

Für ein umfassendes Verständnis der Metalltransport- und Metallverteilungsprozesse im Rahmen des Phytosiderophor (PS)-vermittelten Aufnahmesystems in Pflanzen ist die Entwicklung analytischer Methoden zur sicheren Identifizierung und empfindlichen Detektion von niedermolekularen Metallspezies und der entsprechenden freien Liganden unumgänglich.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden deshalb neue methodische Ansätze entwickelt, einerseits auf Basis der Kapillarelektrophorese (CE), andererseits auf Basis der zwitterionischen hydrophilen Wechselwirkungs-Chromatographie mit Detektion durch Elektrospray- Ionisations Massenspektrometrie (ZIC-HILIC/ESI-MS).

Die neu entwickelte CE-Methode (mit UV- und konduktometrischer Detektion) erlaubt erstmals die Basislinientrennung mehrerer PS und entsprechender Metallkomplexe. Zusätzlich ist die Trennung mehrerer Fe(III)-PS-Spezies ohne Stabilitätsprobleme möglich. Die Anwendbarkeit der CE-Methode wurde für Weizen und Arabidopsis-Pflanzenproben gezeigt. Dabei konnten Änderungen von Metallspezies in semi-quantitativer Weise bis in den mikromolaren Konzentrationsbereich verfolgt werden. Zur Steigerung der Detektionsempfindlichkeit wurde ein neuer, in der Trennkapillare integrierter Photoreaktor mit verstellbarem Detektionsfenster konzipiert und konstruiert. Damit konnte die Empfindlichkeit für Eisenspezies in der Kapillar-Fließinjektionsanalyse (cFIA) bis zu einem Faktor von 6 für die UV-Detektion, und bis zu einem Faktor von 4 für die Leitfähigkeitsdetektion gesteigert werden.

Eine noch nachweisstärkere Detektion mit der zusätzlichen Möglichkeit einer eindeutigen Identifizierung der getrennten Substanzen wurde durch die ZIC-HILIC/ESI-MS Methode erreicht. Die meisten Liganden und Metallkomplexe weisen hierbei eine Basislinientrennung auf, aber auch bei Signalüberlappungen ist die Identifizierung durch MS problemlos möglich. Auch dies wurde an Weizen- und Arabidopsisproben gezeigt.

Schließlich wurde durch Kopplung der Trennung mit einem Fourier-Transform Ionen-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometer (ESI-FTICR-MS) die Möglichkeit des „Metabolic Profiling“ in Pflanzen demonstriert. Es konnten Metaboliten bis in den unteren mikromolaren Konzentrationsbereich mit einer Reproduzierbarkeit besser als 5% bestimmt werden (bezogen auf Peakintensitäten). Die Anwendbarkeit auf reale Problemstellungen wurde an einem kompletten Probensatz von Tabakpflanzen gezeigt.