

Hendrik Emons

Umweltanalytik und Umweltbeobachtung – Quo vadis?

Abstract

At present environmental observation as well as environmental analysis are facing considerable strategic and methodical changes. A main reason consists in the increasing number of anthropogenic pollutants which cannot be controlled by local or large-scale monitoring programs. Therefore, another approach of environmental research and documentation, so-called Environmental Specimen Banking (ESB), is of increasing importance. Chances and challenges of such a tool are presented based on experiences of the German ESB program. Moreover, aspects of developing total analytical processes for the chemical characterization of complex environmental samples, mainly bioindicators, are discussed. Finally, future trends of environmental observation and analysis are summarized.

Obwohl eigentlich die Untersuchung der Umwelt durch den Menschen so alt ist wie die Menschheitsgeschichte selbst und sich auch Naturwissenschaftler seit Hunderten von Jahren mit Einzelaspekten des heute als Umweltforschung bezeichneten Gebietes beschäftigen, gelangte die Notwendigkeit einer gezielten und disziplinar breit angelegten Umweltforschung erst in den 70er und insbesondere in den 80er Jahren unseres Jahrhunderts ins öffentliche Bewußtsein. Dabei stand und steht neben der Erarbeitung der wissenschaftlichen und technischen Grundlagen von Umweltzustandsdiagnosen die Umweltsanierung und zunehmend der vorbeugende Umweltschutz im Mittelpunkt. Im folgenden möchte ich insbesondere aus der Sicht des interdisziplinär orientierten Chemikers auf einige moderne Aspekte der Umweltbeobachtung und der damit eng verbundenen chemisch-analytischen Problemstellungen eingehen. Dies stellt auch besonders in letzter Zeit wieder einen Gegenstand intensiver konzeptio-

neller Diskussionen und kritischer Auseinandersetzungen, auch im internationalen Maßstab, dar.

Problemstellung

Gegenwärtig sind etwa 16 Millionen chemische Verbindungen bekannt und davon werden durch menschliche Aktivitäten ca. 100.000 verschiedene Stoffe in die Atmosphäre, Hydrosphäre, Pedosphäre oder Biosphäre transferiert. Angesichts dieser stofflichen Breite, die sich ja noch durch entsprechende Folgereaktionen erheblich erweitert, ist von vornherein klar, daß sich die von Galileo Galilei Anfang des 17. Jahrhunderts aufgestellte Forderung „Messe alles, und das nicht Meßbare mache meßbar“ von der Umweltbeobachtung („monitoring“) weder gegenwärtig noch in absehbarer Zukunft realisieren läßt. Eine Auswahl von in der Umwelt zu erfassenden und zu überwachenden Stoffen sollte neben dem Entwicklungsstand der Umweltanalytik zunehmend auf Kenntnissen zur ökologischen Relevanz der Verbindungen beruhen. Diese erscheinen jedoch trotz aller bisherigen Anstrengungen noch recht rudimentär.

Deshalb gewinnt für die moderne Umweltbeobachtung neben der Weiterentwicklung von Monitoringkonzepten und -methoden eine zweite Strategie an Bedeutung, die sogenannten Umweltprobenbanken (UPB). Diese wurden und werden in verschiedenen Ländern aufgebaut nachdem man erkannte, daß sich der Zustand unserer Umwelt besonders durch die steigende Zahl von anthropogenen Stoffen und ihren Folgeprodukten nicht allein durch noch so aufwendige Monitoringaktivitäten beschreiben und dokumentieren läßt [1]. Trotz aller Besonderheiten in den verschiedenen nationalen Programmen (z. B. in Schweden, Finnland, USA, Canada, Deutschland) besteht die gemeinsame Umweltprobenbank-Strategie in der systematischen stofflichen Umweltzustandsdokumentation mit Hilfe definiert genommener und gelagerter Umweltproben, deren chemische Originalzusammensetzung weitgehend erhalten bleiben soll. Diese „Banking“-Aktivitäten ermöglichen eine retrospektive Analytik in Bezug auf Stoffe, die zum Zeitpunkt der Probenahme noch nicht bekannt waren bzw. ökologisch nicht für bedeutsam gehalten wurden oder die nicht mit hinreichender Genauigkeit analysiert werden konnten. Bei allen UPB-Pro-

grammen wird das Banking immer von Arbeiten zur aktuellen Umweltbeobachtung, d. h. von einem Monitoring begleitet, um Aussagen über Konzentrationstendenzen einiger Kontaminanten in ausgewählten Kompartimenten zu erhalten. Deshalb soll der Begriff „Umweltprobenbank“ nachfolgend synonym sowohl für den Gesamtprozeß der Proben-gewinnung und -behandlung als auch für das Probenarchiv selbst verwendet werden.

Umweltprobenbank

In Deutschland wurde nach mehreren Vorstudien 1985 dauerhaft eine „Umweltprobenbank des Bundes“ eingerichtet, die im Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit angesiedelt ist und im Auftrag des Umweltbundesamtes in Form einer Bank für Human-Organproben an der Universität Münster sowie einer Bank für Umweltproben am Forschungszentrum Jülich [2] realisiert wird. Im Rahmen dieser Umweltprobenbank des Bundes werden repräsentative Umwelt- und Humanproben systematisch gesammelt, partiell aufbereitet und charakterisiert sowie einer Langzeitlagerung unter Bedingungen zugeführt, die chemische Zustandsänderungen mindestens für mehrere Jahrzehnte weitgehend ausschließen. An der Bank für Umweltproben arbeiten von Beginn an noch eine Reihe anderer Institutionen wie das Institut für Biogeographie der Universität des Saarlandes, das Institut für Ökologische Chemie der GSF Neuherberg und das Biochemische Institut für Umweltcarcinogene Großhansdorf, mit.

Als Probenahmegebiete für die Umweltprobenbank wurden die in Abb. 1 dargestellten marinen, limnischen und terrestrischen Ökosysteme Deutschlands ausgewählt. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um nicht besonders kontaminationsexponierte Gebiete bzw. Gebietsausschnitte, so daß die dort genommenen Proben für diesen mitteleuropäischen Raum typische großräumigere Umweltzustände bzw. -belastungen und nicht lokale Emissionen aus definierten Punktquellen widerspiegeln.

Die Auswahl von Probenarten für die Umweltbeobachtung hängt selbstverständlich in starkem Maße von der Fragestellung ab. Obwohl immer noch häufig unter der Bezeichnung „Umweltproben“ nur Luft-, Wasser-, Boden- oder Sedimentproben verstanden werden, erkannte man in den letzten Jahren auch in der Umweltforschung zunehmend die Bedeutung der Bioindikation bzw. des Biomonitorings. Dies resultiert aus dem zunehmenden Interesse an Informationen und Erkenntnissen über den Transfer von Umweltkontaminanten aus den Umgebungsmedien Luft, Wasser und Boden in die Biosphäre. Sowohl die Mechanismen als auch die für quantitative Abschätzungen benötigten Beziehungen für den Stoffübergang durch Zellwände oder Biomembranen von Pflanzen bzw. Tieren sowie die Transfer- und Transformationspfade innerhalb biologischer Nahrungsketten bis hin zum Menschen sind noch weitgehend unbekannt. Deshalb bietet der Bioindikatoransatz eine attraktive und pragmatische Möglichkeit, Informationen über den Grad der Aufnahme von Umweltkontaminanten durch biologische Indikatororganismen zu erhalten. Er gestattet die Verfolgung von zeitlichen und räumlichen Unterschieden „bioverfügbarer“ Stoffanteile, die zeitliche bzw. bei Tieren auch räumliche Integration von Stoffaufnahmen bei entsprechendem Probenahmedesign und dessen Standardisierung sowie bei einer „trophie-orientierten“ Auswahl mehrstufiger Probenartensets Untersuchungen über Aufnahme, Verteilung, Transport und Verbleib von Kontaminaten in biologischen Hierarchien.

Deshalb wurden für die Bank für Umweltproben die in Tab. 1 zusammengestellten Probenarten ausgewählt. Davon werden im allgemeinen einmal im Jahr zu weitgehend naturbedingt definierten Zeitpunkten von bestimmten Probenahmeflächen nach Individuenanzahl repräsentative und in der Gesamtmasse ausreichende (i. a. 2,5 kg) Materialmengen gesammelt.

Tab. 1: Probenarten der Umweltprobenbank

marine Ökosysteme	limnische Ökosysteme	terrestrische Ökosysteme
Blasentang <i>Fucus vesiculosus</i>	Dreikantmuschel <i>Dreissena polymorpha</i> (Weichkörper)	Fichte/Kiefer <i>Picea abies</i> / <i>Pinus sylvestris</i> (einjährige Triebe)
Miesmuschel <i>Mytilus edulis</i> (Weichkörper)	Brassen <i>Abramis brama</i> (Muskulatur, Leber)	Pappel/Buche <i>Populus nigra 'Italica'</i> / <i>Fagus sylvatica</i> (Blätter)
Aalmutter <i>Zoarces viviparus</i> (Muskulatur, Leber)	Sediment	Regenwurm <i>Lumbricus terrestris</i> (entkotet)
Silbermöwe <i>Larus argentatus</i> (Ei)		Stadttaube <i>Columba livia f. domestica</i> (Ei)
		Boden

Analytischer Prozeß

Die Proben sollen eine Zustandsbeschreibung des jeweiligen Ökosystems hinsichtlich Auftreten, Verteilung und Verbleib potentieller Umweltschadstoffe ermöglichen. Diese Problemstellung bestimmt unter Berücksichtigung des langjährigen Charakters eines Umweltprobenbank-Programms natürlich nicht nur die Strategien und Konzepte der Probenahmen, sondern die des gesamten analytischen Prozesses (Abb. 2).

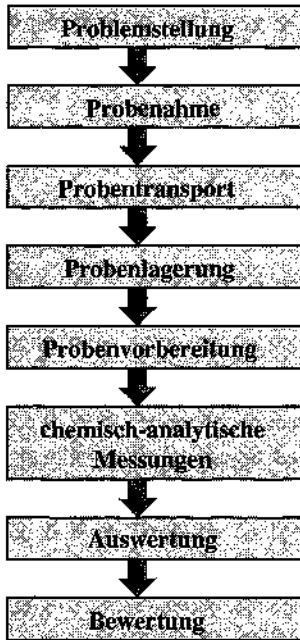


Abb. 2: Teilschritte analytischer Prozesse

Dieser Gesamtprozeß beinhaltet zwei UPB-Besonderheiten:

1. Es wird eine ununterbrochene Kryo-kette von der Probenahme vor Ort (durch sofortiges Tieffrieren der Proben in der Gasphase über flüssigem Stickstoff) über alle nachfolgenden Transport-, Aufarbeitungs- und Lagerungsprozeduren bis zur Langzeitlagerung realisiert. Dies dient der Konservierung des Originalzustandes von frischen Proben bei Temperaturen $< -150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. Nur ein geringer Teil des o. g. Probenmaterials wird für erste chemische Analysen genutzt, so daß im UPB-Lager eine größere Anzahl an Teilproben der

jeweiligen Umweltmatrix als Frischpulver verbleibt und für spätere Untersuchungen zur Verfügung steht.

Insgesamt sind die einzelnen Arbeitsschritte in Standardarbeitsanweisungen festgehalten und inklusive der im Prozeßverlauf gewonnenen Daten systematisch in Datenbanken dokumentiert.

Bei der Probenaufarbeitung wird das tiefkalte Material zerkleinert, in einer Spezialmühle zu einem Pulver vermahlen, homogenisiert und aliquotiert [3]. Die so gewonnenen Homogenat-Teilproben der Umweltmatrices (Tab. 1) von den ausgewählten Probenahme-flächen in typischen Ökosystemen Deutschlands beinhalten in chemischer, d. h. stofflicher Form, die Umweltzustandsinformation des jeweiligen Zeitraumes. Die Überführung dieser Information in eine aus- und bewertbare Form erfordert natürlich deren Decodierung, d. h. chemische Analysen der Umweltproben. Da nicht alle in den UPB-Matrices enthaltenen Stoffe bestimmt werden können, muß unter wissenschaftlichen, umweltpolitischen und finanziellen Gesichtspunkten eine Analytauswahl getroffen werden. Eine gezielte Selektion der zu analysierenden Stoffe auf der Basis einer fun-

dierten Beurteilung ihre Umweltrelevanz ist auf dem gegenwärtigen Wissensstand kaum möglich. Selbst ihre human- bzw. ökotoxikologische Bedeutung eignet sich nur sehr bedingt als Auswahlkriterium, da einerseits erst relativ wenige abgesicherte Daten über diesbezügliche Wirkungsparameter vorliegen und andererseits bereits Theophrastus Bombastus von Hohenheim (Paracelsus) bekannt war, daß alle Stoffe negative physiologische Effekte ausüben können („*alle ding sind gift / und nichts ohn gift / Allein die dosis macht das ein ding kein gift ist*“). Für eine partielle Erstcharakterisierung der UPB-Proben wurden nur einige Umweltkontaminanten aus den Gruppen „Schwermetalle“, „Chlorkohlenwasserstoffe“ (analysiert in Neuherberg) und „Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe“ (analysiert in Großhansdorf) ausgewählt. Außerdem werden noch Organometallverbindungen, wie z. B. Methylquecksilber, und einige sogenannte „essentielle Elemente“, wie Calcium, Magnesium, Phosphor und Schwefel, bestimmt.

Die chemische Analyse von Umweltprobenbank-Materialien erfolgt unter zwei Zielstellungen: Einerseits muß dadurch die Probenqualität hinsichtlich Homogenität der Stoffverteilung in den Teilproben des jeweiligen Homogenats sowie hinsichtlich der Langzeitstabilität ihrer chemischen Zusammensetzung abgesichert werden, andererseits tragen die gewonnenen Daten im Rahmen der ökologischen Umweltbeobachtung zur Informationsgewinnung über räumliche und zeitliche Veränderungen der Umweltsituation, d. h. zum Umweltmonitoring, bei. Anhand der untersuchten Stoffe aus o. g. Gruppen, die sich durch eine abgestufte Polarität, Flüchtigkeit und Persistenz auszeichnen, konnten bisher keine chemische Veränderungen der über Flüssigstickstoff langzeitgelagerten UPB-Proben festgestellt werden.

Für die Auswahl chemisch-analytischer Verfahren zur partiellen Charakterisierung von Umweltprobenbankmaterialien ist zu berücksichtigen, daß sich die zu bestimmenden Analyte in ihren Konzentrationsbereichen um mehrere Größenordnungen unterscheiden können. Dies demonstriert z. B. ein in Kieferntrieben gefundenes partielles Elementmuster (Abb. 3).

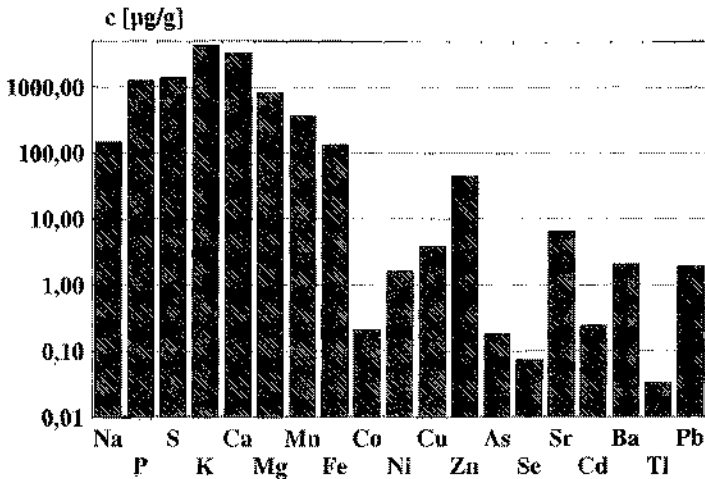


Abb. 3: Mittlere Elementgehalte in Kieferntrieben (bezogen auf Trockenmasse)

Die heute unter dem Begriff „chemische Analyse“ im engeren Sinne verstandenen Teilschritte „analytische Probenvorbereitung“ (Extraktion, Aufschluß o. ä.) und „instrumentelle Messung“ müssen für derart komplexe Matrices wie die UPB-Proben in Abhängigkeit von den Fragestellungen sowie der vor- und nachgelagerten Teilschritte des Gesamtprozesses (Abb. 2) betrachtet werden. Für die Elementanalytik wurden die entsprechenden analytischen Verfahren problemorientiert unter dem Gesichtspunkt des Umweltprobenbank-Programms ausgewählt, modifiziert bzw. neu entwickelt [4]. Dies ist selbstverständlich ein niemals abgeschlossener Entwicklungsprozeß, der in Abhängigkeit von sich ändernden Fragestellungen, neuen ökologischen Erkenntnissen und der sich zeitlich ändernden Zusammensetzung der Umweltproben fortgeführt werden muß. Die gegenwärtig eingesetzten Bestimmungsmethoden basieren auf vier physikalisch-chemischen Grundprinzipien, abgeleitet von optischen, elektrochemischen, nuklearen und massenspektrometrischen Eigenschaften der zu untersuchenden Elemente, und sind in Abb. 4 zusammengefaßt.

optische Spektrometrie	Massen- spektrometrie	Elektro- analytik	Aktivierungs- analytik
<ul style="list-style-type: none"> • elektrothermale Atomabsorptionsspektrometrie • Kaldampf-Atomabsorptionsspektrometrie • Hydrid-Atomabsorptionsspektrometrie • Atomemissions-Spektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma 	<ul style="list-style-type: none"> • Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma • Thermionen-Massenspektrometrie mit Isotopenverdünnung 	<ul style="list-style-type: none"> • Stripping-Voltammetrie • Potentiometrische Stripping-Analyse 	<ul style="list-style-type: none"> • Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse

Abb. 4: In der UPB eingesetzte Bestimmungsmethoden zur Elementspurenanalyse

Die Entscheidung über jeweils einzusetzende Bestimmungsmethoden für einen bestimmten Analyten in einer vorgegebenen Matrix hängt sowohl von analytischen Güteparametern des analytischen Gesamtverfahrens, wie Bestimmungsgrenze, Empfindlichkeit, Selektivität, Richtigkeit und Präzision, aber auch von ökonomischen Parametern, wie den entsprechenden Analysenkosten sowie dem erreichbaren Probendurchsatz, ab.

Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die Analysendaten hohen Qualitätsansprüchen genügen müssen. Umweltzustandsinformationen, die zur Versachlichung der Umweltdiskussion beitragen sollen, können nur unter Einbeziehung adäquater Qualitätssicherungsmaßnahmen erarbeitet werden. Bei der in den letzten Jahren stetig steigenden Flut an Daten über unsere Umwelt fand dies jedoch oft nicht genügend Beachtung, so daß es auch deshalb zu wissenschaftlich nicht fundierten Auseinandersetzungen und Schlußfolgerungen in der Umweltdiskussion kam und kommt. Die Umweltprobenbankarbeit erfolgt nach problemorientiert entwickelten Standardarbeitsanweisungen, die durch den darin festgelegten Dokumentationsumfang und die langjährig überprüften Verfahren ein hohes Maß an Langzeitkontinuität und Nachvollziehbarkeit für den Gesamtprozeß

gewährleisten sollen. In den analytischen Laboratorien wird ein breites Spektrum an laborinternen und -externen Qualitätssicherungsmaßnahmen durchgeführt. Dazu gehören regelmäßige Blindwertstudien, die Analyse von Kontroll- und Referenzmaterialien mit möglichst UPB-matrixähnlichen Zusammensetzungen sowie die Teilnahme an Ringversuchen und Zertifizierungskampagnen von Organisationen wie dem National Institute of Standards and Technology, dem Europäischen Standards, Measurement & Testing Program oder der International Atomic Energy Agency [5]. Als entscheidende Strategie zur Richtigkeitskontrolle der UPB-Analysendaten wurden systematisch intermethodische Vergleiche auf der Basis der in Abb. 4 dargestellten Bestimmungsmethoden entwickelt. So läßt sich z. B. die Spurenbestimmung von Blei in den biologischen Materialien nicht nur mit der elektrothermalen Atomabsorptionsspektrometrie im Graphitrohr, sondern auch mit der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS), der Thermionen-Massenspektrometrie mit Isotopenverdünnung, der Stripping-Voltammetrie und der potentiometrischen Stripping-Analyse durchführen, so daß systematische Fehler in den Analysendaten erkannt und korrigiert werden können.

Um den Einfluß der durch Naßdeposition in die Umwelt eingetragenen Schadstoffe abschätzen zu können, wurden auch jahrelang wöchentlich gesammelte Niederschlagsproben auf eine Reihe von Bestandteilen untersucht. Dabei erfolgten in den letzten Jahren [6] in Ergänzung zur elektrochemischen Bestimmung von Leitfähigkeit, pH-Wert sowie Cd^{2+} - und Pb^{2+} -Konzentrationen auch Analysen von Haupt- und Nebenbestandteilen der Niederschläge mittels Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion (für Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) sowie mittels ICP-MS (für Cd, Co, Cu, Mn, Pb, Ni, Tl, Zn). Die zu analysierenden Konzentrationsbereiche lagen dabei von 10–100 $\mu\text{mol/l}$ (z. B. für Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+) bis zu 10–100 pmol/l (z. B. für Tl).

Tendenzen

Bemerkenswert erscheint der mittlere pH-Wert des zu verschiedenen Jahreszeiten gesammelten Niederschlags aus verschiedenen Ökosystemen Deutschlands, der ca. 4,3 beträgt. Eine Zeitreihe für die Änderung der

Naßdeposition von Blei zeigt Abb. 5. Die Niederschlagssammelstelle liegt in der Nähe einer Bleiverarbeitung. Die Pb-Depositionsabnahmen zwischen 1981 und 1985 lassen sich durch eine verbesserte Filtertechnologie bei dieser Emissionsquelle erklären. Zwischen Mitte der 80er und Mitte der 90er Jahre kam es zu einer weiteren Verringerung, die sich wohl insbesondere auf die flächendeckende Einführung unverbleiten Kraftstoffs für den Straßenverkehr zurückführen läßt.

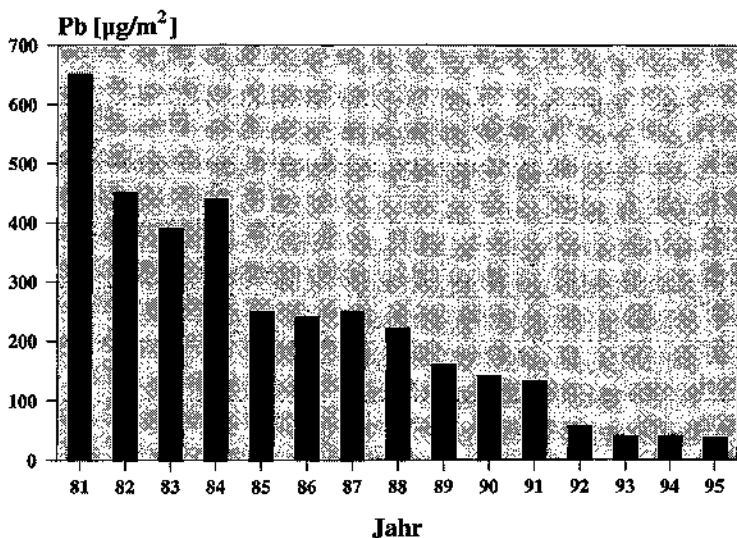


Abb. 5: Zeitreihe der gemittelten täglichen Naßdeposition von Blei an einer Meßstelle in Stolberg/Rhld.

Diese Veränderung der Depositionsmengen von Blei kann jedoch nicht nur im Niederschlag, sondern auch in einem für luftgetragene Schadstoffe geeigneten Bioindikator, wie den Fichtentrieben, nachgewiesen werden. So verringerte sich z. B. in Fichtentrieben aus einem Waldgebiet des Saarländischen Verdichtungsraumes im Zeitraum von 1985–1995 der Bleigehalt um ca. 60%. Auch für einige andere luftgetragene Schadstoffe deuten sich anhand der Langzeituntersuchungen Verbesserungen der Umweltsituation an. Dies belegen u. a. Abnahmen von Benzo[a]pyren in Konzentrationszeitreihen für Fichtentriebe aus dem Saarländischen Verdichtungsraum zwischen 1985 und 1995

sowie für Kieferntriebe aus der Dübener Heide zwischen 1991 und 1995 [7].

Die systematischen Untersuchungen zeigen selbstverständlich auch eventuelle gegenläufige Tendenzen auf. So verringerte sich zwar in Sediment- bzw. Brassenproben aus der Elbe der Gehalt an verschiedenen Schwermetallen zwischen 1991–1995, die Thallium-Konzentration in Brassenmuskulaturen von einer Probenahmestelle im Raum Dresden nahm jedoch im gleichen Zeitraum zu. Letztgenanntes konnte erst nach Entwicklung eines nachweisstarken und sehr präzisen Bestimmungsverfahrens für dieses Schwermetall in biologischen Matrices aufgedeckt werden [8]. Dies demonstriert auch beispielhaft die gegenseitige Befruchtung von Analytischer und Ökologischer Chemie.

Tiefgreifende Wandlungen vollziehen sich gegenwärtig in der Umweltanalytik von Metallen und Metalloiden. Die neue Qualität der Problemstellungen soll an zwei Beispielen aus Ergebnissen des Langzeitmonitorings im Rahmen der Umweltprobenbank illustriert werden.

Seit 1988 nimmt erfreulicherweise der Quecksilbergehalt in Silbermöweneiern von einer im Elbeästuar gelegenen Nordseeinsel signifikant ab. Demgegenüber deuten Langzeituntersuchungen von Blasentang, einer Braunalge, in einem Bereich der Deutschen Bucht (Nordsee) eine leichte Zunahme des Arsengehaltes in diesem Bioindikator an. Beide Befunde gestatten jedoch noch keine ökologisch bzw. toxikologisch relevante Trendaussage, denn sowohl Quecksilber als auch Arsen kommen in der Umwelt in verschiedenen Oxidationsstufen und Bindungsformen vor, die sich erheblich in ihren physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften unterscheiden. Deshalb befindet sich seit kurzem die umweltorientierte „Elementanalytik“ in einem konzeptionellen Umbruch und man orientiert sowohl bei der Methoden- und Verfahrensentwicklung als auch bei der Anwendung verstärkt auf die sogenannte „Speciation“ [9]. Dabei werden neben der Bestimmung „chemischer Summenparameter“ in Form der Elementgesamtgehalte quantitative Aussagen über Vorliegen und Verteilung definierter Verbindungsformen und Oxidationsstufen der Metalle und Metalloide getroffen. Dies beinhaltet beispielsweise für Quecksilber die Unterscheidung zwischen Hg^0 und Hg(II) sowie insbesondere die Bestimmung der Anteile metallorganischer Verbindungen, wie z. B. des Methylquecksilbers. Beim Arsen ist die Palette der bereits heute

bekannten ökologisch unterschiedlich relevanten Verbindungen noch wesentlich breiter, sie erstreckt sich von As(III) und As(V) über Monomethylarsonsäure und Tetramethylarsonium bis hin zu Arsenobetain, Arsenocholin und den Arsenozuckern. Da Stofftransport, -umwandlung, -verteilung und -verbleib, katalytische bzw. inhibitorische Wirkungen und Toxizität von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Metall- oder Metalloidspecies abhängen, setzen Umweltbewertungen Speciation-Informationen voraus.

Der gegenwärtig zu beobachtende Übergang von der Elementanalytik zur Speziesanalytik erfordert nicht nur Analysenverfahren mit niedrigeren Nachweisgrenzen, sondern insbesondere Verfahren zur Identifizierung und Quantifizierung instabilerer Komponenten in der zu charakterisierenden Originalprobe. Dazu werden z. Z. Kombinationen von sehr nachweisstarken Ultraspurentechniken, überwiegend Varianten der optischen Spektrometrie oder der Massenspektrometrie, mit Trennverfahren wie Gas- oder Flüssigkeitschromatographie entwickelt. Die Trennoperationen basieren dabei auf den unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der Spezies des interessierenden Elements, während die instrumentellen Bestimmungsmethoden i. a. eine Elementselektivität aufweisen. Alle Arbeitsschritte von der Probenahme bis zur Speziestrennung stellen erhebliche Anforderungen an die analytische Qualitätskontrolle unter dem Aspekt des Erhalts der Speziesinformation während den verschiedenen Teilschritten. So bleibt festzustellen, daß die Analyse von Metallspezies in Umweltproben völlig neue Herausforderungen an Konzept und Design des analytischen Gesamtprozesses von der Probenahme über die Probenaufarbeitung bis hin zur Trennung und Quantifizierung der interessierenden Analyte stellt. Dies reicht von der weiteren Aufklärung der physikalisch-chemischen Prozesse in Trennsäulen oder -kapillaren auf molekularer Ebene über Aspekte der Validierung von analytischen Verfahren, die Entwicklung und kommerzielle Bereitstellung geeigneter Standards, die Kombination von struktur- und konzentrationsanalytischen Methoden für den Ultraspurenbereich der interessierenden Analyte in Gegenwart realer Matrices bis hin zu Anforderungen an die Entwicklung und Optimierung von Analysengeräten, die geeignete Kopplungen von Probenvorbereitung, Trennung und Bestimmung enthalten müssen.

So konnte beispielsweise nach entsprechenden methodischen Entwick-

lungen [10] durch systematische Langzeituntersuchungen im Rahmen der Umweltprobenbank-Forschungen gezeigt werden, daß es zu einer signifikanten Erhöhung des relativen Anteils von Methylquecksilber in marinen Nahrungsketten kommt. Während im Seewasser außerordentlich wenig Quecksilber in Form von Methylquecksilber vorliegt, erhöht sich dieser Anteil in der Reihenfolge Wasser – Alge – Muschel bis hin zu Fischmuskulatur und Möwenei. In den beiden letztgenannten Probenarten kommen im allgemeinen 90–100 % des Quecksilbers als Methylquecksilber vor. Speciation-Untersuchungen zum Arsen zeigten, daß dieses Metalloid in Fischmuskulatur nicht nur als Arsenobetain, sondern auch in Form mehrerer anderer Spezies auftritt [11]. Nach der Entwicklung von leistungsfähigen Analysenverfahren zur Bestimmung von Zinnspezies in den o. g. Umweltmatrices [12] konnte auch gezeigt werden, daß die Verteilungsmuster der unterschiedlichen Methyl- und Butylzinnspezies auf den aquatischen Trophieebenen stark variieren. So fand sich z. B. das Tributylzinn mit relativ hohen Anteilen im Blasenfang wieder [13].

Weitere Herausforderungen

Betrachtet man kritisch alle Teilschritte des analytischen Gesamtprozesses (Abb. 2), so hängt die Gewinnung belastbarer Informationen über aktuelle und frühere Umweltzustände auch erheblich von der problemangepaßten und wissenschaftlich fundierten Datenauswertung und -bewertung ab. Dies wurde insbesondere in den letzten Jahren während des systematischen Ausbaus eines Datenpools, der in hoher Qualität erarbeitete und umfangreich dokumentierte Werte der Umweltprobenbank-Aktivitäten enthält, deutlich. So stellt die Kenntnis der absoluten Menge bestimmter Stoffe in den zu charakterisierenden Umweltmatrices für die Auswertung nur einen Eingangsparameter dar und es ergibt sich die Frage nach einem der Problemstellung angemessenen Konzentrationsbezug. Für die Elementanalytik benutzte man jahrelang die Trockenmasse. Dies erscheint jedoch für den Vergleich von Biomatrices mit unterschiedlichen Wassergehalten bzw. bei Probenarten mit starken saisonalen Wachstumseinflüssen problematisch. Bei lipophilen Komponenten muß auch der variierende Fettgehalt der Probenmatrix berücksichtigt werden. Für die

Interpretation von Stoffgehalten in Bioindikatoren, die insbesondere zur Verfolgung luftgetragener Schadstoffe dienen, wäre auch eine Kenntnis der jeweils exponierten Oberfläche von Bedeutung. Schließlich müssen so ermittelte Konzentrationen, ob auf Trocken- oder Frischmasse, Volumen oder Oberfläche bezogen, mit Hintergrundwerten für die jeweiligen Ökosystemtypen und soweit wie möglich mit wissenschaftlich fundierten, d.h. wirkungsbezogenen Grenz- und Richtwerten verglichen werden. Versucht man das nicht nur für einige in den letzten Jahren besonders intensiv untersuchte Schadstoffe, wie z. B. die Dioxine [14], sondern für umfangreichere „chemische Stoffmuster“ von Proben verschiedener Trophieebenen aus unterschiedlichen marinen, limnischen und terrestrischen Ökosystemen, so stößt man schnell an die gegenwärtigen Wissensgrenzen über typische Stoffkonzentrationen in wenig bzw. stärker belasteten Umweltproben. Da im Rahmen der Umweltprobenbank neben den Daten der chemischen Analysen auch eine Reihe „nichtchemischer“ Informationen, wie z. B. geographische und biometrische Daten erfaßt werden, lassen sich in Erweiterung der deskriptiven Statistik zur analytischen Datenkontrolle und -beschreibung inklusive statistischer Prüfverfahren für Signifikanztests auch moderne mathematische Methoden der Mustererkennung anwenden. So kommen für die Auswertung von Konzentrationen einer Palette an Umweltkontaminanten in verschiedenen Probenarten, die zu definierten Zeiten von bestimmten Probenahmeflächen genommen wurden und zu denen sich u. a. biometrische Daten zuordnen lassen, zunehmend chemometrische Methoden [15], wie Cluster-, Diskriminanz- und Faktoranalysen, zum Einsatz [2]. Ein derartiger Pool an systematischen, über lange Zeiträume rückverfolgbaren und kritisch validierten Umweltdaten sollte sich zukünftig auch verstärkt für die Aufstellung, aber insbesondere auch für die Überprüfung von Modellen zur Beschreibung von Ökosystemzuständen und deren zeitlichen Änderungen eignen.

Ausblick

Obwohl sich die Umweltforschung noch in erheblichem Maße in einem Selbstfindungsprozeß und damit im Vergleich zu älteren, „etablierten“ Wissenschaftsdisziplinen noch am Anfang ihrer Entwicklung befindet,

sollen hier auf der Basis der Erfahrungen o. g. UPB-Programms sowie chemisch-analytischer Entwicklungen der letzten Jahre einige Prognosen zum Thema „Umweltbeobachtung und Umweltanalytik“ gewagt werden. Eine moderne und effiziente Umweltbeobachtung könnte nach dem in Abb. 6 dargestellten Prinzip konzipiert werden [16]. Dabei wäre der kontinuierlichen in-situ Überwachung von Luft und Gewässern mittels chemischer Sensoren sowie der regelmäßigen Erfassung geeigneter stofflicher und ökologischer Summenparameter von Pflanzenproben, evtl. auch von Tier- und Bodenproben, mittels Schnelltest vor Ort beim Eintritt von signifikanten Parameteränderungen

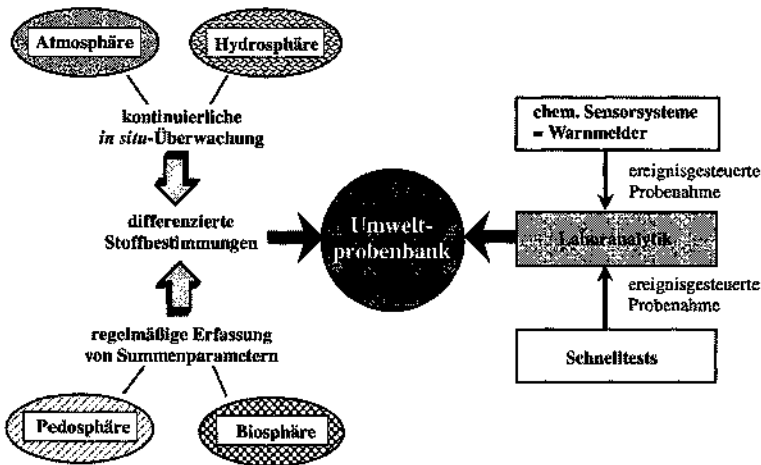


Abb. 6: Konzept einer ereignisgesteuerten Umweltbeobachtung

eine differenzierte Untersuchung ausgewählter Umweltindikatoren hinsichtlich eines entsprechend breit gefächerten Spektrums an Umweltkontaminanten mittels moderner Laboranalytik zur Seite gestellt. Umweltprobenbanken, d. h. die stoffliche Umweltzustandsdokumentation in festgelegtem zeitlichen Rhythmus, ergänzen diese partiellen Untersuchungen durch die Bereitstellung authentischen Umweltprobenmaterials für weitergehende Untersuchungen und retrospektive Analysen von Umweltzustandsindikatoren in Bezug auf bisher nicht erkannte Schadstoffe. Die Einrichtung eines entsprechenden überregionalen bzw. mög-

lichst internationalen Umweltbeobachtungssystemen erfordert aber noch Grundlagenstudien zu geeigneten Leitparametern für alle Ökosystemtypen, die Identifizierung repräsentativer bzw. besonders kritischer Probenahmestellen überschaubarer Anzahl, Fortschritte hinsichtlich Bandbreite und Leistungsparametern bei chemischen Sensorsystemen, Verbesserungen bei der Qualitätssicherung zur Validierung von Umweltbeobachtungsdaten und die Neu- bzw. Weiterentwicklung von Modellen über Stofftransport und -ausbreitung unter realistischen Umweltbedingungen auf lokaler, regionaler und globaler Ebene.

Forschungsarbeiten in Umweltprobenbank-Programmen können dabei insbesondere zur Langzeitverfolgung gebietstypischer Belastungsmuster durch die Charakterisierung der repräsentativen Umweltproben, zur Validierung und Identifizierung von Bioindikatoren für verschiedene ökologische Problemstellungen, zur Verfolgung von Anreicherungs-pfaden der Umweltkontaminanten in Nahrungsketten, zur Aufklärung von Struktur-Verteilungs-Beziehungen durch Speciation-Untersuchungen sowie zur Methoden- und Verfahrensentwicklung auf dem Gebiet der chemisch-analytischen Charakterisierung komplexer Matrices beitragen. Deshalb kommt der verstärkten Nutzung von Umweltprobenbanken als systematische Proben- und Datenbasis für die Umweltforschung eine wachsende Bedeutung zu.

Auch mit Umweltanalytik befaßte Wissenschaftler lassen sich durch die von Albert Einstein als „heilige Neugier“ bezeichnete Motivation stimulieren und folgen der Maxime des Chemikers Justus von Liebig (1803–1873) „*Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an interessant zu werden, wo sie aufhört*“. Deshalb sollen abschließend einige allgemeine Tendenzen auf diesem analytischen Spezialgebiet angesprochen werden: Moderne Umweltanalytik erfordert, ausgehend von soliden einzelwissenschaftlichen Grundlagen, eine verstärkte interdisziplinäre Denk- und Arbeitsweise. Dies reicht von der Konzipierung und Formulierung der Problemstellung über die Gestaltung von Probenahme und nachfolgenden Arbeitsschritten bis hin zur Gewinnung der analytischen Information und deren Bewertung. Als stimulierend für die Analytische Chemie erweist sich dabei gerade in letzter Zeit der Übergang von einer methodenorientierten zu einer problemorientierten Sicht- und Herangehensweise. Sicher läßt sich auch der Trend zur Bestimmung immer kleinerer Konzentra-

tionen bzw. Absolutgehalte in den Proben noch fortsetzen und wird weiterhin erhebliche Aufmerksamkeit finden. Aber hier setzt nicht nur der atomare Aufbau der Materie dem „down-sizing“ Grenzen, sondern auch die nichtlinearen Konzentrationsabhängigkeiten von Prozessen mit ökologischer Relevanz wirken in diesen Dimensionen limitierend. Eine große Herausforderung für die Weiterentwicklung der Grundlagen umweltanalytischer Verfahren stellt auch die Verknüpfung des zunehmend besseren Verständnisses von Eigenschaften und Reaktionen der Teilchen auf molekularer Ebene mit dem Verhalten von Stoffen in komplexen Vielstoffsystemen (bis hin zu Ökosystemen!) dar. Sowohl für die Konzipierung von Umweltbeobachtungsprogrammen als auch für die dazu notwendige Umweltanalytik inklusive Auswertung sollte außerdem der auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen zu berücksichtigenden Systemdynamik, der Einbeziehung natürlicher Variabilitäten von Stoffgehalten in Umweltproben aufgrund nichtanthropogener Einflüsse (wie Meteorologie, genetische Varianz) sowie der stärkeren Berücksichtigung von nichtlinearen Phänomenen in deskriptiven und prognostischen Umweltzustandsmodellen mehr Beachtung geschenkt werden. Trotz erheblicher Fortschritte in einzelnen Bereichen bleibt es in den nächsten Jahren auch auf diesem Gebiet spannend und es sind wohl zahlreiche wissenschaftliche Überraschungen zu erwarten.

Danksagung

Allen Mitarbeitern der Umweltprobenbank und den an den Projekten beteiligten Doktoranden und Gastwissenschaftlern sei an dieser Stelle gedankt. Die Umweltprobenbank des Bundes wird vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit über das Umweltbundesamt gefördert.

Literatur

- [1] M. Rossbach, J. D. Schlodt, P. Ostapczuk (Hrsg.): *Specimen Banking*, Springer, Berlin, 1992
- [2] H. Emons, J. D. Schlodt, M. J. Schwuger: *Chemosphere* 34 (1997) 1875
- [3] D. Koglin, F. Backhaus, J. D. Schlodt: *Chemosphere* 34 (1997) 2041
- [4] H. Emons: *Fresenius J. Anal. Chem.* 354 (1996) 507
- [5] H. Emons, P. Ostapczuk, M. Rossbach, J.D. Schlodt: *Fresenius J. Anal. Chem.* (im Druck)
- [6] A. H. J. Grömping, P. Ostapczuk, H. Emons: *Chemosphere* 34 (1997) 2227
- [7] J. Jacob, G. Grimmer, A. Hildebrandt: *Chemosphere* 34 (1997) 2099
- [8] E. Waidmann, H. Emons, H. W. Dürbeck: *Fresenius J. Anal. Chem.* 350 (1994) 293
- [9] A. M. Ure, C. M. Davidson (Hrsg.): *Chemical Speciation in the Environment*, Chapman & Hall, London, 1995
- [10] S. Padberg, M. Burow, M. Stoeppler: *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 686
- [11] H. Emons, K. Falk: in Vorbereitung
- [12] S. Shawky, H. Emons, H. W. Dürbeck: *Anal. Commun.* 33 (1996) 107
- [13] S. Shawky, H. Emons: *Chemosphere* (im Druck)
- [14] K.-H. Ballschmiter, R. Bacher: *Dioxine*, VCH, Weinheim, 1996
- [15] J. W. Einax, H. W. Zwanziger, S. Geiß: *Chemometrics in Environmental Analysis*, VCH, Weinheim, 1997
- [16] H. Emons, P. Ostapczuk: *Analyst* 121 (1996) 1917