herausgeber und der Rezensenten dar. Für jedes Produkt, das in diesem Artikel bewertet wird, oder für Ansprüche, die vom Hersteller erhoben werden, wird vom Herausgeber weder eine Garantie übernommen noch unterstützt.

Ergänzungsmaterial

Das ergänzende Material zu diesem Artikel finden Sie online unter: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2022.1061646/full#supplementary-material>

Carlson, CA, Ducklow, HW, Hansell, DA und Smith, WO (1998). Verteilung des organischen Kohlenstoffs während der Frühjahrsblüte des Phytoplanktons in der Polynya des Rossmerees und der Sargassosee. *Limnol. Ozeanogr.* 43, 375–386. doi: 10.4319/lo.1998.43.3.0375

Carlson, CA, Ducklow, HW und Michaels, AF (1994). Jährlicher Fluss gelösten organischen Kohlenstoffs aus der euphotischen Zone in der nordwestlichen Sargassosee. *Natur* 371, 405–408. doi: 10.1038/371405a0

Carlson, CA, Hansell, DA, Nelson, NB, Siegel, DA, Smethie, WM, Khaliwala, S., et al. (2010). Export gelösten organischen Kohlenstoffs und anschließende Remineralisierung im mesopelagischen und badypelagischen Bereich des Nordatlantikbeckens. *Tiefsee. Res. II.* 57, 1433–1445. doi: 10.1016/j.dsr2.2010.02.013

Cauwet, G. (1978). Organische Chemie von Meerwasserpartikeln. Konzepte und Entwicklungen. *Oceanol. Acta* 1 (1), 99–105.

Eppley, RW, Stewart, E., Abbott, MR und Owen, RW (1987). Schätzung der Meeresproduktion aus satellitengestütztem Chlorophyll: Erkenntnisse aus dem Eastropac-Datensatz. *Oceanol. Acta SP*, 109–113.

Fasham, MJR, Balino, BM, Bowles, MC, Anderson, R., Archer, D., Bathmann, U., et al. (2001). Eine neue Vision der Biogeochemie der Ozeane nach einem Jahrzehnt der gemeinsamen globalen Ozeanflussstudie (JGOFS). *Ambio* 30 (SPEC. ISS. 10), 4–31.

Halewood, E., Opalk, K., Custals, L., Carey, M., Hansell, DA und Carlson, CA (2022) GO-SHIP-Wiederholungshydrographie: Bestimmung von gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) und insgesamt gelöstem Stickstoff (TDN) in Meerwasser mittels Hochtemperatur-Verbrennungsanalyse. Verfügbar unter: <https://repository.oceanbestpractices.org/handle/11329/1921>.

Hansell, DA (1993). Ergebnisse und Beobachtungen aus der Messung von DOC und DON mithilfe katalytischer Hochtemperatur-Verbrennungstechniken. *Mar. Chem.* 41, 195–202. doi: 10.1016/0304-4203(93)90119-9

Hansell, DA (2005). Referenzmaterialprogramm für gelösten organischen Kohlenstoff. *Eos. Transaktionen. Bin. Geophys. Union.* 86 (35), 318. doi: 10.1029/2005EO350003

Hansell, DA und Carlson, CA (1998). Tiefseegefälle sind aufgelöst organische Kohlenstoffkonzentrationen. *Natur* 395, 263–266. doi: 10.1038/26200

Hansell, DA, Carlson, CA, Amon, RMW, Alvarez-Salgado, XA, Yamashita, Y., Romera-Castillo, C., et al. (2021). Zusammenstellung von Daten zu gelöster organischer Substanz (DOM), die aus den globalen Meeresuntersuchungen von 1994 bis 2020 (NCEI-Zugangsnummer 0227166) (NOAA National Centers for Environmental Information) (MD, USA: Silver Spring) stammen. doi: 10.25921/s4f4-ye35

Hansell, DA, Carlson, CA, Repeta, DJ und Schlitzer, R. (2009). Gelöste organische Substanz im Ozean: Eine Kontroverse regt zu neuen Erkenntnissen an. *Ozeanographie* 22, 202–211. doi: 10.5670/oceanog.2009.109 Hansell, DA, Carlson, CA und

Schlitzer, R. (2012). Nettoentfernung der wichtigsten marinen gelösten organischen Kohlenstofffraktionen im unterirdischen Ozean. *Globale Biogeochemie. Fahrräder.* 26 (1), [GB1016]. doi: 10.1029/2011GB004069

Internationale Union für reine und angewandte Chemie (1995). Nomenklatur bei der Bewertung analytischer Methoden, einschließlich Nachweis- und Quantifizierungsfähigkeiten (IUPAC-Empfehlungen 1995). *Rein. Appl. Chem.* 67 (10), 1699–1723. doi: 10.1351/pac199567101699

Knap, A., Michaels, A., Close, A., Ducklow, H. und Dickson, A. (1996). „Protokolle für die Kernmessungen der Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS)“, in JGOFS, Nachdruck der IOC-Handbücher und Leitfäden Nr. 29 (UNESCO) (Paris, Frankreich).

Letscher, RT, Hansell, DA, Carlson, CA, Lumpkin, R. und Knapp, A. N. (2013). Gelöster organischer Stickstoff im globalen Oberflächenozean: Verteilung und Verbleib. *Globale Biogeochemie. Fahrräder.* 27, 141–153. doi: 10.1029/2012GB004449

Liu, S., Longnecker, K., Kujawinski, EB, Vergin, K., Bolaños, LM, Giovanonni, SJ, et al. (2022). Zusammenhänge zwischen dem Export gelöster organischer Stoffe, gelösten Metaboliten und der damit verbundenen Reaktion der mikrobiellen Gemeinschaftsstruktur in der nordwestlichen Sargassosee auf saisonaler Ebene. *Vorderseite. Mikrobiol.* 13, 833252. doi: 10.3389/fmicb.2022.833252

MacKenzie, FT (1981). „Globaler Kohlenstoffkreislauf: Einige kleinere Senken für CO₂“ im Fluss von organischem Kohlenstoff durch Flüsse zum Ozean. Hrsg. GE Likens, FT MacKenzie, J.

E. Richey, JR Sedell und KK Turekian (Washington, DC: US-Energieministerium), 360–384.

Mopper, K. und Qian, J. (2006). „Wasseranalyse: Bestimmung des organischen Kohlenstoffs“, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, online © 2006 (John Wiley & Sons, Ltd) (Hoboken, NJ).

Novak, MG, Cetinić, I., Chaves, JE und Mannino, A. (2018). Die Adsorption von gelöstem organischem Kohlenstoff auf Glasfaserfiltern und ihre Auswirkung auf die Messung von partikulärem organischem Kohlenstoff: Eine Labor- und Modellierungsübung. *Limnol. Ozeanogr.: Methoden* 16, 356–366. doi: 10.1002/lom3.10248

Peltzer, ET und Brewer, PG (1993). Einige praktische Aspekte der DOC-Messung – Probenahmeartefakte und analytische Probleme mit Meeresproben. *Beschädigen. Chem.* 41 (1-3), 243–252. doi: 10.1016/0304-4203(93)90126-9

Ridgwell, A. und Arndt, S. (2014). „Warum gelöste organische Stoffe wichtig sind: DOC in alten Ozeanen und vergangener Klimawandel“, in *Biogeochemistry of marine gelöster organischer Materie*, 1. Auflage. Hrsg. DA Hansell und CA Carlson (San Diego, CA: Academic Press), 1–19.

Schlitzer, R. (2021) Ozeandatenansicht. Verfügbar unter: <https://odv.awi.de>.

Sharp, JH (1993). Die Kontroverse um gelösten organischen Kohlenstoff: ein Update. *Ozeanographie* 6, 45–50. doi: 10.5670/oceanog.1993.13

Sharp, JH, Benner, R., Bennett, L., Carlson, CA, Fitzwater, SE, Peltzer, E. T., et al. (1995). Analysen von gelöstem organischem Kohlenstoff im Meerwasser: der JGOFS EqPac-Methodenvergleich. *Mar. Chem.* 48, 91–108. doi: 10.1016/0304-4203(94)00040-K Sharp, JH, Carlson,

CA, Peltzer, ET, Castle-Ward, DM, Savidge, KB und Rinker, KR (2002a). Endgültige Interkalibrierung der breiten Community für gelösten organischen Kohlenstoff und vorläufige Verwendung von DOC-Referenzmaterialien. *Mar. Chem.* 77 (4), 239–253. doi: 10.1016/S0304-4203(02)00002-6

Sharp, JH, Rinker, KR, Savidge, KB, Abell, J., Benaim, JY, Bronk, D., et al. (2002b). Ein vorläufiger Methodenvergleich zur Messung von gelöstem organischem Stickstoff im Meerwasser. *Mar. Chem.* 78 (4), 171–184. doi: 10.1016/S0304-4203(02)00020-8

Tappin, AD und Nimmo, M. (2019). „Wasseranalyse | Meerwasser: gelöstes P. Worsfold, .. organischer Kohlenstoff.“ in *Encyclopedia of Analytical Science*, 3. Auflage. Hrsg. .. C. Poole, .. A. Townshend und .. M. Miró, 345–352. (Cambridge, MA: Elsevier)

Turnewitsch, R., Springer, BM, Kiriakoulakis, K., Vilas, JC, Aristegui, J., Wolff, G., et al. (2007). Bestimmung von partikulärem organischem Kohlenstoff (POC) in Meerwasser: Die relative methodische Bedeutung künstlicher Gewinne und Verluste in zwei auf Glasfaserfiltern basierenden Techniken. *Mar. Chem.* 105, 208–228. doi: 10.1016/j.marchem.2007.01.017 Walsh, TW (1989). Gesamter gelöster Stickstoff im

Meerwasser: eine neue Hochtemperatur-Verbrennungsmethode und ein Vergleich mit der Photooxidation. *Beschädigen. Chem.* 26, 295–311. doi: 10.1016/0304-4203(89)90036-4

Williams, PM und Druffel, ERM (1987). Radiokohlenstoff in gelöster organischer Substanz im zentralen Nordpazifik. *Natur* 330, 246–248. doi: 10.1038/330246a0

Williams, PM und Druffel, ERM (1988). Gelöste organische Substanz im Ozean: Kommentare zu einer Kontroverse. *Ozeanographie* 1 (1), 14–17. doi: 10.5670/oceanog.1988.33