

As- und Se-Konzentrationen in Baum- nadeln/ -blättern mittels Hydrid/ICP-MS

Schadstoffmessung im Rahmen der Umweltprobenbank des Bundes



Fraunhofer Institut
Molekularbiologie und
Angewandte Oekologie

Josef Schörmann, Stephan Reher und Heinz Rüdell

Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie, Auf dem Aberg 1, 57392 Schmallenberg

As und Se werden u. a. in der Glas- und Halbleiterindustrie eingesetzt. Sie werden anthropogen durch Verhüttungsprozesse und Kohleverbrennung sowie natürlich durch Vulkanismus und Gesteinserosion in die Atmosphäre emittiert. In Deutschland wurden 1995 ca. 33 t As und 25 t Se emittiert (Quelle UBA Internetportal). Da Arsen in der Nahrungskette angereichert werden kann, besitzt es eine große toxikologische Relevanz. Die organischen Arsenverbindungen MMA und DMA sind in vergleichbaren Konzentrationen deutlich weniger giftig als anorganisches As(III), welches wiederum giftiger als As(V) ist. Das Element Selen besitzt sowohl toxische als auch essentielle Eigenschaften. Vergiftungssymptome und Mangelerscheinungen liegen dicht beieinander, der Tagesbedarf eines Menschen liegt zwischen 60 und 120 µg Selen. Der LD₅₀ Wert beträgt bei Ratten 3 mg Selen/kg Körpergewicht (als Natriumselenat oder -selenit, intravenös).

Untersuchungsprogramm

In verschiedenen terrestrischen Ökosystemen sammelt und archiviert die Umweltprobenbank des Bundes in regelmäßigen Abständen unter anderem auch Nadeln und Blätter von Bäumen. Die Analyse dieser Proben auf Nähr- und Schadstoffgehalte ermöglicht Aussagen über die zeitliche Entwicklung der untersuchten Stoffe. So lassen sich Veränderungen der Umweltqualität beobachten. Ausführliche Informationen zum Programm, zur Probenahme und zu den Probenahmeflächen sind im Internet unter www.umweltprobenbank.de abrufbar.

Rotbuche (*Fagus sylvatica*)

Die Rotbuche nimmt in den meisten naturnahen und durch menschliche Aktivitäten beeinflussten Waldökosystemen Mitteleuropas eine **dominierende Stellung als Primärproduzent** ein. Im Unterschied zu der Nadelbaumart Fichte bevorzugt sie **tieferen Lagen**. **Beprobt werden die Blätter**. Die Probenahme erfolgt im Spätsommer vor Beginn der Blattverfärbung (August bis Mitte September).

Pyramidenpappel (*Populus nigra 'Italica'*)

Die Pyramidenpappel wurde als **typischer Laubbaum für ballungsraumnahe Ökosysteme**, die erhebliche ökologische Unterschiede hinsichtlich der Wuchsbedingungen gegenüber den naturnahen Ökosystemen aufweisen, ausgewählt. Insbesondere durch ihre **genetische Einheitlichkeit** und ihre **Immissionsresistenz** erfüllt sie die hohen Anforderungen, die an die Wiederholbarkeit von Probenahmen und an die räumliche Vergleichbarkeit der Ergebnisse gestellt werden. **Beprobt werden die Blätter**. Die Probenahme erfolgt vor Beginn der Blattverfärbung (August bis Mitte September).



Probenahme
Pappelblätter

Fichte (*Picea abies*)

Die Fichte gehört in Mitteleuropa zu den wichtigsten Primärproduzenten, ist als **bevorzugte Forstbaumart** weit verbreitet und von dementsprechender Häufigkeit. Aus ihrer **wirtschaftlichen und ökologischen Bedeutung** sowie aus dem hohen Kenntnisstand hinsichtlich ihrer Ökologie, ihrer Populationsgenetik, ihrer Empfindlichkeit und ihrem Akkumulationsverhalten gegenüber vielen Schadstoffen resultiert ihre Eignung als Probenart der Umweltprobenbank. **Beprobt werden die einjährigen Triebe**.

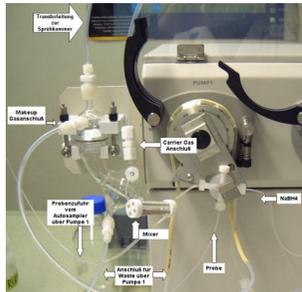
Kiefer (*Pinus sylvestris*)

Die Kiefer ist eine **Probenart mit analogem Informationsgehalt wie die Fichte** und somit deren Ersatz in den Gebieten, in denen die Kiefer gegenüber der Fichte dominiert (Probenahmegebiet Dübener Heide). **Beprobt werden die einjährigen Triebe**. Die Probenahme erfolgt im Frühjahr (Februar bis Ende Mai, vor Beginn des Austriebs).

Die Probenahme der Blätter und Triebe erfolgt durch das **Institut für Biogeographie an der Universität Trier**.

Instrumentierung

Agilent ICP-MS 7500i mit Hydrid-System	
RF-Leistung	700 W (Shield Torch)
Hilfsgas	1,0 L/min
Make-Up Gas	0,1 L/min
Detektierte Isotope	⁷⁵ As, ⁷⁸ Se
Reduktionslösung	0,5 % NaBH ₄ / 0,1 % NaOH



Hydrid-System

Probenvorbereitung

Die gefriergetrockneten Proben (ca. 200 mg) werden mittels Hochdruck Mikrowellenaufschluss (MLS ultraCLAVE II) mit Salpetersäure (5 mL) aufgeschlossen und auf 20 mL aufgefüllt. Für die **Selenmessungen** werden 4 mL Aufschlusslösung mit 4 mL HCl (30 %) versetzt und ca. 20 min bei 90 °C im Wasserbad erwärmt.

Für die **Arsenmessungen** werden 2,5 mL Aufschlusslösung mit 5 mL Vorreduktionslösung gemischt. Die Vorreduktionslösung besteht aus 1 Teil KJ-Ascorbinsäuregemisch und 1 Teil HCl konz. (30%) (täglich frisch angesetzt). Das KJ-Ascorbinsäuregemisch wird hergestellt, indem 5 g KJ und 5 g Ascorbinsäure in 100 ml H₂O UHQ gelöst werden. Die Chemikalien haben immer den höchst möglichen Reinheitsgrad. Der Probe werden nach einer Reaktionszeit von 2 h 2,5 mL H₂O UHQ zugegeben.

Die Quantifizierung erfolgt durch eine Kalibrationsreihe, die Kalibrationsstandards werden für jedes Element in der gleichen Weise vorbereitet.

Fichte

Ausgewählte Ergebnisse

Arsen

Selen

Probenahmegebiet:	Warndt							
Jahr	2000	2001	2002	2003	2000	2001	2002	2003
Konzentration µg/g	0,082	0,080	0,069	0,074	0,015	0,023	0,024	0,022

Probenahmegebiet:	Hochharz						
Jahr	2000	2001	2002	2000	2001	2002	
Konzentration µg/g	0,064	0,065	0,068	0,020	0,028	0,028	

Probenahmegebiet:	Bayerischer Wald						
Jahr	2000	2001	2002	2000	2001	2002	
Konzentration µg/g	0,052	0,044	0,041	0,025	0,024	0,026	

Anzahl Messwerte: 6; Bestimmungsgrenzen: Arsen 0,03 - Selen 0,001 µg/g

Kiefer

Arsen

Selen

Probenahmegebiet:	Dübener Heide				
Jahr	2000	2001	2002	2000	2001
Konzentration µg/g	0,050	0,049	0,045	0,015	0,013

Buche

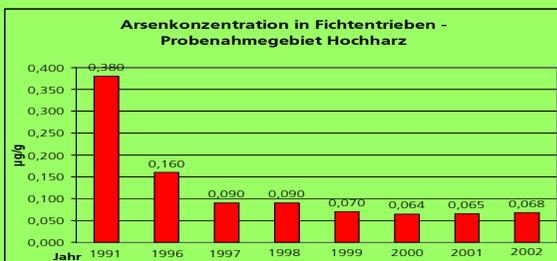
Arsen

Selen

Probenahmegebiet:	Bayerischer Wald				
Jahr	1999	2000	2001	1999	2000
Konzentration µg/g	0,019	0,016	0,018	0,032	0,011

Probenahmegebiet:	Hochharz				
Jahr	1999	2000	2001	1999	2000
Konzentration µg/g	0,028	0,031	0,023	0,031	0,037

Zeittrend von Arsen- und Selen-Konzentrationen in Fichtentrieben



In dem aufgeführten Beispiel für Fichtentriebe hat die As-Konzentration von 1991 bis 2001 abgenommen. Die Se-Konzentration im Untersuchungszeitraum stagniert auf niedrigem Niveau.

