



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Chemie

Institut 4: Angewandte Physikalische Chemie

**Beiträge zur Umweltforschung
und Umweltüberwachung**

**III. Optimierung und Einsatz
automatisierter Methoden bei
Bilanzierungsstudien mit toxischen
Elementen**

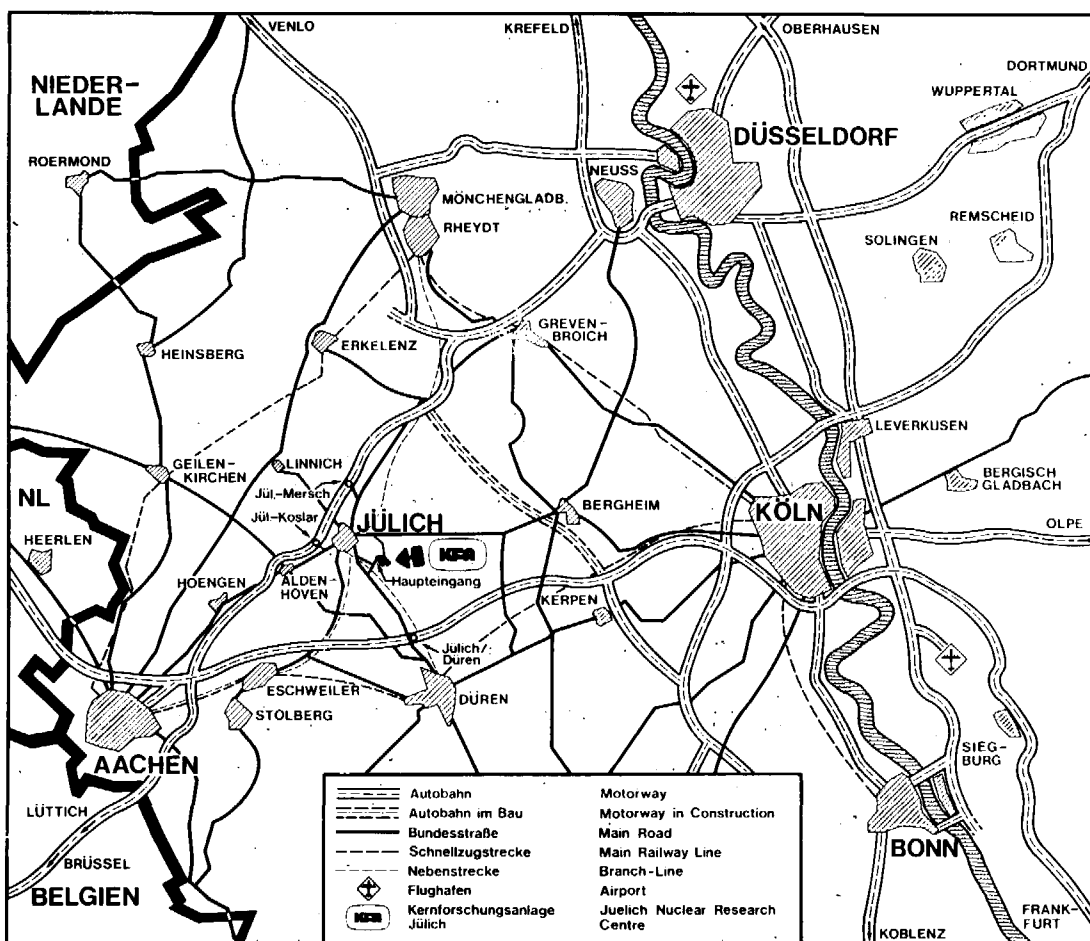
**BMFT-Programm Biozide und Umweltchemikalien
Förderungs-Kennzeichen UC/AUT 03**

Abschlußbericht

von

M. Stoeppler

**Jül - 1675
August 1980
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1675

Institut für Chemie, Institut 4: Angewandte Physikalische Chemie Jülich - 1675

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/611 · Telex: 833556 kfa d

Beiträge zur Umweltforschung und Umweltüberwachung

Contributions to Environmental Research and Surveillance

III. Optimierung und Einsatz automatisierter Methoden
bei Bilanzierungsstudien mit toxischen Elementen

BMFT-Programm Biozide und Umweltchemikalien
Förderungs-Kennzeichen UC/AUT o3

Abschlußbericht

Optimisation and Application of Automated Methods
in Balance Studies with Toxic Elements

BMFT-Program Biocides and Environmental Chemicals
Grant UC/AUT o3

Final Report

M. Stoeppler

Juni 1980

Abstract

The current optimisation of automated or mechanised methods for the elements Pb, Cd, Hg, As, Ni, Cu, Mn, Tl etc. is demonstrated. These methods mainly include atomic absorption spectrophotometry (AAS), differential pulse stripping voltammetry (DPSV) and isotope dilution mass spectrometry (IDMS) together with the necessary sampling and sample pretreatment procedures. The application of these methods in the course of extended environmental studies is reviewed. The main application fields were: Biopsy materials as whole blood, urine and head hair, various continental and marine food, sea water, freshwater, inland waters and rainwater as well as brown and pit coal.

The state-of-art of the methods applied and the results of the performed studies are finally critically discussed.

Zusammenfassung

Die laufende Optimierung von automatisierten bzw. mechanisierten Methoden für die Elemente Pb, Cd, Hg, As, Ni, Cu, Mn, Tl usw. wird vorgestellt. Diese Methoden schließen im wesentlichen die Atomabsorptions-Spektrophotometrie (AAS), die Differential-puls-voltammetrie (DPSV) und die Isotopen-Verdünnungs-Massenspektrometrie (IDMS) zusammen mit den notwendigen Probenahme- und Probenvorbereitungstechniken ein. Die Anwendung dieser Methoden bei ausgedehnten Umweltstudien wird beschrieben. Die wichtigsten Anwendungsfelder waren Biopsiematerialien wie z.B. Blut, Harn und Kopfhair, verschiedene kontinentale und marine Nahrungsmittel, Meerwasser, Süßwasser, Binnengewässer und Regenwasser sowie Braun- und Steinkohle.

Der derzeit erreichte methodische Entwicklungsstand und die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen werden abschließend kritisch diskutiert.

Inhaltsübersicht

	Seite
Abstract	1
Inhaltsangabe	2 + 3
1. Einleitung	4
2. Elemente und Methoden	8
2.1 Atomabsorptionsspektrophotometrie (AAS)	8
2.2 Differential-Puls-Polarographie (DPP) und Differential-Puls-Anodic Stripping Voltammetrie (DPASV)	9
2.3 Massenspektrometrie	10
2.4 Radiotracerverfahren	10
2.5 Vergleichsmethoden für die Qualitätskontrolle	11
3. Stellen und Mittel	12
4. Methodische Arbeiten 1973 - 1979	13
4.1 Probenahme, Probenlagerung	13
4.2 Probenvorbereitung	14
4.2.1 Aufschlußverfahren	14
4.2.2 Anreicherungs- und Trennverfahren	15
4.3 Nachweisverfahren und Automatisierung	21
4.3.1 Bestimmungsverfahren für Hg und As mit der Atomabsorptionsspektrophotometrie	21
4.3.2 Automatisierte Atomabsorptionsverfahren für toxische Metalle wie Pb, Cd, Cu, Ni, Tl usw.	24
4.3.3 Methodische Entwicklungen für Polarographie und Voltammetrie	28
4.3.4 Automatisierung von Polarographie und Voltammetrie	30
4.3.5 Automatischer Niederschlagsproben- sammler	34
4.3.6 Massenspektrometrie	36
4.3.7 Bioakkumulation bzw. Schwermetall- transport in einem aquatischen Ökosystem	37

	Seite
5. Das Mobile Labor	39
6. Analytische Qualitätskontrolle	41
6.1 Interne Qualitätskontrolle	41
6.2. Externe Vergleichsmessungen/Ringversuche	41
6.3 Charakterisierung von Standardmaterialien	44
7. Ergebnisse von Umweltforschungs- und Bilanzierungsstudien	47
7.1 Humanmaterial	47
7.1.1 Blut und Urin	47
7.1.2 Haare	53
7.2 Nahrungsmittel	54
7.2.1 Marine Organismen	54
7.2.2 Kleinkinder- und Grundnahrungsmittel	56
7.2.3 Wein	57
7.3 Eintrag toxischer Metalle mit Niederschlägen	58
7.4 Spezielle Studien über toxische Metalle in der Umwelt	60
7.4.1 Pb und Tl in Kohle	60
7.4.2 Schwermetallbelastung des Rheins	60
7.4.3 Zur Biotransformation anorganischer Bleiverbindungen in Organobleiverbindungen	61
7.4.4 Akkumulation von Schwermetallen in Salzmarschpflanzen	61
8. Schlußbetrachtung, Ausblick	63
8.1 Methodik	63
8.2 Forschungsprogramme	68
9. Literatur	72

1. Einleitung

Das Konzept des - von Oktober 1973 bis Dezember 1976 durchgeführten (1) - Basisprogramms entstand im Jahre 1971.

Damals waren in zunehmendem Umfang analytische Systeme zur Messung sehr geringer Absolutmengen von Metallen und Metalloiden kommerziell verfügbar geworden. Eine Mechanisierung einzelner Arbeitsschritte, bzw. der automatisierte Ablauf einer vollständigen analytischen Bestimmung von der Probeneingabe bis zur Auswertung mit Angabe der Konzentration in der zu analysierenden Matrix sollte daher ermöglichen, selbst im Ultraspurenbereich (d.h. im Konzentrationsbereich ≤ 1 ng/g) einen hohen Probendurchsatz zu erreichen. Im Hinblick auf die Problematik moderner Spurenanalytik, die sich häufig in unzulässig großen Fehlerbereichen zeigt - wie zahlreiche Ringversuche ergaben und noch immer ergeben (2,3) - durfte erwartet werden, daß ein solches Programm zu deutlichen methodischen Fortschritten führen würde. Eine sehr detaillierte Arbeitsplanung lag schon Anfang 1972 vor, leider verzögerte sich aber der Beginn des Programms bis Oktober 1973.

Zwischen der Konzeption und dem experimentellen Start hatte sich jedoch vor allem auf dem Gebiet der elektrothermalen Atomabsorptionsspektrophotometrie (AAS) eine stürmische Entwicklung vollzogen. Dies machte eine teilweise Neubeschaffung von AAS-Grundgeräten erforderlich, um auf dem neuesten technischen Stand zu bleiben. Die hierfür notwendigen Mittel konnten überwiegend aus dem Etat der KFA bereitgestellt werden.

Die technischen Fortschritte bei der AAS führten schon 1973/74 zu einer grundlegenden Änderung der Zielrichtung des Programms: Wie in Jülich waren auch anderswo die Möglichkeiten zur mechanisierten Probeneingabe in Graphitküvetten erkannt worden. Ebenso zeigte sich aber, daß technische Entwicklungen ohne breite Wirkungsmöglichkeiten bleiben und nur einen begrenzten Nutzen für das eigene Institut

haben würden, wenn ähnliche Geräte auch kommerziell angeboten würden. So waren z.B. vom Bodenseewerk Perkin-Elmer, Überlingen, schon 1972/73 interne Studien mit einem nach Pickford und Rossi (4) gebauten Prototypautomaten unternommen worden. Erste Kontakte mit dem Bodenseewerk zeigten weitgehende Übereinstimmung in der Beurteilung einer möglichen Automatisierung der Probeneingabe bis hin zu Details der technischen Vorstellungen. Dies führte in der Folgezeit zu einer fruchtbaren Kooperation, so daß sich eine klare Arbeitsteilung ergab. Unter Nutzung der technischen Entwicklungen des Bodenseewerks und auch in einer gemeinsamen Arbeit wurden die grundsätzlichen Möglichkeiten automatisierter elektrothermaler AAS systematisch untersucht und in der ersten Phase unseres Programms publiziert (5,6,7). Alle weiteren, im Laufe dieses Berichtes noch eingehend beschriebenen, AAS-Verfahren basieren letztlich auf den hierbei gesammelten Erfahrungen.

Da die Technik notwendigerweise nur ein Aspekt jedes analytischen Verfahrens ist, konzentrierten sich unsere Arbeiten daher im wesentlichen auf die Untersuchung der analytischen Teilschritte von der Probenahme und der Probenvorbereitung bis zur optimalen Messung und Auswertung. Neben der Verbesserung der Präzision ist vor allem die Abweichung vom wahren Wert (Richtigkeit) ein entscheidendes Ziel bei jeder Verfahrensentwicklung. Diesen Notwendigkeiten wurde im Laufe der Arbeiten durch ständige Qualitätskontrollprogramme, sowie internen und externen Methodenvergleich in erheblichem Maße entsprochen, so daß heute für die wichtigsten Elemente Pb, Cd, Hg, As, Ni und Cu erprobte und in sehr engen Grenzen auch "richtige" AAS-Verfahren zur Verfügung stehen, die sämtlich vollautomatisch, automatisiert oder mechanisiert durchgeführt werden können. Ihre zunehmende Anwendung im zweiten Programmteil (1977-1979) führte zu zuverlässigen Daten für die genannten Elemente in ausgewählten Materialien und dürfte somit auch zu einer besseren Beurteilung der Umweltsituation in den untersuchten Bereichen, bzw. zur Schwermetallbelastung bestimmter Personengruppen wesentlich beitragen.

Im Gegensatz zu den oben dargelegten Entwicklungen bei der AAS war bei Programmbeginn (1973) die Situation bei elektroanalytischen Spurenmethoden völlig anders: Lange Jahre im Schatten spektroskopischer und aktivierungsanalytischer Verfahren stehend, gelang trotz eines einzigartigen Potentials, das von der hochempfindlichen Element- bis zur Molekülbestimmung reicht (8), jahrelang kein dem Aufschwung der Atomabsorptionsspektrophotometrie vergleichbarer Durchbruch. Das besondere Potential zur Bestimmung toxischer Metalle wie Pb, Cd, Cu, Zn, Bi, Tl, Ni, Co usw. - und neuerdings auch von Hg - bis an die Grenzen natürlicher Konzentrationen, machen diese Methoden jedoch sehr häufig zu Methoden der Wahl neben, oder sogar vor, Atomabsorptionsspektrophotometrie, Emissionsspektroskopie und Neutronenaktivierung.

Dennoch bleiben, obwohl in der Zwischenzeit einige Systeme mit verbesserter Auswertemöglichkeit kommerziell angeboten werden, generell die industriellen Entwicklungen noch immer weit hinter dem zurück, was möglich und auch notwendig wäre, um diesen Methoden die ihnen gebührende Verbreitung zu sichern.

Zur entscheidenden Erhöhung der Kapazität polarographischer und voltammetrischer Verfahren bei zumindest gleichbleibend hoher Präzision wurde daher im Laufe des Programms sehr intensiv an der Automatisierung gearbeitet, worüber im Detail im 4. Kapitel berichtet werden soll. Aufgrund der Komplexität der Aufgabenstellung konnten im Laufe des Programms nicht alle Möglichkeiten durchgespielt werden. Der bis Ende 1979 erreichte Stand dürfte jedoch für die künftige Realisierung automatischer Meßplätze, vor allem in Zusammenarbeit mit der Industrie eine sehr gute Basis darstellen.

Die direkte Anwendung voltammetrischer Verfahren für Pb, Cd, Cu, Zn und einige andere toxische Metalle wie z.B. Se, Ni Co und Bi in Süß- und Meerwasser, sowie im Regen ist heute, praktisch unbestritten, die Methodik der Wahl. Während die systematischen Studien zu Konzentrationspegeln toxischer Metalle in Fluß- und Meerwasser im Rahmen der ökotoxikologischen Programme des Instituts durchgeführt wurden und daher hier nicht diskutiert

werden, wurden im Rahmen dieses Programms eine Reihe wichtiger methodischer Studien zur Probenahme und Probenvorbereitung sowie die Arbeiten zur Bestimmung von Pb, Cd, Cu und Zn in Regen und in einigen biologischen Materialien, sowie Hg in Wasser vorangetrieben, auf die im methodischen Teil wie bei der Diskussion der Ergebnisse noch im einzelnen eingegangen wird.

Neben einigen zum Verständnis erforderlichen zusätzlichen Arbeiten vorwiegend anderer Autoren sind sämtliche, im Laufe des Gesamtprogramms bisher publizierten, bzw. zur Publikation eingereichten Arbeiten im Literaturverzeichnis aufgeführt.

2. Elemente und Methoden

Im Rahmen des Gesamtprogramms (1973-1979) wurden folgende Elemente in diversen Materialien gemessen:

Pb, Cd, Cu, Zn, Hg, As, Se, Ni, Mn, Tl

Schwerpunkt in der ersten Phase bis Ende 1979: Pb, Cd, Hg, Cu, Ni

Schwerpunkt 1977: Cd, Pb, Hg, Cu, Ni

Schwerpunkt 1978: Cd, Pb, Hg, Cu, As, Ni

Schwerpunkt 1979: Cd, Pb, Hg, Cu, As, Ni, Mn, Tl

Bis Ende 1979 wurden - in der Reihenfolge der Nutzung - folgende Methoden und Geräte angewandt, wobei ab Ende 1978 die elektrothermale AAS stets mit Dosierautomaten und überwiegend (Cd, Pb, Ni, Tl usw.) mit Computerauswertung eingesetzt wurde.

2.1 Atomabsorptionsspektrophotometrie (AAS)

Flamme: Jarrell-Ash 811 und Perkin-Elmer 410

Kaltdampf (Hg): Automat (Eigenbau) auf der Basis eines Technicon-II-Autoanalyzers mit Quarzküvette eigener Konstruktion in Kombination mit Perkin-Elmer 300, 273 und 280; Mechanisiertes System für Ultrapurenanalyse mit elektronischer Gasmengenregelung (Eigenbau) in Kombination mit einem leicht modifizierten Coleman-Perkin-Elmer MAS-50-System oder z.B. PE 400, 410 usw.

Hydrid (As, Se): MHS-1 in Kombination mit Perkin-Elmer 410
und Perkin-Elmer 4000 (ab 1979)

Elektrothermal: HGA 70+72 mit Jarell Ash 811, sowie Perkin-Elmer
300 und 400; Dosierautomaten: P.E.-Prototyp
nach Pickford und Rossi (4) und AS-1

HGA 74/76/76B mit Dosierautomat AS-1 sowie
Perkin-Elmer 400 und 410

HGA 400 und 500 mit Dosierautomaten AS-1 und
AS-40 sowie Perkin-Elmer 410 und 4000 (ab 1979)

versuchsweise: Hitachi 170-70 mit Zeeman-AAS und Graphit-
küvette (Handdosierung, da automatische
Dosierung nicht möglich)

Im Jahre 1979 wurden zwei 400-Systeme von Perkin-Elmer durch
moderne Systeme vom Typ 4000 ersetzt, was vor allem für die
Elemente Ni, Tl und Mn eine deutliche Erhöhung der Peakhöhe
(bis Faktor 2) und damit eine entsprechende Erniedrigung der
Nachweisgrenze ergab.

2.2 Differential-Puls-Polarographie (DPP) und Differential- Puls-Anodic Stripping Voltammetric (DPASV)

Polarographen: PAR 174 A und PAR 364 mit PAR 315
Controller und PAR 303 HMDE-Automat
Metrohm Polarecord E 506
Tacussel PRG 5

- Elektroden: Quecksilbertropfenelektrode (HMDE) von Metrohm; Quecksilberfilmelektrode (MFE) auf Glaskohleträger (Eigenentwicklung)
Goldelektroden in einfacher und Zwillingsausführung (Eigenentwicklung)
- Zellen: Konventionelle Zellen (Metrohm) aus Glas bzw. Spezialzellen (Eigenentwicklung) aus Teflon oder Quarz
- Automat: Zur automatisierten voltammetrischen on-line Simultanbestimmung toxischer Metalle im Trinkwasser, derzeit noch mit Basisgerät PAR 174 (Eigenentwicklung; vgl. Kapitel 4)

2.3 Massenspektrometrie

- System: Varian-Mat CH5 mit Thermionenquelle, automatischer Massenprogrammierung und Rechner-Auswertung (HP 9825A) zur Ermittlung des Pb-Isotopenverhältnisses und von Isotopenverdünnungsanalysen für Pb und Tl

2.4 Radiotracerverfahren

- Radionuklide: ^{210}Pb , ^{212}Pb , ^{204}Tl , ^{203}Hg , ^{109}Cd , ^{76}As , ^{74}As , ^{63}Ni und ^{54}Mn ; Amersham/Buchler
- Instrumente: 1024 und 4096-Kanal γ -Spektrometer mit Ge/(Li)-Detektor; Tracerlab-Corumatic-Dreikanalflüssigscintillationsspektrometer

2.5 Vergleichsmethoden für die Qualitätskontrolle

Kolorimetrie (Spektrophotometrie) für As (nur bis 1975)

Emissionsspektrometrie (Funkenspektrometrie) mit Filmauswertung
in Zusammenarbeit mit der Zentralabteilung für chemische Analysen (ZCH) der KFA

Instrumentelle und radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)

Diese Methode wurde in der ersten Projektphase für Hg und As optimiert (9,10) und laufend zum internen Methodenvergleich für Hg eingesetzt. 1975 aus dem Institut in die ZCH ausgegliedert, wurde sie in der Folgezeit für Vergleichsbestimmungen des Arsengehaltes in marinen Organismen herangezogen.

3. Stellen und Mittel

In der Anfangsphase waren sehr personalintensive Studien, vor allem zur Probenvorbereitung für AAS, DPP, DPASV und NAA erforderlich. Hierfür wurden, zusätzlich zum Einsatz von etwa der gleichen Zahl Planstellenpersonal, sechs Projektstellen - Ing. (grad.) bzw. Laboranten - zur Verfügung gestellt. Nach dieser personellen Verstärkung konnte bis Anfang 1975 ein guter Überblick über die noch im Rahmen der Zielsetzung anzugehenden Fragen erhalten werden. Die Zug um Zug erfolgende Rationalisierung, Mechanisierung und Automatisierung der Arbeitstechniken und der Auswertung, sowie ein verstärkter Einsatz von Planstellenpersonal reduzierte die Zahl der Projektstellen 1975 zunächst auf fünf, 1976 sogar auf vier. Von 1977 bis 1979 wurden im Durchschnitt wieder fünf Projektstellen - Ing. (grad.) und Laboranten - pro Jahr benötigt, wozu noch ein etwas größerer Anteil (> sechs Stellen) an Stellenplanpersonal und einer wechselnden Zahl von Gastmitarbeitern kam, da die zunehmende Zahl von Anwendungen eine entsprechende Personalkapazität erforderte.

Über die gesamte Programmlaufzeit gemittelt, Verschiebungen der Kapazität durch den verspäteten Beginn und unvorhersehbare Änderungen im Detail ließen sich nicht immer vermeiden, überstiegen die Eigenausgaben der KFA die veranschlagten Summen, während die zusätzlichen Projektmittel nur bis zum ursprünglich beantragten Gesamtbetrag benötigt wurden. Durch die nach wie vor stürmische Geräteentwicklung waren, vor allem bei der AAS, im Jahr 1979 Neuanschaffungen von Meßsystemen erforderlich, um den Anforderungen nach optimaler Ausstattung für die nunmehr mit im Vordergrund stehenden Elemente Tl und Ni und somit auch für Mn zu entsprechen. Dies führte zu einem höheren Investitionsanteil für 1979 als ursprünglich geplant.

4. Methodische Arbeiten 1973 - 1975

4.1. Probenahme, Probenlagerung

Die Richtigkeit einer Analyse im Spuren- und Ultraspurenbereich ist in hohem Maße von der Probenahme und der Vorbehandlung der Proben abhängig. Bei kritischen Materialien und/oder Elementen können Fehler in dieser Phase zu Abweichungen vom wahren Wert im Bereich von einer oder mehreren Größenordnungen führen, wie z.B. aus den Ergebnissen von Ringanalysen hervorgeht (2,3). Bei Untersuchungen mit verschiedenen Behältermaterialien konnten für z.B. Seewasser, Blut, Harn usw. Reinigungsprozeduren entwickelt werden, die Kontamination aus Hochdruckpolyäthylen und anderen Kunststoffmaterialien weitgehend ausschalten (11,12). Ebenso ist die Probenahme standardisierbar, was mit Erfolg für Seewasser, Blut und Harn und die Metalle Pb, Cd und Cu angewandt werden konnte (12,13). Selbstverständlich sind dennoch zur Sicherung der Daten Mehrfachprobenahmen und Doppelanalysen zur Kontaminationskontrolle unerlässlich. Probenahmen bei festen Materialien wie Fleisch, Fisch usw. wurden mit sorgfältig vorgereinigten Werkzeugen aus z.B. Plastikmaterialien oder Quarzglas und unter Staubfiltern in sog. Clean benches durchgeführt (12) und führten erwartungsgemäß zu extrem niedrigen Spurenmetallwerten (vgl. 6.2). Der Arbeitsaufwand in dieser Arbeitsstufe ist sehr hoch. Daher muß bei der Beurteilung der Leistungsfähigkeit von sog. Verbundverfahren mit automatisierter Bestimmung dies in Rechnung gestellt werden.

Bei der Probenlagerung sind nach den erwähnten Prozeduren gereinigte Gefäße ausreichend für Langzeitaufbewahrung. Allerdings ist dann die Lagerung im gefrorenen Zustand (-20°C) unerlässlich. Für Metallbestimmungen in biologischen Materialien sind tiefe Temperaturen unter -80°C

vermutlich ausreichend; unter bestimmten Bedingungen ist jedoch auch die Gefriertrocknung brauchbar. Hg in Wasserproben kann als Hg^{+2} -Ion durch eine Reihe stabilisierender Zusätze ohne Probleme in Lösung gehalten werden, wie eine detaillierte Studie zeigte (Ahmed und Stoeppler, unveröffentlicht). Beim Vorliegen organischer Hg-Verbindungen ist deren Zerfall, bzw. ihre Biotransformation von äußeren Parametern, wie z.B. auch dem Gefäßmaterial, abhängig (14,15,16).

Die Ausstattung der spurencchemischen Laboratorien mit Staubschutzboxen war Ende 1979 im wesentlichen beendet, so daß Luftstaubeinflüsse praktisch ausgeschlossen werden können.

4.2 Probenvorbereitung

4.2.1 Aufschlußverfahren

In der ersten Phase des Programms war es notwendig, vergleichende Untersuchungen für verschiedenartige Aufschlußmethoden durchzuführen (14). Vier Methoden erwiesen sich dabei im Rahmen unserer Aufgabenstellung prinzipiell als brauchbar:

- Druckaufschluß mit HNO_3 in Teflongefäßen
- Veraschung bei niedriger Temperatur in einem Sauerstoffplasma
- Naßveraschung mit verschiedenartigen Säuregemischen
- Muffelofenveraschung.

Da die Automatisierung der eigentlichen Bestimmung im Vergleich zum bis dahin üblichen Durchsatz eine hohe Probenfrequenz erlaubt, mußten neue Wege beschritten werden, um vor allem beim Druckaufschluß eine große Zahl von Proben möglichst gleichzeitig verarbeiten zu können. Hier wurde daher im Laufe des gesamten Programms sorgfältige Detailentwicklung betrieben, so daß nunmehr eine Palette verschiedenartiger Systeme zur Ver-

fügung steht, die entweder aus Chromnickelstahl oder einer Aluminiumlegierung bestehen und bei Gefäßvolumina von 0,6 - 50 ml den gleichzeitigen Aufschluß von 3 - 12 Proben mit Einwaagen von < 5 bis ≥ 1000 mg Trockengewicht erlauben (17). Da die gleichzeitige Handhabung einer größeren Zahl von Aufschlußsystemen zweifellos ein Sicherheitsrisiko darstellt, sind sie außerhalb des Institutsgebäudes in explosionssicheren und wärmeisolierten Betonboxen untergebracht (vgl. Abb. 1), wobei das Temperaturprogramm automatisch vom Institut aus gesteuert wird. Aufgrund der Bedeutung dieser Technik für die Probenvorbereitung der AAS, wegen unvollständiger Veraschung organischer Substanzen ist eine direkte Nutzung für elektrochemische Analysenverfahren nicht möglich, wurden sorgfältige Untersuchungen zum Druck- und Temperaturverhalten und zur matrixabhängigen Kohlenstoffbilanz durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Arbeiten stellen eine weitgehende Aufklärung der beim Druckaufschluß ablaufenden Reaktionen dar (18,19), so daß nunmehr mit Hilfe der erarbeiteten Methodik (Druck, bzw. Temperaturmessung) das Verhalten unbekannter Materialien untersucht und optimale Temperaturprogramme ausgearbeitet werden können.

Anfangs hatte sich gezeigt, daß für massenspektrometrische und voltammetrische Bestimmungsmethoden im Spuren- und Ultraspurenbereich die biologische Matrix vollständig zerstört werden muß (14). Dies gelingt, neben dem Naßaufschluß, der bisweilen jedoch zur Kontamination führt, vor allem mit der Veraschung bei niedrigen Temperaturen ($< 200^{\circ}\text{C}$) in einem durch ein Mikrowellenfeld angeregten Sauerstoffplasma. Die Methode konnte erfolgreich bei der voltammetrischen Bestimmung von Pb, Cd und Cu in Vollblut eingesetzt werden (20). Sie erlaubt relativ kurze Aufschlußzeiten bei biologischen Material und Einwaagen ≤ 200 mg Trockensubstanz und liefert auch niedrige Blindwerte. Wenn größere Probenmengen eingesetzt werden müssen, treten

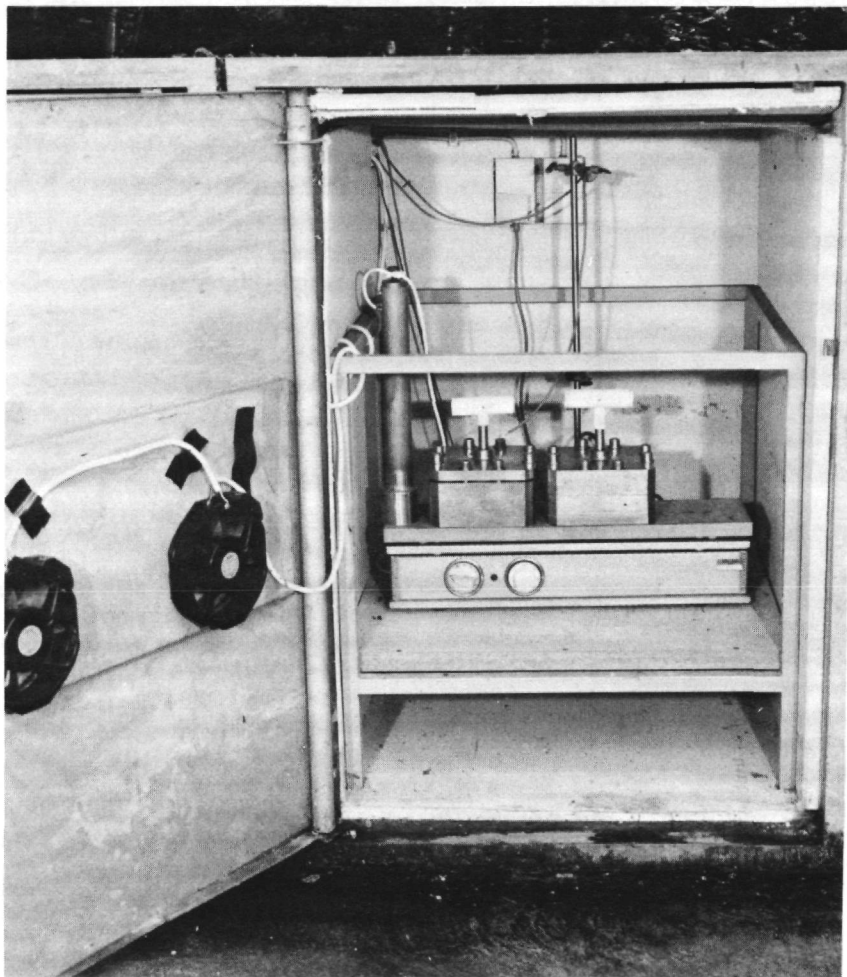


Abb. 1: Betonboxen außerhalb des Labors zum gleichzeitigen Druckaufschluß zahlreicher Proben

jedoch Schwierigkeiten durch Krustenbildung auf, die zu unzumutbar langen Aufschlußzeiten führen. Um diesen Nachteil zu beseitigen, wurde in Zusammenarbeit mit einem externen Partner, der Prototyp eines neuartigen Mikrowellenaufschlußsystems mit gepulstem Generator entwickelt und 1979 versuchsweise in Betrieb genommen. Die bisher erzielten Ergebnisse sind ermutigend und bestätigen die Richtigkeit der Konzeption.

Falls die Kontamination kontrolliert werden kann, oder höhere Gehalte vorliegen, liefert die Naßveraschung, meist auf der Basis von HNO_3 -Säuregemischen, Aufschlußlösungen, die vor allem für elektrochemische Verfahren, aber auch für die AAS brauchbar sind. Hier wurden durchgehend im Gesamtprogramm Untersuchungen u.a. auch mit Radiotracern durchgeführt, die zu einigen Publikationen führten, die die Basis für laufende Anwendungen bei Serienmessungen lieferten (21-25). Um die Blindwerte der hierbei verwendeten Gefäße aus Pyrex und Quarz zu senken, werden diese vor Inbetriebnahme, bzw. nach jeder Analysenserie in HNO_3 -Dampf sorgfältig gereinigt. Die Kontamination konnte vor allem im letzten Programmabschnitt so weit gesenkt werden, daß sowohl mit der AAS wie der DPASV nach Routine-Naßaufschluß zuverlässige Meßwerte bis in den ng/g-Bereich erhalten werden konnten. Bei der Total-Arsenbestimmung in marinen Proben hat sich ein Aufschluß mit $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ gut bewährt, da hier der Druckaufschluß wegen unvollständiger Veraschung nicht eingesetzt werden kann.

Zur voltammetrischen Spurenmetallbestimmung in Meer-, Fluß- und Abwasser, sowie in Wein ist ein vollständiger Aufschluß der störenden organischen Bestandteile durch UV-Bestrahlung unter H_2O_2 -Zusatz möglich (25,41,46,73). Wenn hierzu geeignete Teflon- oder Quarzgefäße verwendet werden, resultieren sehr niedrige Blindwerte. Dieses Prinzip hat sich auch bei der Gesamtquecksilberbestimmung in Fischproben bewährt: Nach Auf-

schluß des Probenmaterials mit einem 7:1-Gemisch von HNO_3 und HClO_4 und UV/ H_2O_2 -Nachbehandlung war die voltammetrische Quecksilberbestimmung problemlos möglich (48). Die Nutzung des Verfahrens zur Bestimmung weiterer Spurenmetalle in biologischen Materialien dürfte eine deutliche Erweiterung der Möglichkeiten der Voltammetrie bedeuten.

Prinzipiell sind Verfahren zur Veraschung in Muffelöfen auch für die Spurenanalyse geeignet. Allerdings müssen Vorkehrungen gegen Kontamination, z.B. durch Auskleidung des Innenraumes der Öfen mit Quarz (26), getroffen werden. Unter diesen Voraussetzungen und für Probeneinwaagen über 1 g Trockengewicht ist die Trockenveraschung für eine Reihe von Materialien und Elementen brauchbar. Sie erlaubt bei optimalem Temperaturprogramm, bei Kohleproben wurde z.B. die Temperatur durch Einhalten eines nur geringen Sauerstoffüberschusses (27) konstant gehalten, exakte Bestimmungen von Pb, Tl usw. mit verschiedenen spurenanalytischen Methoden.

4.2.2 Anreicherungs- und Trennverfahren

Ursprünglich war eine verschiedenartige Probenvorbereitung für elektrochemische und massenspektrometrische Verfahren einerseits und atomabsorptionsspektrophotometrische Verfahren andererseits vorgesehen. Die gleichzeitige Bestimmung von z.B. Cd, Pb, Cu und Zn in biologischen Proben sollte mit der Voltammetrie nach Veraschung der organischen Matrix direkt in der Lösung des Veraschungsrückstandes möglich sein. Dieses Konzept gilt für die Polarographie immer noch. Pb und Cd, sowie später weitere Elemente sollten nach Aufschluß durch automatisierte Flüssigextraktion von der Matrix abgetrennt und im Jarrell-Ash 811-Zweikanal-AAS-Gerät simultan gemessen werden. Aufgrund der Entwicklungen in der elektrothermalen AAS und der schon in der Anfangsphase aufgetretenen Kontaminationsprobleme schien es jedoch ratsamer, wo immer möglich, Matrix-Eichkurven und Matrix-Kompensationstechniken anzuwenden.

Im Laufe der weiteren methodischen Entwicklung wurde, ausgehend von verhältnismäßig einfachen Probenvorbereitungstechniken (HNO_3 -Druckaufschluß, Verdünnen viskoser Proben wie z.B. Vollblut) versucht, eine direkte AAS-Messung der resultierenden Lösungen zu ermöglichen. Teilweise, wie z.B. bei Haaren, war dies erfolgreich, teilweise waren selbst nach Verdünnen noch Störungen zu beobachten, oder z.B. bei Vollblut der Einfluß der Matrix bei der Atomisation häufig die Ursache einer unzureichenden Präzision (6,7,14).

Elemente, wie Hg, As, Se usw., die als Metall (Hg) oder Hydride (As, Se) verflüchtigt werden, sollten ohnedies mit den hierfür entwickelten speziellen Techniken bestimmt werden, da man den dabei notwendigen Aufschluß bezüglich Kontamination und Verlusten optimieren kann.

Sind jedoch Elementbestimmungen in stark salzhaltiger Matrix nötig, bzw. ist die AAS zur Direktbestimmung nicht nachweisstark genug, so ist die extraktive Abtrennung, in vielen Fällen mit Anreicherung kombiniert, unumgänglich. Versuche dieser Art wurden während der gesamten Laufzeit des Projekts durchgeführt, wobei stets das Ziel war, durch die Entwicklung standardisierter oder zumindest standardisierbarer Verfahren eine breitere Anwendung zu ermöglichen.

Im Rahmen dieses Projekts konnte über die Einsatzmöglichkeit der Flüssigextraktion ein guter Überblick gewonnen und diese Technik in zunehmendem Maße als Kontroll-, gelegentlich (wie z.B. bei Ni, Tl und Mn) auch als Routinemethode eingesetzt werden. Die Untersuchungen wurden meistens durch Messungen mit Radiotracern unterstützt.

Tabelle 1: Übersicht über die durchgeführten Extraktionsstudien

Element(e)	Matrix	Extraktions- systeme	Bemerkungen	Zitate
Cd	Urin	HMAHMDC/Xylol	direkt, auch mit AS-1 pH-Wert ≈ 2	28
Cd	Urin	Iodid + Aliquat-336R in Xylol	Rückextraktion mit Äthylendiamin	28
Pb, Cd	Gewebe Fische Standards	HMAHMDC/Xylol	Aufschluß, dann Extraktion, auch mit AS-1	30
Pb, Cd	Urin	APDC/MIBK NaDDC/MIBK	direkt, mit AS-1	30
Ni	Urin	APDC/Xylol APDC/MIBK	direkt direkt, mit AS-1	29 31
Ni	Serum + Urin	APDC/MIBK DMG/MIBK α -FD/MIBK	nach Naßaufschluß mit Ni-63, auch mit AS-1	21
Ni	Meerwasser	APDC/MIBK NaDDC/MIBK MFDDO/MIBK	Direktextraktion, auch mit Ni-63, mit AS-1	32
Mn	Meerwasser	APDC/MIBK NaDDC/MIBK	Direktextraktion, auch mit Mn-54, mit AS-1	32
Tl	Haare + Urin	APDC/MIBK Dz/CHCl ₃ NaDDC/MIBK HMAHMDC/Xylol/MIBK	nach Aufschluß, auch mit Tl-204, mit AS-1	33

Anmerkungen: Cu kann in Biomatrices mit elektrothermaler AAS in der weit überwiegenden Zahl der Proben ohne Anreicherung bestimmt werden.

Abkürzungen:

HMAHMDC = Hexamethylenammonium-hexamethylen-dithiocarbamidat

Aliquat-336R = Trioctylmethyllumoniumchlorid

APDC = Ammoniumpyrrolidindithiocarbamidat

NaDDC = Na-Diäthylthiocarbamidat

DMG = Dimethylglyoxim

α -FD = α -Furildioxim

MFDDO = 1-(3,4-dimethylphenyl)-dodekadion-1,2-dioxim

Dz = Dithizon

4.3 Nachweisverfahren und Automatisierung

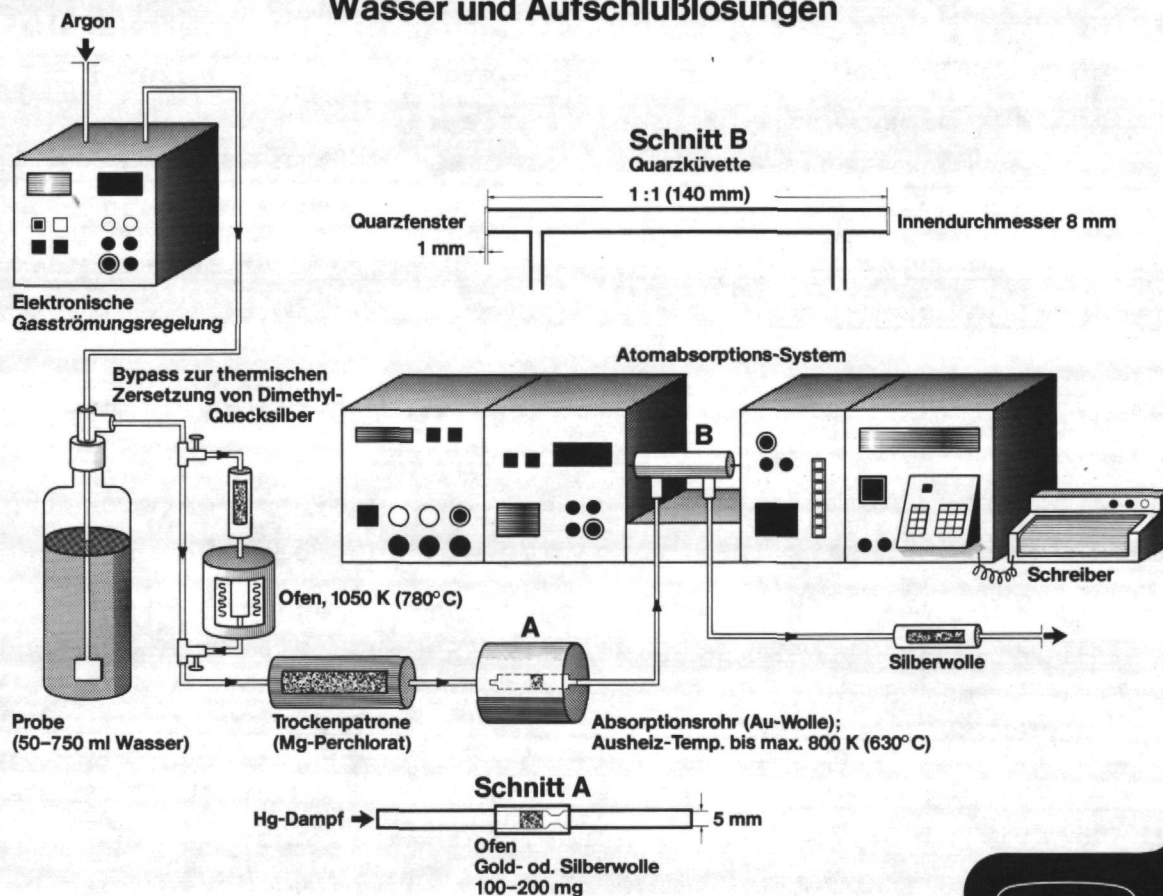
Hier soll zusammenfassend über die Entwicklung von AAS-, DPASV- und MS-Methoden berichtet werden, die schwerpunktmäßig in der ersten Projektphase bei der Automatisierung, in der zweiten Projektphase mit Ausnahme der Arbeiten zum Regenwasser bei der Anwendung und weiteren Optimierung lag. Eine in der Praxis brauchbare Methode benötigt für ihre Optimierung die Enderprobung im laufenden Routinebetrieb. Die hier vorgestellten Methoden sind sämtlich auf diese Art entwickelt worden.

4.3.1 Bestimmungsverfahren für Hg und As mit der Atomabsorptionspektrophotometrie

Unter Verwendung eines vorhandenen AutoAnalyzer II-Systems wurde in Kombination mit verschiedenen Perkin-Elmer-Geräten ein weitgehend automatisiertes Hg-Bestimmungssystem entwickelt, dessen Probendurchsatz in Kombination mit den obenerwähnten Druckaufschlußsystemen bei maximal 120 Proben pro Arbeitstag (10 h in automatisiertem Betrieb) liegt. Durch die Zwischenschaltung eines Silberwolle-Absorptionsröhrchens, das gebildete Silberamalgam wird rasch ausgeheizt, was zu scharfen Hg-Peaks in der Quarz-Meßküvette führt, ist es mit diesem System möglich, auch relativ niedrige Hg-Konzentrationen zu erfassen. Bei sorgfältiger Blindwertkontrolle können z.B. 30 ng Hg/g (30 ppb) noch mit einer relativen Standardabweichung von 10 % bestimmt werden, was einer Hg-Konzentration von 1 ng/ml Probenlösung entspricht (34). Die Nachweisgrenze liegt unter optimalen Bedingungen bei 1 ng/g (1 ppb) und erlaubt damit auch die Bestimmung von Hg in Blut. Das Verfahren wurde routinemäßig bei der Ermittlung von Hg-Werten in zahlreichen marinen Organismen, Lebensmitteln und diversen Umweltmaterialien eingesetzt und laufend optimiert (vgl. 6.3). Eine Variante (vgl. Abb. 2) dient zur Ultraspurenbestimmung von Quecksilber in Süß-, Fluß- und Meerwasser mit einer Bestimmungsgrenze von ≤ 1 ng Hg/l.

KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GMBH

Ultraspurenbestimmung von Quecksilber Wasser und Aufschlußlösungen



INSTITUT FÜR CHEMIE · ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE

KFA

Abb. 2: Schematische Darstellung des Systems zur
Ultraspurenbestimmung von Quecksilber

Das Vorhandensein verschiedener As-Verbindungen in terrestrischen und marinen Umweltmaterialien erfordert zur Bestimmung des Gesamt-Arsengehaltes einen sehr wirkungsvollen Aufschluß, da vor allem die in marinen Proben vorhandenen höhermolekularen As-Verbindungen chemisch sehr stabil sind, wenn anschließend das Hydridverfahren (mit NaBH_4) angewandt werden soll. Der oben beschriebene nasse Aufschluß mit $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ mit Maximaltemperaturen um 300°C führt zu quantitativen As-Ausbeuten, wie durch instrumentelle Aktivierungsanalyse nachgewiesen werden konnte. Ebenso ist es aber auch möglich, zuverlässige Werte für den Gesamtarsengehalt zu bekommen, wenn man Lösungen vom HNO_3 -Druckaufschluß unter Nickelzusatz in die Graphitküvette einbringt (35).

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse von Vergleichsmessungen nach beiden Methoden aufgelistet.

Tabelle 2: Gesamt-As-Bestimmung in gefriergetrocknetem Fischfilet, Werte in mg/kg (ppm)

Probe	Naßaufschluß- Hydrid-AAS	Druckaufschluß- HGA, mit Ni-zusatz
K81	2.15	2.15
K82	3.2	2.50
K83	3.5	3.2
K88	17.9	17.8
K89	14.9	14.8
K90	21.4	22.5
Fisch- standard (interner Standard)	21.5	20.4
Mittel- werte	11.5 ± 8.6	11.4 ± 8.9

4.3.2 Automatisierte Atomabsorptionsverfahren für toxische Metalle wie Pb, Cd, Cu, Ni, Tl usw.

Bei der Automatisierung der elektrothermalen AAS war die wichtigste Vorstufe das Injektionssystem in das Graphitrohr, das in technisch einfacher und sehr betriebssicherer Form 1975 mit dem AS-1-Prototyp von Perkin-Elmer realisiert werden konnte. Im September 1975 wurde in Jülich mit dessen Erprobung begonnen. In >1000 Maschinenstunden wurden 23.100 Einzelmessungen mit 54 Graphitrohren, Dauerversuche über 24 h insgesamt 8 mal und über 12 h insgesamt 27 mal durchgeführt. Der Prototyp erwies sich dabei als sehr betriebssicher; kleinere Mängel konnten rasch erkannt und noch vor Produktionsbeginn berücksichtigt werden. Die Ergebnisse wurden sowohl zusammengefaßt (6) als auch sehr ausführlich (7) publiziert und stellten eine unentbehrliche Materialsammlung für alle Folgearbeiten dar.

Bis zum Ende der ersten Projektphase konnte die Entwicklung und laufende praktische Anwendung automatisationsgerechter Methoden so weit vorangetrieben werden, daß mit der Ermittlung des Normalpegels von Pb, Cd, Cu und Ni in Wasser, Körperflüssigkeiten und Haaren sowie weiteren Biomatrices begonnen werden konnte. Durch den Einsatz neuer und weiter verbesserter Meßgeräte gelang es auch, laufend die Nachweisstärke, Präzision und Richtigkeit zu verbessern. Weiter vereinfachte und weitgehend kontaminationsfreie Arbeitstechniken, vor allem für Körperflüssigkeiten wurden entwickelt und sehr sorgfältig im internen und externen Vergleich erprobt. Dabei konnten auch weitere Daten zum Einfluß spektraler Störeffekte, zum Verhalten der Graphitrohre bei der elektrothermalen Technik, sowie zum Einfluß der jeweiligen Matrix gewonnen werden. Neben dem schon frühzeitig ausgearbeiteten Verfahren für Nickel in Harn, das sowohl Aufschluß-Extraktion (21) wie Direktextraktion erlaubt (31), wurde vor allem an der Entwicklung eines Verfahrens gearbeitet, das die Bestimmung von Blei und Cadmium in Blut rasch und weitgehend störungsfrei ermöglichen sollte. Das

Verfahren basiert auf einer Vorbehandlung des Vollbluts mit verdünnter Salzpetersäure. Dadurch werden sowohl Eiweißanteile entfernt (Zentrifugation) wie die Restmatrix, die die zu bestimmenden Schwermetalle enthält, soweit modifiziert, daß kaum noch spektrale Störungen bei der atomabsorptionsspektrophotometrischen Bestimmung von Blei (36) und vor allem von Cadmium (37) auftreten. Neben der hervorragenden Eignung für die automatisierte Probendosierung sind diese Verfahren in allen derzeit kommerziell angebotenen elektrothermalen Systemen ohne Einschränkung anwendbar und benötigen keinerlei technische Modifikationen der Meßanordnung. Im Gegensatz zu den meisten Verfahren, die eine sehr exakte Einhaltung der Temperaturprogramme - vor allem für Cd - benötigen, ist die Optimierung jeder Graphitküvette nach unserem Verfahren ohne Schwierigkeiten möglich, es wird lediglich die normale Funktion der Deuteriumkompensation vorausgesetzt (35,36,37,38,39). Die neueste Version der Cd-Methode erlaubt Bestimmungen bis herunter zu $0,2 \mu\text{g Cd/l}$ Vollblut, die Nutzung der Programmierbarkeit der modernsten Graphitküvetten, wie z.B. HGA 500, auch Cd-Bestimmungen im Harn nach einer Direktmethode (37). Letzteres ist allerdings nur möglich, wenn eine dieser sehr vielseitigen Graphitküvetten zur Verfügung steht; ist dies nicht der Fall, oder liegen äußerst niedrige Cd-Gehalte im Harn vor, so muß, z.B. mit NaDDC, extrahiert werden.

Parallel zur methodischen Entwicklung für die automatisierte AAS wurde 1978 die Anpassung von bis zu sechs Atomabsorptionssystemen an den PDP-Rechner 11/T10 AB mit optischer und graphischer Datenausgabe begonnen, wobei sich zunächst vor allem technische Schwierigkeiten ergaben, nachdem ein Grundprogramm erstellt war. Dennoch gelang es schon bald im Rahmen von Routinemessungen für Blei im Blut, das System zumindest für ein AAS-Gerät zu erproben und seine Vorteile gegenüber konventioneller Auswertung in 24 h-Testläufen zu demonstrieren (36). Das weitgehend automatisierte AAS-Labor

konnte daher zumindest für die hierfür geeigneten PE 400 und 410-Systeme in Jülich realisiert werden, wobei sämtliche Geräte in einem klimatisierten Raum mit entstaubter Luft und laufender Überwachung durch eine bewegliche Fernsehkamera untergebracht wurden (vgl. Abb. 3).

Ein für den simultanen Betrieb von bis zu sechs M 400 bzw. 410-Geräten entwickeltes BASIC-Programm (AAS6 BAS) liegt nun im Detail vor (40). Das Prinzip beruht auf der Kopplung von bis zu sechs AAS-Geräten über ein CAMAC-Interface mit der PDPM mit 32 k Kernspeicher: Nach dem Aufruf startet dieses Programm mit der Initialisierung der CAMAC-Funktionen und der Abfrage der Parametereingabe. Der Analytiker wählt die zu betreibenden Geräte an und macht alle nötigen Angaben für den Programmablauf. Er kann entscheiden, ob ein Gerät direkt gestartet werden soll oder nicht. Nach dem Abschluß der Parametereingabe für ein oder mehrere Geräte beginnt das Hauptprogramm, das kontinuierlich in einer Schleife die gestarteten Geräte auf Meßwerte abfragt und weiter steuert. Dieser Zyklus kann beliebig unterbrochen, wieder fortgesetzt oder endgültig beendet werden und erlaubt damit einen vollautomatischen Betrieb.

Die Entwicklung und Markteinführung neuer technisch modifizierter AAS-Geräte (z.B. Perkin-Elmer 4000 und 5000) wird zwar wiederum neue Anpassungen in Elektronik und Software erforderlich machen. Generell kann aber gesagt werden, daß das vollautomatisierte AAS-Labor, wo für zukünftig zu lösende Aufgabenstellungen bei Umweltforschung und Umweltüberwachung auf die AAS nicht verzichtet werden kann, vor allem in der Routine notwendig ist, um statistisch ausreichendes Datenmaterial in relativ kurzer Zeit und mit begrenzter Personalkapazität zu liefern.



Abb. 3: Das automatisierte AAS-Labor;
Teilansicht mit der Datenausgabeeinheit

4.3.3 Methodische Entwicklungen für Polarographie/Voltammetrie

Die, hier nicht im Einzelnen zu erörternde, Einführung wesentlich nachweisstärkerer Methoden für toxische Metalle in Süß- und Seewasser durch Quecksilberfilmelektroden auf Glaskohle-trägern sowie durch apparative Modifikationen erschließt einen Bereich, der bisher direkten Messungen nicht zugänglich war: Die derzeit in unserem Institut angewandten DPASV-Methoden erreichen in Lösung Nachweisgrenzen 1 ng/l für Cd, Pb, Bi (8,41,42) und neuerdings etwa die gleiche Größenordnung auch für Nickel und Kobalt (43) und sind für Elemente wie Cu, Tl, As usw. mindestens ebenso nachweisstark wie die elektrothermale AAS bei im allgemeinen höherer Präzision und Richtigkeit (8,72).

In biologischen Materialien, um die es in diesem Programm zunächst ausschließlich ging, über die Arbeiten im Regen wird unter den Anwendungen noch ausführlich berichtet werden, setzen jedoch aufschlußbedingte Blindwerte Grenzen. Es ist jedoch möglich, durch Optimierung von Aufschlußverfahren und in kontaminationskontrollierter Umgebung die hohe Nachweisstärke weitgehend zu nutzen, so daß in einer steigenden Zahl von Fällen die Voltammetrie wegen ihrer Möglichkeit mindestens drei Elemente simultan zu bestimmen und der vorzüglichen Reproduzierbarkeit der Werte (8,41,42) mit den derzeit noch überwiegend angewandten AAS-Verfahren erfolgreich zu konkurrieren, ja diese unter gewissen Umständen sogar zu verdrängen vermag. Die im Rahmen dieses Programms entwickelten Verfahren zur Bestimmung der toxischen Metalle Pb, Cd und Cu in Vollblut, Harn und Wein zeigten diese Möglichkeiten deutlich auf (20,22,24,25,44) und erwiesen sich bei der Anwendung in laufenden Programmen zunächst als äußerst wertvoll zur Kontrolle der in diesen Materialien noch routinemäßig mit der AAS durchgeführten Bestimmungen. Später ist mit einem zunehmenden Routineeinsatz voltammetrischer Verfahren zu rechnen, wozu vor allem die - unter 4.3.4 beschriebene - Automatisierung beitragen dürfte.

Ein methodischer Durchbruch gelang bei der Entwicklung einer äußerst empfindlichen Quecksilberbestimmung an Goldelektroden in Meer- (Zwillings-Goldelektrode) und Süßwasser (45,46). Das nunmehr in der Enderprobung stehende Verfahren (47) hat mit einer Bestimmungsgrenze von etwa 2 ng Hg/l eine der oben erwähnten AAS-Kaltdampfmethode entsprechende Nachweisstärke, die noch mit dem Vorteil kombiniert ist, daß relativ kleine Probenaliquots (≤ 50 ml) zur Bestimmung ausreichen. Die für Messungen in Süßwasser mit höheren Hg-Gehalten konzipierte Meßanordnung mit einer einfachen rotierenden Goldelektrode (RGE) ist auch für die Bestimmung des Total-Hg-Gehaltes in Aufschlußlösungen von biologischen Proben (z.B. von Fischfilet) nach der unter 4.2.1 beschriebenen UV-Bestrahlung geeignet (48).

4.3.4 Automatisierung von Polarographie/Voltammetrie

Im Gegensatz zur verhältnismäßig einfachen Signalverarbeitung bei der Atomabsorptionsspektrophotometrie, AAS-Geräte liefern unter regulären Bedingungen bereits normierte Peakhöhen oder Peakflächenwerte an den Rechner, ist bei elektroanalytischen Verfahren die Problemstellung komplexer: Zunächst einmal sind Daten von durchschnittlich 4 simultan zu bestimmenden Elementen in Form zahlreicher Einzelsignale zu verarbeiten, was eine beträchtliche Speicherkapazität erfordert und z.B. den Anschluß mehrerer Geräte an etwa eine PDP 11 kaum ermöglichen dürfte. Darüber hinaus können wechselnde Matrixbestandteile, die rechnerische Peakauswertung durch veränderliche Grundströme erschweren, die laufend ermittelt und als Korrekturfaktoren des polarographischen Peaks verarbeitet werden müssen.

Die pulsinversvoltammetrische Bestimmung von Cd, Pb, Cu und Zn in Wasserproben wurde daher im Laufe des Programms nach zwei verschiedenen Prinzipien automatisiert:

- Zur ständigen Überwachung von Grund-, Roh- und Trinkwasser wurde ein robuster, für zuverlässigen Langzeitbetrieb geeigneter, kostengünstiger Automat entwickelt (49). Die Basis des Systems ist ein Steuergerät, das einen Siemens SAB 8080 Mikroprozessor enthält. Das Gerät entnimmt in vorprogrammierbaren Zeitabständen von 1 - 12 Stunden eine Wasserprobe und führt alle weiteren Arbeitsschritte automatisch durch, d.h. Spülen der voltammetrischen Zelle, Einspeisen eines bestimmten Probenvolumens, Entlüften der Zelle, die kathodische Anreicherung durch Vorelektrolyse, das anodische Auflösen ("stripping") des Amalgams unter gleichzeitiger Registrierung der voltammetrischen Kurve, Zugabe der Eichlösungen (standard addition), die Wiederholung des Meßprogramms und Abschaltung

des Geräts. Die Apparatur ist gegen Störungen verschiedener Art gesichert. Wenn es sich um eine vorübergehende Störung handelt, wird die Bestimmung wiederholt. Ist die Störung ernsterer Art, so wird auf Ruhestellung geschaltet und ein akustisches Signal betätigt. Diese erste vollautomatische Apparatur wurde im wesentlichen unter Verwendung handelsüblicher Geräte (Polarograph PAR 174A) realisiert. Das System hat seine erste Erprobung in einem Wasserwerk bereits erfolgreich bestanden. Die - derzeit noch in der Entwicklung befindliche - modernere Version basiert auf dem Prototyp - eines selbstentwickelten Polarographen. Das Polarogramm wird in einen programmierbaren Festspeicher von 4 K eingegeben. Um eine möglichst große Flexibilität zu erreichen, werden zusätzlich verschiedene Parameter in einen Schreib-Lese-Speicher von 1 K eingegeben, so daß sie erforderlichenfalls vor dem Meßzyklus neu eingestellt und dann in das Gesamt-Programm übernommen werden können. Die Arbeitsschritte werden optisch am Panel angezeigt. Der Prototyp des neuen Automaten, allerdings nur mit einem PAR 174, konnte sowohl auf der Achema 1979 wie der diesjährigen ENVITEC in Düsseldorf bereits im Betrieb vorgeführt werden (vgl. Abb. 4).

- Eine merkliche Erhöhung des Probendurchsatzes bei Routinebestimmungen in Wasserproben und Aufschlußlösungen biologischer Matrices würde den einzigen gravierenden Nachteil der Voltammetrie gegenüber anderen instrumentellen Analysemethoden - z.B. der AAS - beseitigen. Dieses zweite Prinzip wurde auf der Grundlage der in unserem Institut entwickelten Methoden zur Ultraspurenbestimmung mit rotierenden Quecksilberfilmelektroden studiert und führte ebenfalls zur Entwicklung eines Prototypsystems (Halbautomat). In Zusammenarbeit mit dem Zentrallabor für Elektronik (ZEL) der KFA wurde hierfür ein Interface zum PDP 11/10-Rechnersystem

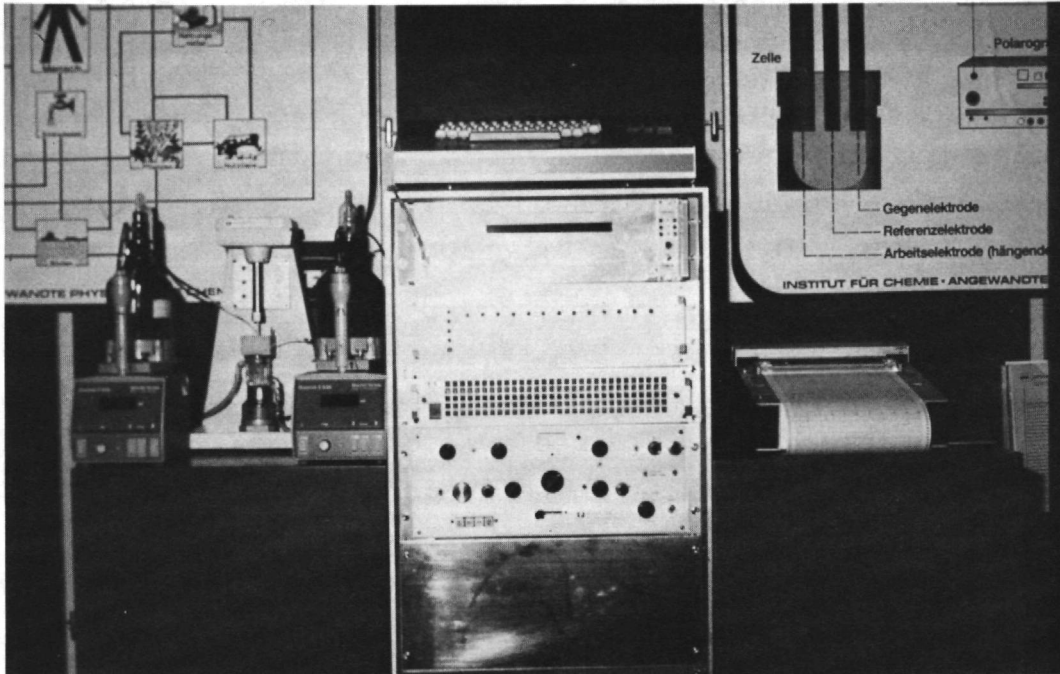


Abb. 4: Neueste Version des Automaten zur voltammetrischen
Trinkwasserüberwachung



Abb. 5: Multizellenblöcke für die automatisierte voltammetrische Bestimmung mit dem automatischen DPASV-System

entwickelt. Letzteres führt die automatische voltammetrische Analyse einschließlich der Datenverarbeitung durch. Das neu entwickelte Gerät besitzt eine digitale, vom Rechnerprogramm gesteuerte, Spannungsquelle, die die Programmspannung erzeugt. Die Spannung wird mittels eines Potentiostaten auf die Zelle gelegt. Der durch die Zelle fließende Strom wird digitalisiert, gespeichert und weiter im Rechner verarbeitet. Der Rechner ermittelt mit Hilfe der ersten voltammetrischen Kurve die erforderliche Standardzugabe, die dann automatisch durchgeführt wird und eine angenäherte Konzentration ergibt. Je nach der erforderlichen Präzision erfolgen eine zweite und eventuell weitere Zugaben. Die Konzentrationen werden dann berechnet und ausgedruckt, die entsprechenden voltammetrischen Kurven aufgezeichnet.

Von diesem System läuft seit 1979 der erste Schritt, d.h. die automatische Ausführung des Arbeitsablaufs der voltammetrischen Zelle. Das endültige System wird den Anschluß von 4 - 8 Einzelzellen mit Hilfe des Interface ermöglichen. Die technische Anordnung dieses Zellenblocks wurde ebenfalls bereits im Prinzip nach Detailentwicklungen erprobt (50), vgl. Abb. 5.

4.3.5 Automatischer Niederschlagsprobensammler

Eine Grundvoraussetzung für die zuverlässige voltammetrische Spurenmetallbestimmung in Niederschlägen, für die ebenfalls geeignete Methoden im Rahmen dieses Programms ausgearbeitet wurden, die eine Bestimmung der Elemente Pb, Cd, Cu, Zn und auch Se erlauben (51, 52), ist eine optimierte Probennahme. Sie erfolgt mit einem im Institut konstruierten automatisch arbeitenden Niederschlagsprobensammler (53), der in Abb. 6

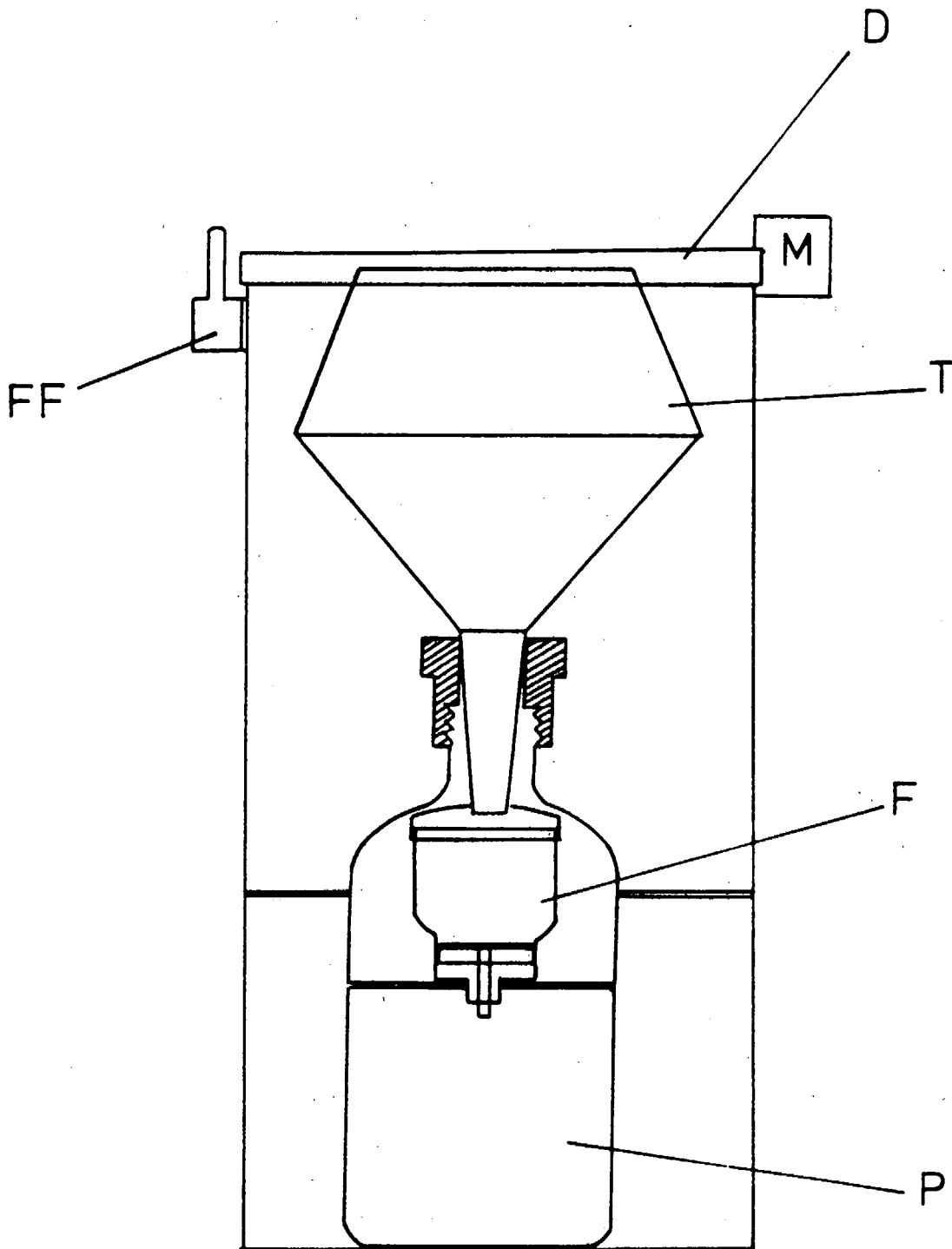


Abb. 6: Automatischer Regenwasserprobensammler

FF - Feuchtigkeitsfühler, D - Deckel, M - Elektromotor,

T - Trichter, F - Filtriereinrichtung, P - Probenahmegefäß.

schematisch dargestellt ist: Er enthält einen Polyäthylenbehälter P, in den über einen Trichter T der Niederschlag fließt. Dabei werden durch ein am Ende des Polyäthylentrichters angebrachtes Filter mit 0,45 µm Porenweite zugleich im Regenwasser suspendierte Schwebstoffe abgetrennt. Der Sammler hat einen Feuchtigkeitsfühler FF, der den das Öffnen und Schließen des Sammlers veranlassenden Elektromotor M ein- und ausschaltet. Dadurch wird erreicht, daß der Deckel D sich erst bei einsetzendem Niederschlag automatisch öffnet. Mit Beendigung des Niederschlages endet auch die Befeuchtung des beheizten Feuchtigkeitsfühlers und der Deckel des Sammlers schließt sich wieder. Hierdurch wird sichergestellt, daß während der niederschlagsfreien Zeiten kein Spurenmetalle enthaltender Staub in den Sammler gelangt und somit die in den gesammelten Regenwasser- und Schneeproben ermittelten Metallgehalte eindeutig dem Eintrag mit den Niederschlägen zugeordnet werden können. Die Anbringung des Sammlers in 2 m Höhe verhindert weitgehend Verfälschungen durch hochgeschleuderte Bodenpartikel bei heftigen Regenfällen. Analog zu den bereits entwickelten Reinigungsprozeduren für die Probenahmegefäße (11,13) müssen sämtliche mit dem Niederschlag in Berührung kommende Kunststoffteile vor dem Einsatz sorgfältig gereinigt werden, um Kontaminationen ausschließen zu können.

4.3.6 Massenspektrometrie

Ab 1976 wurde ein älteres Varian MAT CH-5-TH Massenspektrometer für Isotopenverdünnungsanalysen (Pb und Tl) und Isotopenverhältnismessungen in Umwelt- und Standardmaterialien umgebaut und modernisiert. Dazu war es nötig, ein modernstes Verstärkersystem einzubauen sowie Massenprogrammierung und

Auswertung durch den Anschluß eines HP 9825A-Rechners zu ermöglichen. Diese Modifikationen führten sowohl zu einer deutlichen Verbesserung der Meßgenauigkeit für Isotopenhäufigkeitsmessungen wie zu einer Verdoppelung des Probendurchsatzes, so daß Ende 1978 das Programmziel - quantitative Bestimmung von Pb und Tl und Bestimmung der Isotopenhäufigkeit von Pb in Kohle - Proben verschiedenartiger Herkunft erreicht werden und mit der laufenden Anwendung der Methode begonnen werden konnte. Isotopenhäufigkeitsmessungen am "Common Lead Isotopic Standard" (NBS Standard Reference Material 981) zeigten, daß die Abweichungen der gemessenen Isotopenverhältnisse 208/204, 107/204 und 206/204 vom zertifizierten Wert in jedem Falle geringer als 0,5 % waren (27,54). Dies ist in ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer, international anerkannter Laboratorien, die Abweichungen der gleichen Größenordnung berichtet haben.

4.3.7 Bioakkumulation bzw. Schwermetalltransport in einem aquatischen Laborökosystem

Geplant war, in automatisierter Form Daten zum Einfluß toxischer Substanzen auf die Vermehrung der Biomasse unter gleichzeitiger Akkumulation der toxischen Substanzen (zunächst für Cd) zu erhalten. Im radioaktiven Trakt des Instituts für Chemie wurde daher ab Ende 1977 eine Anlage aufgebaut, deren Kernstücke ein Fermentor zur Aufrechterhaltung einer kontinuierlichen Algenkultur, einige Bioreaktoren sowie ein Massenspektrometer GD150 zur Ermittlung der Photosynthese über die CO₂-Bilanz war. Bei der Erprobung der Einzelkomponenten des völlig neuartigen Systems zeigten sich jedoch im Laufe des Jahres 1978 und Anfang 1979 noch erhebliche Mängel. So mußte z.B. die massenspektrome-

trische Meßanordnung zur CO₂-Assimilation nach unbefriedigenden Testläufen modifiziert und neue Reaktionskammern für die zunächst vorgesehenen halbautomatischen Akkumulationsversuche entwickelt werden.

Nachdem die apparativen Vorarbeiten zu einer befriedigenden Funktion der Versuchsanlage führten, konnten Mitte 1979 erstmals Serienversuche mit der Alge *Thalassiosira Rotula* durchgeführt werden. Dabei ergab sich jedoch, daß die aus Stahl gefertigten Kulturgefäße der verwendeten Biostaten offensichtlich zu einer Metallkontamination der Algenkulturen führten und diese zusätzlich durch das Rührwerk mechanisch geschädigt wurden. Ähnliche Schwierigkeiten ergaben sich mit der Filtrationsanlage für die Meerwasser-Druckfiltration. Durch die Verwendung metallfreier Glasfilter und von Glasvorratsgefäßen konnten endlich Nährlösungen hergestellt werden, in denen Kulturen von *Thalassiosira Rotula* in Petri-Schalen und 1 l-Batchgefäßen wachsen.

Zur Behebung der mechanischen Störungen wurden Biostatgefäße aus Glas angefertigt, die kein Rührwerk aufweisen und die schonende Durchmischung der Algensuspension durch eine erzwungene Strömung nach dem air-lift-Prinzip erreichen. Die Testläufe dieser modifizierten Anordnung dauerten zum Ende des Berichtszeitraumes noch an.

5. Das Mobile Labor

Auf der Basis eines Daimler-Benz Kastenwagens L 508 D wurde Ende 1976 mit dem Aufbau eines mobilen Labors für ausgedehnte Probenahme- und Meßfahrten in der Bundesrepublik und anderen EG-Staaten begonnen. Eine detaillierte Beschreibung des Fahrzeugs wurde kürzlich als Bericht der Kernforschungsanlage Jülich publiziert (55). Das Fahrzeug besitzt eine vielseitige und variable Innenausstattung, d.h. je nach Einsatzart austauschbare Arbeitstische, Kühleinheiten usw. Eine in der KFA entwickelte Stromversorgungseinheit erlaubt die Stromversorgung der Kühleinheiten während der Fahrt und im stationären Betrieb ausreichende Leistung für alle denkbaren Aufgaben wahlweise aus dem Ortsnetz oder einem 7.5 kW Diesel-Aggregat, das in einem Einachs-Anhänger mitgeführt werden kann. Bei optimaler Stromversorgung über das Netz bzw. das obenerwähnte Dieselaggregat im Feldbetrieb können gleichzeitig die Laminarboxen zur Entstaubung der Zuluft, Kühlaggregate, Spurenmeß- (AAS- und/oder DPASV) und Aufschlußsysteme betrieben werden, so daß man das Fahrzeug als mobiles Spurenmeßlabor, Reinraumlabor oder Labor für Probenvorbereitung benutzen kann. Ein Dachgepäckträger, ein Vorzelt, sowie Sonderaufbauten zur Windmessung und zum Sammeln von Staub- und Niederschlagsproben ergänzen die Ausstattung. Von der Inbetriebnahme 1977 bis zum Ende des Berichtszeitraumes wurden, vorwiegend bei Probenahme- und Meßfahrten, insgesamt 36.913 km ohne nennenswerte technische Störungen erfolgreich zurückgelegt (vgl. die Übersicht in Tabelle 3).

Tabelle 3: Übersicht über die Probenahme-, Meß- und sonstigen Fahrten des Mobilien Labors vom 25.4.1977 - 31.12.1979

Anlaß der Fahrten	Gesamtdistanz (km)
Meßfahrten im europäischen Küstenbereich (Nordsee und Mittelmeer)	24 147
Rhein- und Maasprogramm	6 396
Deutsches Regenwasserprogramm	4 629
Transport-, Wartungs- und Testfahrten	1 237
Fahrt zur Achema 1979	509
Total	36 913

Zukünftig ist beabsichtigt, das Mobile Labor stärker als bisher für Vor-Ort-Messungen, als Ultraspurenverstärkungslabor und zur Probenvorbereitung unter Reinraumbedingungen für das BMFT-Folgeprojekt "Pilotumweltprobenbank" einzusetzen.

6. Analytische Qualitätskontrolle

Die laufende Entwicklung mechanisierter bzw. automatisierter Verfahren und ihr zunehmender Einsatz bei den in Kapitel 7 beschriebenen Untersuchungen erforderte die Durchführung interner und externer Vergleichsmessungen, um Anhaltspunkte für die Zuverlässigkeit der jeweils angewandten Methoden zu bekommen. Darüber hinaus konnte, dank der relativ raschen Verfahren, die absolute Zahl der Blindwert- und Arbeitsstandardmessungen weiter erhöht werden, um die Reproduzierbarkeit weiter zu verbessern. Derzeit liegt der Anteil der laufenden Kontrollen im Mittel bei rund 25 % aller Messungen.

6.1 Interne Vergleichsmessungen

Interne Vergleichsmessungen vor allem zwischen DPASV und AAS wurden laufend in einer Vielzahl von Proben, hauptsächlich für die Elemente Pb, Cd und Cu, neuerdings auch für Tl, durchgeführt und ergaben stets eine akzeptable Übereinstimmung, wobei auch sehr häufig Standardreferenzmaterialien des NBS herangezogen wurden. Hierüber wurde im Detail in zahlreichen Publikationen der letzten Jahre berichtet (8,12,14,20,21,24,28,35,36,37,38,44,48,56,57,58).

6.2 Externe Vergleichsmessungen/Ringversuche

Zur weiteren Absicherung der Daten wurde von 1973 - 1979 an zahlreichen Ringversuchen und langdauernden Qualitätskontrollprogrammen teilgenommen, die zusammenfassend in Tabelle 4 aufgelistet sind. Diese Arbeiten stellten durchweg die Leistungsfähigkeit unserer weitgehend mechanisierten bzw. automatisier-

Tabelle 4: Übersicht über von 1973 - 1979 mit unserer Beteiligung durchgeführte nationale und internationale Ringversuche, AAS ab 1976 ausschließlich in automatisierten Versionen

Jahr(e)	Element(e)	Matrix	Bemerkungen
1973-79	Pb	Vollblut	Dept. of Employment, U.K., "NQCS"-Programm
1974	Multielementbestimmungen	Seegrass	IAEA, Monaco
1974-75	Pb, Cd, Pb	Nahrungsmittel	BGA, Berlin, national
1975-79	Pb, Cd, Cu, Hg	Marine Organismen	IAEA, international
1975	Cd	Vollblut, Urin	Karolinska Institut, Stockholm, international
1975-76	Pb	Vollblut	BGA, Berlin, international
1975	As, Se	div. Biomatrices	JAOAC, international
1976	Pb, Cd, Cu	Flußwasser	EPA, international ⁺
1976	Hg	Fischmuskelp Proben	international
1976-77	Pb, Cd, Cu, Hg, Zn	Flußsedimente	national
1976-79	Pb, Cd, Cu, Hg	div. Standardmat.	Eurisotop, Brüssel international
1976-79	Ni	Urin, Serum	IUPAC, international
1977	Pb	Weinproben	BGA, Berlin, national
1978	Cd, Co, Cu, Ni, Pb	Abwasser	GDCh, national
1978-79	Cd	Vollblut	IUPAC, international
1978-79	As	div. biol. Material	national
1979	As, Cd, Cu, Hg, Pb, Ni	Haarstandard	IAEA, Wien, international
1979	Tl	Urin	national
1979	Pb, Cd	Rinderblut, lyoph.	EG, Brüssel international

Anmerkungen: ⁺ Die Ergebnisse dieser Studie sind derzeit im Druck (59). Bei den o.a. Ringversuchen waren häufig mindestens zwei unabhängige Methoden, teilweise sogar in verschiedenen Versionen (z.B. AAS/direkt-AAS nach Aufschluß und/oder Extraktion), beteiligt. Die Richtigkeit unserer Werte dürfte im allgemeinen auf $\pm 30\%$ im Spurenbereich (≤ 100 ppb) nach diesen Ergebnissen veranschlagt werden.

ten Methoden unter Beweis und hatten nicht zuletzt einen wesentlichen Anteil an der objektiven Datensicherung für das gesamte Programm.

Aufgrund der zunehmenden Bedeutung von zuverlässigen Arsenwerten für weitere Studien zur Biotransformation des Arsens in der marinen und terrestrischen Umwelt wurden für dieses Element in den letzten beiden Jahren besonders sorgfältige interne (35) und externe Vergleichsmessungen durchgeführt. Ein Beispiel für einen externen Methodenvergleich in verschiedenen biologischen und Standardmaterialien ist in Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5: Laborvergleich: Arsen in Standard- und biologischen Materialien; Werte in $\mu\text{g/g (ppm)}$ Trockensubstanz $\pm$ rel. Standardabweichung (RSD). Es wurden verschiedenartige Probenvorbereitungstechniken mit anschließender Hydrid-AAS verwendet.

Material	Dieses Institut		Externes Vergleichslabor	
Kabeljau-Arbeitsstandard	9.1	± 0.2	9.0	± 0.2
Ref.-Material CCR-FD4	0.13	± 0.01	0.13	± 0.02
Dissostichus, Filet	1.6	± 0.3	2.2	± 0.3
Krill-Homogenat	2.7	± 0.2	3.2	± 0.2
Schweineleber I	0.02	± 0.005	0.03	± 0.005
Schweineleber II	0.009	± 0.003	0.008	± 0.003

Die kürzlich in der Bundesrepublik beobachtete punktuelle Umweltbelastung durch Thallium erfordert besondere analytische Anstrengungen, um das Ausmaß der Tl-Belastung ausgewählter Kollektive präzise zu erfassen. Im Rahmen eines Beitrags zu

diesem Programm wurden von uns im Vergleich zu einem Labor, das vor allem abweichende Probenvorbereitungstechniken anwendet, Tl-Werte in Urin bestimmt. Die gute Übereinstimmung unserer Methode (Direktextraktion ohne besondere Probenvorbereitung) mit derjenigen des Vergleichslabors (kompletter Aufschluß des Probenmaterials vor der Extraktion) ist recht befriedigend und zeigt, daß für Übersichtsmessungen die rasche und wenig zeit- und materialaufwendige Direktextraktion durchaus ausreicht.

Tabelle 6: Vergleichsmessungen von Tl in Urinproben,
Werte in $\mu\text{g/l (ppb)}$, belastetes Kollektiv

Probe Nr.	Dieses Institut	Externes Vergleichslabor
1	2.5	2.5
2	0.5	0.7
3	4.2	6.0
4	0.8	1.3
5	8.5	9.3
6	17.3	18.5
7	10	11
8	35	30
9	1.7	4.3
10	2.0	3.0

6.3 Charakterisierung von Standardmaterialien

Zur zuverlässigen Spurenanalyse sind Standard-Referenzmaterialien für eine Reihe wichtiger Probentypen unumgänglich. Die Spurenelementgehalte in diesen Materialien sollen in möglichst engen Grenzen bekannt sein. Aus diesem Grunde wurde seit 1978 verstärkt an der Charakterisierung von Materialien gearbeitet, die zunächst

von Euratom Ispra zur Verfügung gestellt worden waren. Drei Pflanzenproben konnten hierbei mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie (IDMS), der Voltammetrie und der AAS bereits recht gut in ihrem Pb-Gehalt charakterisiert werden, wie in Tabelle 6 gezeigt wird. Vorläufige Daten für drei Trockenblutproben, einen Phytoplankton- und einen Haarstandard sowie eine Sedimentprobe (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb) wurden in der gleichen Zeit ermittelt und gemeinsam publiziert (12).

Tabelle 7: Bestimmung von Pb in pflanzlichen Standardmaterialien mit der Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie (IDMS), der Differentiellen Pulsvoltammetrie (DPSV) und Elektrothermaler Atomabsorptionsspektrophotometrie ETAAS), Werte in $\mu\text{g/g (ppm)} \pm \text{SD}$

Material	IDMS	DPASV	FAAS	Mittelwert
Ölbaumblätter	61.6 ± 0.7	61.5 ± 0.5	60 ± 3	61.0 ± 0.9
Wassermoose	53.1 ± 1.1	(4.5 ± 3)	52 ± 2	$52.5 \pm 0.8^{+)}$
Wasserpest	20.7 ± 0.5	22.7 ± 0.6	21.5 ± 0.5	21.6 ± 1.0

Anmerkung: ^{+) Mittelwert ohne DPSV-Wert errechnet}

1979 wurden Messungen in einer Boden- und mehreren Klärschlammproben für Pb, Cd, Ni, Hg und As durchgeführt und, auch im externen Vergleich, der Tl-Gehalt des Ispra-Haarstandards (12) zu 5 ± 1 ppb bestimmt, was letzteres Material gut zur Qualitätskontrolle von Tl-Bestimmungen geeignet macht.

Die Behringwerke, Marburg, experimentieren seit einiger Zeit mit Vollblutstandards auf Rinderblutbasis, die gefriergetrocknet und durch Zugabe von destilliertem Wasser wieder in eine

flüssige, rückstandsfreie Matrix verwandelt werden können. Die interne und externe Überprüfung mit AAS und DPASV ergab hervorragende Übereinstimmung für Pb und Cd sowohl im Ausgangs- wie im aufgestockten Material. Die untersuchten Proben hatten Cd-Gehalte von 0,5 - 10 und Pb-Gehalte von 50 - 450 ppb; sie konnten bei den 1979 durchgeführten Messungen bereits routinemäßig zur Qualitätskontrolle herangezogen werden. Da diese Materialien sich als homogen im Rahmen der Präzision der angewandten Methoden erwiesen und sich weitgehend analog zu Frischblut verarbeiten lassen, wurde der EG (BCR Brüssel) und der DFG empfohlen, diese Materialien als Standard-Referenzmaterialien nach einer Zertifizierungskampagne einzuführen.

7. Ergebnisse von Umweltforschungs- und Bilanzierungsstudien

Die im Laufe des Projekts neu entwickelten bzw. optimierten Methoden erlaubten die zuverlässige Bestimmung von Pb, Cd, Hg, Cu, As, Ni usw. in biologischen und Umweltmaterialien. Seit Ende 1976 wurden denn auch in Zusammenarbeit mit externen in- und ausländischen Partnern zahlreiche Bilanzierungs- und Umweltstudien durchgeführt, die teilweise bereits im Detail publiziert, teilweise noch in der Auswertung sind.

7.1 Humanmaterial

7.1.1 Blut und Urin

In der Bundesrepublik sowie in einigen weiteren EG-Ländern wurden im Vollblut verhältnismäßig niedrige Pb-Durchschnittswerte für Unbelastete gefunden. Die bisher ermittelten Daten von mehr als 1300 willkürlich entnommenen Proben zeigen bei statistisch signifikanten regionalen Unterschieden einen Mittelwert von etwa 130 $\mu\text{g Pb/l}$ für Männer und Frauen. Männer weisen etwa 140 $\mu\text{g/l}$, Frauen den deutlich niedrigeren Wert von etwa 100 $\mu\text{g/l}$ auf. In einigen Gruppen wurde gefunden, daß Raucher - vermutlich habituell bedingt - geringfügig höhere Blutbleiwerte aufwiesen. Die gefundenen Werte für Blutblei liegen in der Bundesrepublik merklich unter den bisher angenommenen Durchschnittswerten von etwa 200 $\mu\text{g/l}$ (20,36,38,60). Im Gegensatz hierzu wurden in zwei norditalienischen Kollektiven ($n = 98$) statistisch signifikant höhere Blutbleiwerte gefunden (Stoeppler et al., unveröffentlicht). Bei der Auswertung zeigte sich jedoch, daß die höheren Werte (Mittel $\geq 200 \mu\text{g Pb/l}$) nahezu ausschließlich Personen mit regelmäßigem Weinkonsum zugeordnet werden können, wobei wiederum eine Korrelation zur konsumierten Menge besteht (die Maximalwerte bei Weingenuß $> 500 \text{ ml/Tag}$ liegen über 250 $\mu\text{g Pb/l}$ Vollblut). Nach unseren bisherigen Ergebnissen liegen jedoch keine Bleiwerte in italienischen Konsum- und Spitzenweinen vor, die diese Erhöhung des Blutbleis nach bisherigem Kenntnisstand der Pb-Aufnahme erklären.

Im Verhältnis zu bisherigen Annahmen liegen die von uns gefundenen Werte für Pb im Urin ebenfalls deutlich niedriger. Die tägliche, mittlere Bleiausscheidung unbelasteter Personen wurde bisher zu ca. 35 μg angenommen. Nach unseren Messungen mit DPASV bzw. AAS ist jedoch ein Wert von $< 20 \mu\text{g}$ sehr viel wahrscheinlicher; allerdings liegt bisher noch kein statistisch ausreichendes Zahlenmaterial vor (22,25,60).

Bei Studien mit bleibelasteten Personen wurden sowohl erhöhte Pb-Werte im Blut wie Urin, mit Maximalwerten über 1.500 μg Pb/l Vollblut gefunden, wobei die Korrelation zwischen PbB und PbU zwar vorhanden aber nicht hochsignifikant war (bisher unveröffentlicht, da noch andauernde Arbeiten).

Messungen von Zn-Protoporphyrin, einem biochemischen Wirkungsparameter, im Vergleich zu PbB-Werten ergaben bei einer Fallstudie eine positive Korrelation, aber auch eine positive Korrelation beim Vorliegen von Anämien, so daß sich bei hohen ZnPP-Werten stets die Kontrolle durch Pb-Blutwerte empfiehlt, wie aus Tabelle 7 ersichtlich ist.

Tabelle 7: Blutblei (PbB) und Zinkprotoporphyrinwerte (ZnPP) in einem bleibelasteten, einem Vergleichs-, einem Kinder- und einem anämischen Kollektiv

Kollektiv	(n)	PbB ($\mu\text{g}/\text{l}$)	ZnPP ($\mu\text{g EPP}^+/\text{l}$)
Pb-belastet	(18)	540	920
unbelastet	(11)	80	130
Kinder	(6)	80	150
Anämien	(8)	40	780

Anmerkung: ⁺) Erythrozyten-Porphyrin

Cd im Vollblut bzw. Blutserum wurde bisher von anderen Laboratorien nur vereinzelt und mit einer großen Schwankungsbreite bestimmt, woraus ein wahrscheinlicher Mittelwert $< 5, \mu\text{g/l}$ abgeschätzt wurde. Im gleichen geographischen Bereich wie für Blei wurden analoge Messungen des Cd-Gehalts in Vollblut und an ebenfalls > 1300 Personen von uns durchgeführt. Es ergaben sich recht niedrige Gesamtmittelwerte von $\leq 1,5, \mu\text{g Cd/l}$ Vollblut, wobei höhere Pb-Werte schwach mit niedrigeren Cd-Werten korreliert zu sein scheinen (Italien). Statistisch signifikante Unterschiede zwischen Männern und Frauen traten nicht auf, wohl aber zwischen Rauchern (Gesamtmittelwert ca. $2, \mu\text{g/l}$) und Nichtrauchern (vgl. Abb. 7, Gesamtmittelwert ca. $1,1, \mu\text{g/l}$). Die Werte dürften erstmals ein sowohl statistisch wie exakt spurenanalytisch abgesichertes umfassendes Zahlenmaterial für Westeuropa liefern und auf Grund laufender Qualitätskontrollmessungen im wesentlichen frei von merklichen systematischen Fehlern sein (12,20,38,39,60). Sie lassen erkennen, daß bei starken Zigarettenrauchern Cd-Werte bis zum ca. vierfachen des Mittelwerts für Nichtraucher möglich sind (vgl. Abb. 8).

Die aus Radiotracerversuchen erwartete Verteilung des Cadmiums zwischen Erythrozyten und Blutserum von ca. 9 : 1 konnte erstmals durch sorgfältige Messungen mit Hilfe der neuesten Version unseres Verfahrens für Cd im Vollblut im Prinzip bestätigt werden. Es ist hieraus als sicher anzunehmen, daß beruflich unbelastete Raucher und Nichtraucher deutlich weniger als 10 % des CdB-Wertes im Blutserum aufweisen.

Cd-Werte im Urin schwanken aus physiologischen Gründen stark, da die Niere das wichtigste Depotorgan für Cd ist. Aufgrund des vorliegenden, noch immer recht inhomogenen, Datenmaterials kann derzeit für Unbelastete nur ein Mittelwert von $\leq 1, \mu\text{g Cd/l}$ Urin abgeschätzt werden, der größenordnungsmäßig gut mit bisherigen Literaturangaben übereinstimmt (12,22,24,37,60).

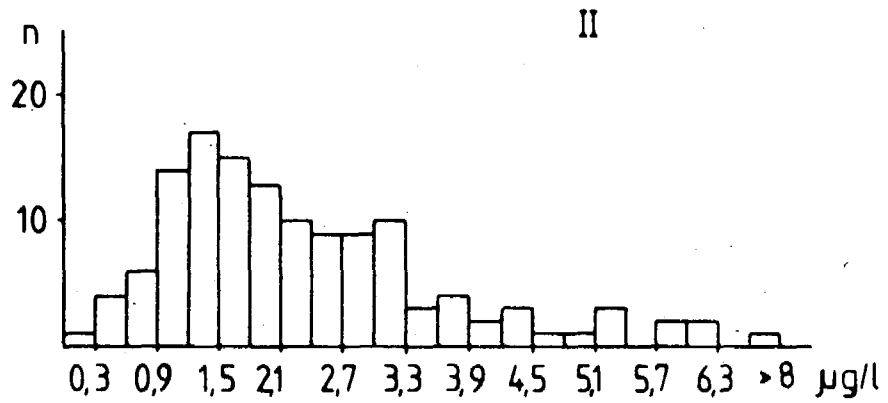
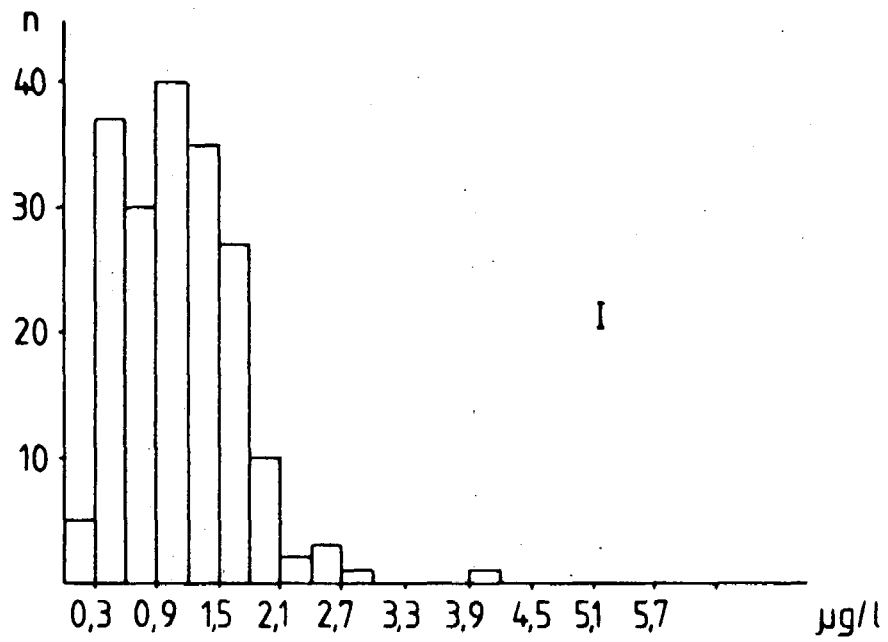


Abb. 7: Cadmium-Verteilung im Vollblut von Nichtrauchern I und Rauchern II eines ausgewählten Kollektivs in der Bundesrepublik Deutschland

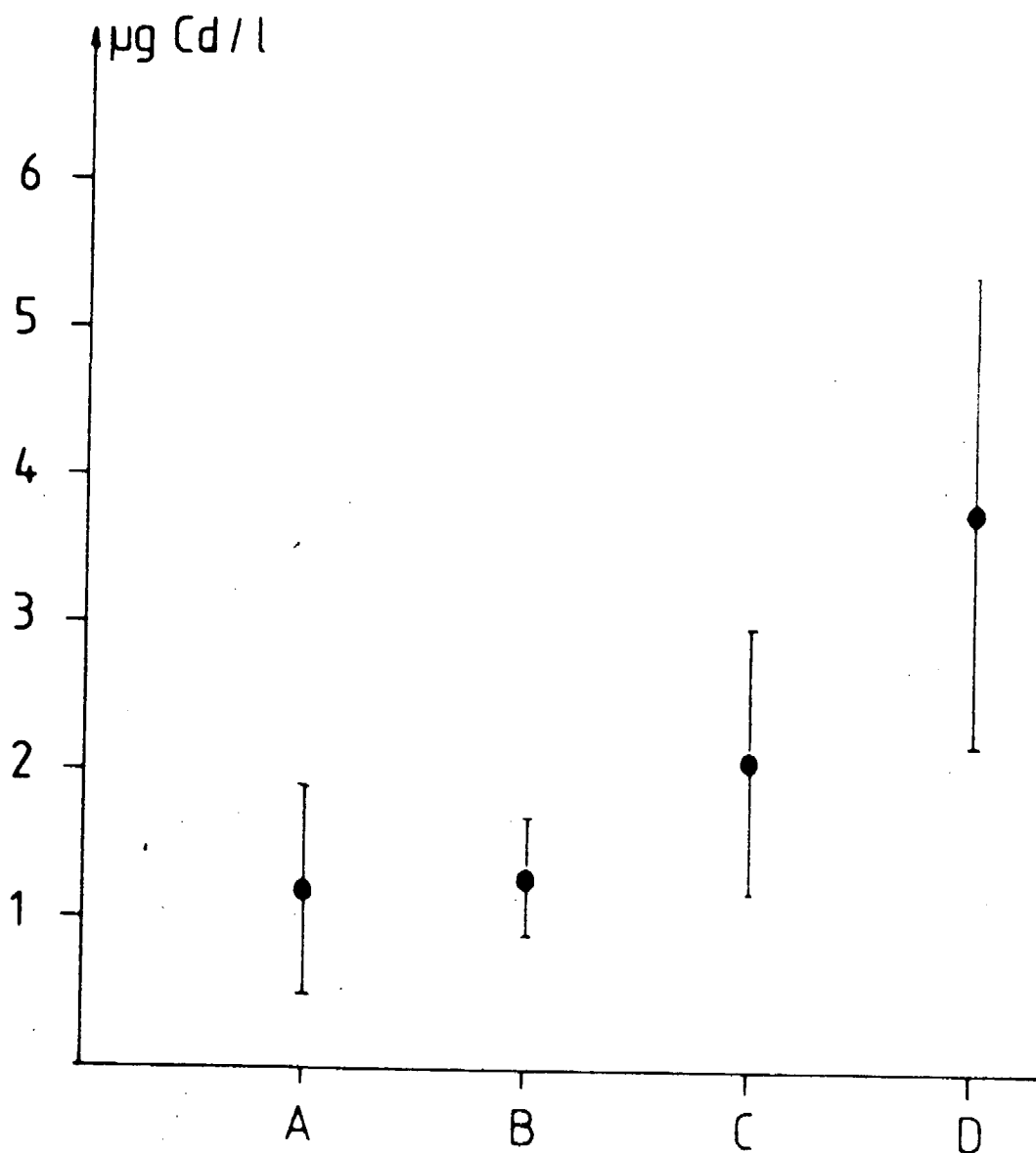


Abb. 8: Cd-Gehalte im Vollblut in Abhängigkeit von den Rauchgewohnheiten (Mittelwert und Spannweite)

- A = Nichtraucher und Raucher, die vor ≤ 6 Monaten das Rauchen aufgegeben haben (n = 189)
B = schwache Raucher (< 5 Zig./Tag) (n = 22)
C = mittelstarke Raucher (≤ 20 Zig./Tag) (n = 40)
D = starke Raucher (> 20 Zig./Tag) (n = 27)

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Arbeits- und Sozialmedizin der Universität Erlangen-Nürnberg konnten laufend Fallstudien zur Cd-Belastung in der Metallindustrie durchgeführt werden, die bisweilen stark erhöhte Cd-Werte in Vollblut und Urin ergaben (60,61) und fortgesetzt werden sollen.

Der für Ni im Rahmen zweier Untersuchungsserien gefundene Mittelwert für die Ni-Ausscheidung im Urin von etwa 3 µg Ni/Tag stimmt ausgezeichnet mit neueren Arbeiten, vor allem aus den USA und Japan überein, und konnte damit zur endgültigen Sicherung von Normalgehalten beitragen (21,31). An einer zuverlässigen Methode zur Nickelbestimmung in Vollblut wird derzeit noch gearbeitet. Ni-Werte im Vollblut sind nur größenordnungsmäßig bekannt, da die bisher überwiegend eingesetzten AAS-Verfahren deutlich durch den Eisengehalt gestört werden und die deshalb erforderlichen Trennoperationen, wie übrigens auch bei der atomabsorptionsspektrophotometrischen Ni-Bestimmung in Meerwasser, häufig zur Einschleppung von Ni führten. Wir hoffen jedoch, dieses Problem mit Hilfe unseres neuartigen extrem empfindlichen voltammetrischen Verfahrens für Nickel (43) in nächster Zeit lösen zu können.

Die Bedeutung des Arsens in der Arbeitsmedizin wie generell in der Umweltüberwachung ist derzeit mangels gesicherten Datenmaterials schwer abzuschätzen. Seiner eindeutigen Cancergenität im Arbeitsbereich steht gegenüber, daß sowohl in der terrestrischen wie der marinen Umwelt überwiegend arsenorganische Verbindungen mit recht geringer Toxizität auftreten. Erste Untersuchungen mit den in unserem Institut überprüften und hervorragend geeigneten speziellen Aufschlußmethoden (Naßaufschluß) ergaben im Urin nur dann hohe Gesamtarsenwerte, wenn Nahrung marinen Ursprungs aufgenommen wurde. Typisch lagen die Werte für Personen, die keinen Fisch essen,

bei und unter 10 µg As/l Urin und für Personen mit gelegentlichem Fischgenuß bei etwa 50 µg As/l. Kurz nach dem Genuß mariner Nahrung steigen die Werte für Gesamtarsen meist stark (bis auf 1 ppm und höher) an. Ob im Körper eine Speicherung und ein Abbau der relativ harmlosen hochmolekularen Arsenverbindungen aus marinen Quellen zu mehr oder weniger toxischen, niedermolekularen As-Verbindungen stattfindet, wird z.Zt. noch untersucht. Auf die teilweise sehr hohen Totalarsenwerte in Fischen wird unten noch näher eingegangen.

7.1.2 Haare

Die Verwendung von Haaren als Biopsie- und Autopsiematerial, vor allem bei akuten Intoxikationen, ist unbestritten. Dies zeigten auch eigene Fallstudien mit Nickel und Thallium, da bei einer einmaligen oralen oder trachealen Ingestion diese Belastung im nachwachsenden Haar reflektiert wird und daher retrospektiv noch einige Zeit sicher nachgewiesen werden kann (29,62). Die routinemäßige Verwendung von Haaren (vor allem von Kopfhaaren, Achsel- und Schamhaare werden seltener diskutiert) zum sog. "biologischen Monitoring" ist jedoch umstritten, da man trotz aller möglichen Vorsichtsmaßnahmen nur schwer zwischen dem aus dem Körper stammenden (endogenen) und dem durch äußere Einwirkung eingebrachten (exogenen) Anteil unterscheiden kann. Wir haben im Laufe dieses Programms einige grundlegende Studien durchgeführt, die sich sowohl mit Probenvorbereitungstechniken wie mit Einzeldaten für Pb, Cd, Ni und vereinzelt auch Cu beschäftigten. Selbst wenn nur das kopfnahe Haar herangezogen wird, streuen die, allerdings zumeist höheren, Werte sehr viel stärker als z.B. in Blut, Urin und Körperorganen, so daß die Verwendung von Haaren zumindest für

schwächere, umweltbedingte Belastungen fraglich sein dürfte (63). Wenn es sich jedoch, wie z.B. beim Tl, um ein Element handelt, das normalerweise nicht in merklichen Mengen in die Umwelt gelangt (Durchschnittswerte für Tl in Haaren liegen bei und unter 5 ppb), dürfte die Heranziehung von Haarproben zur Erkennung punktueller exogener (und damit möglicherweise auch endogener) Belastung stets von Nutzen sein.

7.2 Nahrungsmittel

Ein Schwerpunkt des Arbeitsprogramms lag seit 1977 in der systematischen und zuverlässigen Ermittlung des Pegels toxischer Schwermetalle in diversen Nahrungs- und Genußmitteln

7.2.1 Marine Organismen

An weit über 1 500 marinen Organismen (> 5 000 Einzelanalysen) wurden Totalquecksilber-Bestimmungen durchgeführt. Sie ergaben, in Übereinstimmung mit vorangegangenen Arbeiten anderer Autoren, im Mittelmeer im Vergleich zu Nordsee und Atlantik deutlich höhere Hg-Gehalte in pelagischen Organismen (56,64). Aus einer hinreichend großen Zahl von Stichproben, die mit Hilfe einer modifizierten GC-Technik untersucht wurden, ergibt sich, wie im Prinzip aus der Literatur bekannt, daß das Quecksilber im Fischmuskel zu > 90 % in Form des hochtoxischen Methylquecksilbers vorliegt (48). Im Gegensatz zu bisherigen Literaturangaben konnten unter Anwendung sorgfältigster Probenvorbereitungs- und Reinraumtechniken und bei ständiger Qualitätskontrolle in ausgewählten Fischfiletproben nur äußerst geringe Pb- (≤ 0.01 ppm) und Cd- (≤ 0.005 ppm) Werte ermittelt werden (58). Es ist anzunehmen, daß die bisher ermittelten hohen Pb- und Cd-Werte überwiegend auf Kontamination während

der Probenahme und der Analyse zurückzuführen sind, die tatsächliche Aufnahme von Pb und Cd durch Fischmuskelfleisch also außerordentlich gering ist. Eine Arbeit beschäftigte sich ausschließlich mit Krill, dem antarktischen Kleinkrebs, der als eine mögliche wichtige Proteinquelle der Zukunft angesehen wird, sowie mit einigen antarktischen Fischen. In diesen marinen Spezies wurden Hg, Pb, Cd, Ni, As und Cu bestimmt. In allen Proben wurden relativ niedrige Spurenmetallgehalte gefunden. In Krillmuskel lagen die Cd-Werte bei 0.05 ppm, die Bleiwerte in der gleichen Größenordnung. Die Bleiwerte dürften auf Kontamination während der Präparation des Krillmuskelfleisches an Bord der Forschungsschiffe der Deutschen Antarktisexpedition zurückzuführen sein (57).

Eine erste vergleichende Studie zum Arsen in Meerwasser und marinen Organismen wurde Ende 1979 abgeschlossen, sie enthält Daten über 26 marine Arten mit ca. 200 Organismen (65).

In Tabelle 9 sind typische Total-Arsenwerte in einigen Fischarten der Nordsee gegeben. Nach den Ergebnissen unserer ersten Studie zeigte sich im Gegensatz zu den Daten für das Quecksilber, daß man beim Arsen keine erhöhten Werte für das Mittelmeer erwarten darf, sondern daß im Gegenteil unsere - allerdings erst vorläufigen - Ergebnisse besonders hohe Werte für Fische aus der Nordsee erkennen lassen. Die Ursachen dieser besonderen As-Akkumulation sind noch unbekannt.

Da das Arsen in marinen Organismen weitaus überwiegend in Form hochmolekularer, biologisch schwer abbaubarer Verbindungen vorliegt, kann davon ausgegangen werden, daß selbst relativ hohe Konzentrationen bis 100 ppm/Frischgewicht eine geringe Toxizität haben. Dennoch muß im Auge behalten werden, daß marine und aquatische Organismen die einzige bemerkenswerte Arsenquelle in der menschlichen Nahrung darstellen.

Tabelle 9: Total-Arsen in marinen Organismen aus der Nordsee.

Die Werte sind in ppm/Trockengewicht (nach Gefrier-trocknung) angegeben. Um Werte für Frischgewicht zu erhalten, müssen die Meßwerte durch 4.9 dividiert werden.

Art (Spezies)	(n)	Mittelwert	Spannweite
Herzmuschel	5	10	8.3 - 12
Miesmuschel	5	30	29 - 36
Makrele	16	6	0.6 - 14
Hering	5	7	4 - 10
Steinbutt	5	15	11 - 18
Sprotte	7	17	14 - 21
Scholle	18	25	5 - 87
Seezunge	5	30	15 - 48
Kabeljau	5	38	23 - 60
Tintenfisch	5	40	23 - 62
Seelachs	5	47	23 - 60
Rotzunge ⁺)	6	270	85 - 470
Kliesche ⁺)	5	410	325 - 630

Anmerkung: ⁺) aus norwegischen Küstengewässern

7.2.2 Kleinkinder- und Grundnahrungsmittel

In Kleinkinder- und Grundnahrungsmitteln wurden Cd, Pb, Cu und Hg bestimmt und im allgemeinen nur sehr geringe Konzentrationen an Cd, Pb und Hg gefunden. Die Pb-Mittelwerte lagen deutlich unter 100, die Cd-Mittelwerte unter 50 und die Hg-Mittelwerte unter 10 ppb (66), vgl. hierzu Tabelle 10.

Tabelle 10: Spurenmetalle in Kleinkinder- und Babynahrung,
Werte in ng/g (ppb) "aktuelles Gewicht"

Probentyp	Proben- zahl	Cd	Pb	Cu	Hg
Fruchtsäfte	(77)	≤ 2 - 5	< 10 - 90	150 - 500	≤ 2 - 10
Karottensäfte	(23)	7 - 40	< 10 - 15	160 - 500	≤ 2
Karottenzube- reitungen	(4)	10 - 40	< 10 - 40	300 - 450	≤ 2
Mono- und Di Saccharide	(20)	≤ 2 - 5	≤ 20	50 - 350	≤ 2
Oligosaccharide Pulver	(9)	≤ 2 - 7	≤ 20	150 - 2000	≤ 2
Oligosaccharide flüssig in Dosen	(4)	≤ 2	100 - 300	-	≤ 2
Maisstärkeprod.	(20)	≤ 2 - 7	≤ 20 - 60	50 - 1000	≤ 2 - 4
Zwiebackprod.	(8)	10 - 50	≤ 20	800 - 1300	≤ 2 - 5
Getreideprod.	(27)	10 - 50	≤ 20 - 60	2000 - 5000	≤ 2 - 10
Gemüsebreie	(3)	10 - 30	≤ 20 - 30	300 - 400	3 - 5

7.2.3 Wein

Zusätzlich zu einer bereits veröffentlichten Studie über Spurenmetallgehalte in Weinen (44) wurde zwischenzeitlich eine größere Zahl von Weinproben verschiedener europäischer Weinbaugebiete mit der AAS auf Pb, Cd, Ni, Cu und As untersucht. Die Qualitätskontrolle erfolgte für Pb, Cd und Ni mit Hilfe der DPASV (67). In Tabelle 10 sind diese (noch unveröffentlichten) Werte zusammengefaßt. Sie zeigen, daß die Schwermetallgehalte in Wein relativ niedrig sind, was in gleichem Maße auch für italienische Weine gilt (vgl. die unter 7.1 erwähnten erhöhten Bleiwerte im Vollblut von Wein trinkenden Personen).

Tabelle 11: Schwermetallwerte in Wein, Angaben in mg/l (ppm)

Element	Probenzahl(ca.)	Mittelwert	Anmerkungen
Pb	320	0.140	11 Proben über 0.5
Cd	250	0.002	4 " " 0.005
Cu	90	0.370	5 " " 1.00
Ni	220	0.060	20 " " 0.100
As	120	0.010	5 " " 0.020

7.3 Eintrag toxischer Metalle mit Niederschlägen

Die Untersuchungen zum Eintrag von Pb, Cd, Zn, Cu und teilweise Se mit Niederschlägen auf die Vegetationsdecke begannen Ende 1978. Im Jahre 1979 wurde eine regionale vergleichende Studie zur Bodenbelastung mit Pb, Cd, Cu und Zn in Stolberg (Metallindustrie) und Inden (Großraum Stolberg, aber ländlicher Bereich ohne industrielle Quellen) durchgeführt.

Aus den in Tabelle 12 gegebene Daten über den Eintrag der erwähnten Schwermetalle an den beiden Probenahmestellen ist deutlich die stärkere Belastung der Industrieregion zu erkennen, obwohl in Inden noch eine gewisse restliche Belastung durch den nahegelegenen Raum Stolberg auftritt.

Bisher gibt es keine gesetzlich festgelegten Grenzwerte für toxische Metalle in Niederschlägen; tolerierbare Werte für Industriegebiete sind noch in der Diskussion. Da der aus der Atmosphäre kommenden Verschmutzung gegenwärtig große Bedeutung beigemessen wird, wurde ein nationales Langzeit-Regenwasserprogramm, in dem an 15, nach ökologischen Gesichtspunkten ausgewählten, Probenahmestellen, Niederschläge gesammelt und auf toxische Stoffe untersucht werden, begonnen. Unser Institut beteiligt sich seit Herbst 1979 mit der Bestimmung

Tabelle 12: Eintrag von Cd, Pb, Zn und Cu mit den Niederschlägen auf die Vegetationsdecke im Stolberger Raum und im benachbarten ländlichen Gebiet bei Inden
(Durchschnittswerte des Jahres 1979)

Metall	Gesamteintrag ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{Tag}$)		Verhältnis		pH-Werte		Niederschlagsmenge $\text{l}/\text{m}^2/\text{Tag}$	
	Stolberg	Inden	Stolberg	Inden	Stolberg	Inden	Stolberg	Inden
Cadmium	1.9	0.62	3.1		4.04		2.13	2.27
Blei	118	36.3	3.25					
Zink	108	58.1	1.9					
Kupfer	10.9	4.7	2.3					

Windrichtung: Südwest
Windstärke: mittelstark 2-3 Beaufort

der oben genannten toxischen oder potentiell toxischen Metalle. Die beschriebenen automatischen Niederschlagsprobensammler und das bewährte voltammetrische Verfahren werden hierfür verwendet (51,52,53). Erste Ergebnisse aus Essen geben einen Einblick in die Situation für toxische Metalle in dieser sorgfältig überwachten Industrieregion. Der Eintrag für die toxischen Metalle Blei und Cadmium liegt hier durchschnittlich noch höher als die Werte 1979 für den Stolberger Raum.

7.4 Spezielle Studien über toxische Metalle in der Umwelt

7.4.1 Pb und Tl in Kohle

- Die massenspektrometrischen Untersuchungen zum Pb und Tl in Kohleproben aus der Bundesrepublik ergaben, daß Pb in der Steinkohle im wesentlichen folgende Isotopenverhältnisse aufweist: $208/209 = 38,3$ und $206/207 = 1,19$. Für Braunkohle wurden 29,8 bzw. 1,16 ermittelt. Eine Differenzierung verschiedener Pb-Emittenten ist nun davon abhängig, welche Isotopenzusammensetzung z.B. das Blei in handelsüblichen Antiklopfmitteln von Vergaserkraftstoffen hat. Die Ermittlung des Pb- und Tl-Gehaltes mit massenspektrometrischer Isotopenverdünnungsanalyse (Kontrollverfahren: Elektrothermale AAS) ergab in Steinkohle 5 - 80 ppm Pb und 0.09 - 1.2 ppm Tl und in Braunkohle im Mittel 5 ppm Pb und 1 ppb Tl. Alle Werte beziehen sich auf Trockengewicht (27,54).

7.4.2 Schwermetallbelastung des Rheins

- Die Bestimmung von Pb, Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, As und Se in Rheinsedimenten vom Bodensee bis Emmerich, sowie von Pb, Cd und Cu in Wasser und partikulärer Materie ergab im Vergleich zu

vorangehenden Studien anderer Autoren teilweise abweichende Werte, die im wesentlichen wohl auf wirkungsvollere Kläranlagen (niedrigere Werte) oder zusätzliche Belastung durch industrielle Abwässer (höhere Werte) hindeuten. Generell wurde jedoch eine Erniedrigung der Gesamtbelastung des Rheins mit Schwermetallen nicht beobachtet. Die Daten sind derzeit noch in der detaillierten Auswertung (68).

7.4.3 Zur Biotransformation anorganischer Bleiverbindungen in Organobleiverbindungen

- Eine 1978 im Rahmen dieses Programms begonnene Studie zur Frage der Biotransformation anorganischer Bleiverbindungen in Methyl-Bleiverbindungen hat entgegen bisher angenommener möglicher Umwandlungen keinerlei Hinweis auf eine merkliche Erzeugung von Organobleiverbindungen durch Mikroorganismen erbracht, wie ausgedehnte Modellexperimente, auch unter Verwendung von ^{14}C und ^{210}Pb ergaben. Die einzige in der Umwelt stattfindende "Produktion" von Tetramethylblei basiert auf der Disproportionierung z.B. von Trimethylbleichlorid zu Tetramethylblei und Blei(II)chlorid unter dem Einfluß von Sulfidionen, z.B. in Sedimenten unter anaeroben Bedingungen (69).

7.4.4 Akkumulation von Schwermetallen in Salzmarschpflanzen

In Zusammenarbeit mit dem königlich niederländischen Delta-Institut für Hydrobiologie, Yerseke, Niederlande, wurde seit 1978 die Aufnahme der Schwermetalle Cd, Pb, Cu, Ni und Hg in Salzmarschpflanzen verschiedener Standorte untersucht. Es interessierte dabei vor allem, welche Schwermetalle auf

kontaminierten Böden im Bereich der Westerschelde im Vergleich zu normalen Böden im Bereich der Oosterschelde angereichert werden. Ein wichtiges Zwischenergebnis der noch nicht vollständig abgeschlossenen Messungen ist, daß bei der vergleichenden Untersuchung von 11 Pflanzenarten nur für Cd eine hochsignifikante Anreicherung ($P < 0.01$) (Durchschnittswerte zeigen mehr als eine Verdopplung im Vergleich zum normalen Boden) festgestellt wurde. Beim Hg wurde im Mittel eine mäßige Anreicherung ($p \leq 0.1$) um ca 30 - 40 %, bei den übrigen Elementen jedoch keine Anreicherung beobachtet (70). Z.Zt. wird mit dem gleichen Material, aber in verschiedenen Pflanzenteilen untersucht, wo vor allem Anreicherungseffekte im Vergleich zu Kontrollpflanzen auf normalen Böden auftreten.

8. Schlußbetrachtung, Ausblick

Das über mehrere Jahre mit beträchtlichem personellem und finanziellem Aufwand durchgeführte Programm hat sowohl von der methodischen wie der wissenschaftlichen Seite her eine Fülle von, bisweilen sogar überraschenden, Daten geliefert, die aufgrund des umfassenden Materials derzeit teilweise noch in der Detailauswertung sind. Dennoch lassen sich, sowohl methodisch wie aus der Sicht der erzielten Ergebnisse, schon jetzt eindeutige Schlußfolgerungen und Vorstellungen für künftige Arbeiten ableiten.

8.1. Methodik

Im Laufe des Programms war es beabsichtigt und auch möglich, die Leistungsfähigkeit moderner instrumenteller Analysenverfahren in biologischen Materialien zu vergleichen. Aufgrund der Aufgabenstellung mußten jedoch vorwiegend Methoden mit hoher Nachweisstärke (Nachweisgrenzen 1 ng/ml bzw. 1 ng/g und weit darunter) herangezogen werden. Wenn man einmal von den Möglichkeiten einer z.B. extraktiven Anreicherung von mehreren Größenordnungen absieht, so wird deutlich, daß für die schwerpunktmäßig bearbeiteten Elemente Pb, Cd, Cu, Zn, Hg, As, Se, Ni, Mn und Tl praktisch nur Atomabsorptionsspektrophotometrie (Elektrothermale, Kaltdampf- und Hydrid-AAS) und Voltammetrie (mit Quecksilbertropfen- bzw. Quecksilberfilm- und Goldelektroden) konkurrieren können. Im Vergleich zur DPASV weist derzeit die AAS, selbst wenn modernste Geräte zur Verfügung stehen, jedoch bei Pb, Cd, Cu, Ni und Co eine deutlich geringere Nachweisstärke auf, während bei Zn, Hg, Tl, As und Se etwa das gleiche Nachweisvermögen erwartet werden kann. Lediglich beim Mn ist die elektrothermale AAS

nachweisstärker. Der Mangel an Empfindlichkeit bei der AAS wird derzeit noch durch einen nominell höheren Probendurchsatz in der Routine kompensiert.

Der gravierendste Nachteil der derzeit angebotenen AAS-Systeme ist jedoch ihre Störanfälligkeit, die mit ihrem komplexen elektronischen Aufbau, evtl. wegen Verwendung nicht besonders hochwertiger Bauteile, zusammenhängt. Weiter leidet die elektrothermale AAS nach wie vor unter Mängeln bei den Graphitrohren. Man beobachtet vor allem eine bisweilen extrem kurze Lebensdauer einzelner Rohre oder ganzer Serien sowie stark schwankende Reproduzierbarkeits- und Empfindlichkeitswerte. Letzteres tritt überwiegend bei mit Pyrokohlenstoff beschichteten Rohren auf. Diese Nachteile sind der Grund für den hohen Aufwand an Kontroll- und Eichmessungen. Bei elektrothermaler AAS und Konzentrationen im niedrigen ppb-Bereich sind zur Erreichung zuverlässiger Resultate bisweilen mehr als 80 % Kontrollmessungen erforderlich. Die, im übrigen prinzipiell sehr erfolgreiche, Vollautomatisierung der AAS konnte solche Nachteile natürlich nur zum Teil ausgleichen. Routinemessungen "rund um die Uhr", an sich durchaus notwendig, waren jedoch nur dann durchführbar, wenn mindestens ein Ersatzgerät bereitstand, um einen möglichen Ausfall zu kompensieren. Das Rechnersystem hingegen wies im gesamten Zeitraum nur einen einzigen ernsthaften Ausfall auf, was die prinzipiell richtige Konzeption des automatischen AAS-Labors bestätigt. Analoge, allerdings derzeit noch nicht exakt lokalisierbare, Schwierigkeiten wurden zeitweise auch mit Hydrid-Systemen und den Steuersystemen der Graphitküvetten beobachtet, so daß generell für die in diesem Programm eingesetzten AAS-Systeme und Zusatzkomponenten eine nur knapp befriedigende Zuverlässigkeit konstatiert werden kann. Analoge Erfahrungen wurden auch bei Missionen des Mobilens Labors gemacht, bei denen sich nur die wesentlich einfacheren elektrochemischen Meßgeräte durch absolute Zuverlässigkeit auszeichneten.

Im Rahmen des Programms konnte auch über einen hinreichend langen Zeitraum ein Hitachi-Zeeman-AAS-System getestet werden, das jedoch die Erwartungen nicht erfüllte, da es einem im Vergleich untersuchten PE 410-System in allen Belangen unterlegen war. Vor allem erfüllten sich die Erwartungen auf ein besseres Kompensationsvermögen bei unspezifischen Störungen nicht. Die Umsetzung eines neuen, theoretisch weit überlegenen Prinzips in die Praxis scheint somit im ersten Anlauf nicht gelungen. Aufgrund technischer Schwierigkeiten war es leider nicht möglich, das mit Unterstützung des BMFT neu entwickelte Zeeman-Gerät (Erdmann und Grün) bis Ende 1979 zu testen.

Generell ist zur Frage der Kompensation zu erwähnen, daß die klassische Deuteriumkompensation erhebliche prinzipbedingte Nachteile, vor allem im dynamischen Betrieb (Graphitküvetten, Pulsbetrieb bei Flammenmessung) aufweist. Dies war auch der Grund, bei unseren Entwicklungen zur Probenvorbereitung nach Möglichkeit Verfahren zu bevorzugen, die eine Verminderung der Matrixeinflüsse bewirken (17,36,37). Der von einigen Fachkollegen empfohlene vollständige Verzicht auf das Einbringen von Proben mit Matrixanteilen, d.h. Übergang auf Flüssigextraktion in allen Fällen, wird von uns in dieser extremen Form nicht akzeptiert, da hierbei nur eine, wenn auch sehr gravierende, Fehlermöglichkeit der AAS ausgeschaltet wird.

Generelle Verbesserungen der vor allem in der Routine immer noch recht unbefriedigenden Eigenschaften von AAS-Systemen sollten, nach unserer Meinung, an drei Stellen einsetzen:

- Ersatz der Deuteriumkompensation durch effektivere Techniken, z.B. eine auch in der Laborpraxis funktionierende Zeeman-Kompensation.

- Entscheidende Verbesserung der Betriebssicherheit von AAS-Basis- und Zusatzsystemen durch Verwendung hochwertiger Bauteile unter Verzicht auf "elektronische Spielereien".
- Optimierung der Graphitrohrtechnik, einschließlich der nach wie vor noch wenig befriedigenden Wirkungsweise der derzeit auf dem Markt befindlichen Steuergeräte für elektrothermale Atomabsorptionsspektrophotometrie.

Derzeit sind sehr präzise Analysendaten mit der elektrothermalen AAS nur unter günstigen Bedingungen zu erzielen. Die Richtigkeit muß durch laufende, rigorose, Qualitätskontrollen und Methodenvergleich, z.B. mit der DPASV, garantiert werden. Daher sind mit der AAS beim heutigen, technischen Stand und den hohen Anforderungen in Umweltüberwachung und Umweltforschung nur zuverlässige Daten zu erwarten, wenn das Laborpersonal über ausreichende, spurenanalytische Erfahrungen, vor allem natürlich mit der AAS, verfügt. In Laboratorien mit weniger erfahrener Personal, z.B. in klinischen Routinelabors, ist mit einem hohen Anteil an fehlerhaften Ergebnissen zu rechnen, so daß die AAS für solche Laboratorien nicht ohne Einschränkungen, d.h. die laufende Durchführung von Messungen mit Eichproben bekannten Gehalts der untersuchten Matrix, empfohlen werden kann.

Die zunehmende Anwendung moderner Emissions-Systeme (ICP, usw.) bringt andere Probleme, nicht zuletzt der Nachweisgrenzen. Auch muß hier entgegen ersten Erwartungen doch noch mit erheblichen Matrixstörungen gerechnet werden, die derzeit noch nicht ausreichend untersucht sind. Die Einführung dieser Methodik in die Analysenpraxis sollte kritisch und behutsam vorgenommen werden. Studien mit ICP-Techniken sind im Rahmen weiterer KFA-Programme vorgesehen.

Nach unseren Erfahrungen ist, wenn sehr präzise Daten für eine begrenzte Zahl toxischer Metalle, wie z.B. Pb, Cd, Tl, Cu, Ni, Co, Zn usw. in biologischem Material benötigt werden neben ihrer unbestrittenen Dominanz bei der Analytik von Wasserproben (8,41,42,43,47,51,52,59,71,72,73), die Voltammetrie im Prinzip weitaus besser als die AAS geeignet, da sie neben einer konstanten Präzision und Empfindlichkeit weniger stör anfällige Grundgeräte und relativ preisgünstige und einfache Zusatzsysteme bietet. Wir hoffen, durch die Entwicklung computerisierter Meßplätze und die weitere Neuentwicklung bzw. sorgfältige Optimierung von Probenvorbereitungsverfahren in zunehmendem Maße in Folgeprogrammen, wie dem ebenfalls vom BMFT geförderten Pilotumweltprobenbankprogramm, die DPASV für die laufende Ermittlung toxischer Metalle auch in biologischen Materialien in der Routine einsetzen zu können. Mit einem Minimum an Zeit und Investitionskosten sollten auf diese Weise für die genannten Metalle zuverlässigere Ergebnisse als bisher zu erhalten sein und die Zahl der Kontrollmessungen auf ein wirtschaftlich vertretbares Maß von etwa 10 - 20 % reduziert werden, wie es heute bereits bei Wasserproben der Fall ist.

Weiter ist beabsichtigt, die zuverlässige Automatisierung von AAS-Hydridtechniken, die im laufenden Programm begonnen wurden, erfolgreich abzuschließen. Parallel hierzu soll versucht werden, mit Hilfe hochwertiger Elektronik ein modifiziertes AAS-System zu entwickeln, das für typische AAS-Elemente (Cd, Hg, As, Mn, Al, usw.) eine der DPASV entsprechende Zuverlässigkeit erreichen kann. Ein solches Vorhaben könnte, trotz der zunehmenden finanziellen Schwierigkeiten bei vom BMFT geförderten Projekten, entscheidend dazu beitragen, die AAS auch in Laboratorien mit niedrigerem Erfahrungsstand ohne gravierende Richtigkeitsprobleme einsetzen zu können, wobei selbstverständlich erfolgreiche kommerzielle Entwicklungen wie z.B. die automatische Probendosierung und ggf. die Zeeman-Kompensation genutzt werden sollten.

8.2 Forschungsprogramme

Teilweise bedingt durch die unter 8.1 dargelegten technischen und Richtigkeitsdefizite bei der AAS konnten trotz erheblichem personellem und finanziellem Aufwand nicht alle offenen Fragen statistisch ausreichend beantwortet werden, da zuverlässiges Datenmaterial nur über einen - aus der Sicht der technischen Möglichkeiten dieses Jahrzehnts - unvertretbar hohen Aufwand erhalten werden konnte. Dennoch ist festzustellen, daß dank ständiger Qualitätskontrolle und Methodenvergleich die Daten für z.B. Pb, Cd, Hg und Ni in biologischem Material einen bisher nicht erreichten hohen Stand der Richtigkeit erreicht haben. Die vor allem in Humanmaterial und marinen Organismen gewonnenen Spurenelementdaten stellen daher eine unerläßliche Basis für weitere Studien dar, die in Zusammenarbeit mit Klinikern und Arbeitsmedizinern, zukünftig noch offene Fragen bei toxischen und subtoxischen Effekten der Elemente Pb, Cd, Hg, Ni, Tl und As klären sollen. Dies wird mit Sicherheit auch einen Einfluß auf gesetzgeberische Maßnahmen haben. Mehr als bisher werden dabei die Fragen der expositionsabhängigen Verteilung von Schwermetallen auf Proteinfractionen und ihre mögliche Relevanz für die physiologische Wirkung zu studieren sein. Hierfür dürften vor allem Verfahren zur qualitativen Erkennung und quantitativen Bestimmung metallorganischer Verbindungen in Umwelt- und Humanproben in den Vordergrund treten. Diese Fragen werden im Folgeprojekt "Pilotumweltprobenbank" neben der möglichst zuverlässigen Ermittlung von Totalmetallgehalten einen besonderen Arbeitsschwerpunkt darstellen.

Parallel zu den Arbeiten in Humanmaterialien wird es erforderlich sein, die begonnenen Studien in Grundnahrungsmitteln auf weitere Materialien und Elemente zu erweitern und im Rahmen von Fallstudien auch die Belastung durch komplette Mahlzeiten zu untersuchen.

Die Beobachtung, daß sich die Bleiwerte im Blut von Weinkonsumenten in unerwartetem Maße erhöhen, ohne daß entsprechend hohe Bleigehalte im Wein hierfür eine Erklärung liefern, dürfte ebenfalls gezielte Studien stimulieren.

Da unsere Messungen im Rhein und in Pflanzenmaterial die Möglichkeit einer im Vergleich zu anderen Spurenmetallen erhöhten Anreicherung des Cd in Gliedern der kontinentalen Nahrungskette zeigten, wird dieses Element künftig bei allen - auch den Niederschlagsstudien - besonders sorgfältig verfolgt werden müssen.

Das Forschungsprogramm "Toxische Metalle im Niederschlag" des Instituts im Rahmen des Gesamtprogramms der Bundesrepublik steht derzeit erst am Anfang und wird mit Sicherheit noch wertvolle Daten zur Festlegung von Toleranzwerten für den Eintrag toxischer oder möglicherweise toxischer Metalle durch Niederschläge liefern.

Ebenso ist beabsichtigt, nach dem bevorstehenden experimentellen Abschluß der Arbeiten zur Biotransformation des Bleis in der Umwelt, analoge Studien für Quecksilber - Vorversuche haben gezeigt, daß vermutlich die angenommenen Mechanismen nicht den tatsächlichen Vorgängen entsprechen - und Arsen durchzuführen. Beim Arsen ist die Ursache der teilweise extrem hohen Werte in benthischen Organismen noch völlig unklar. Nach ersten Studien in Biopsiematerial muß bezweifelt werden, daß im menschlichen Organismus kein Abbau höhermolekularer Arsenverbindungen erfolgt. Vermutlich handelt es sich hier um so komplexe Bildungs- und Abbauvorgänge, daß verschiedene Mechanismen existieren, die in Zusammenwirkung verschiedenartiger moderner Methoden erkannt und schließlich aufgeklärt werden können.

Schließlich dürfte es erforderlich sein, dem Problem des Tl in industriellen Regionen und der Frage von Normalwerten in Kooperation mit Arbeits- und Umweltmedizin nachzugehen und einen neuen Schwerpunkt beim Aluminium zu bilden, das in letzter Zeit, stimuliert durch Probleme bei Dialysepatienten, in den Verdacht einer toxischen Wirkung (Koronarerkrankungen) gekommen ist.

Da all diese Aufgabenstellungen ohne methodische Optimierungen und Neuentwicklungen nicht denkbar sind, werden diese teilweise neuen Aufgabenfelder auch weitere analytisch-technische Studien in der Spurenmetallforschung, wie bereits unter 8.1 angedeutet, einschließen müssen.

Danksagung

Herrn Professor Dr. H.W. Nürnberg, Direktor des Instituts "Angewandte Physikalische Chemie" sei an dieser Stelle sehr für seine Initiative und die laufende wertvolle Unterstützung des Programms gedankt. Weiter sei allen Mitarbeitern der KFA, den Inhabern von Projektstellen und den ausländischen Gastwissenschaftlern gedankt, die zum Gelingen dieses langjährigen Projektes beigetragen haben. Es sind dies die nachfolgenden Damen und Herren: Dr. P. Valenta, Stellvertreter des Projektleiters; Frau D. Ader, M.Sc., Institut für Forschung und Entwicklung, Haifa, Israel; Dipl. Chem. R. Breder; Dipl. Math. D. Conrads, ZAM; Dr. G. Dongmann; Dr. G. Erdtmann, ZCH; Dr. J. Golimowski, Universität Warschau, Institut für chemische Grundlagenforschung, Polen; Dipl. Chem. H. Hagedorn-Götz; Dr. K. Hilpert; Dipl. Chem. G. Küppers, ZCH; Dipl. Ing. D. Maeckelburg, ZEl; Dr. L. Mart; D. Martinčić, Dipl. Ing., Institut "Rudjer Boskovic", Zagreb, Jugoslawien; Dipl. Chem. K. Reisinger; Dipl. Ing. J.-D. Schladot; Dr. L. Sipos, Institut "Rudjer Boskovic", Zagreb, Jugoslawien; M.R. Akbarian; F. Backhaus, Ing.(grad); Frau U. Bagschick; Frau K. Brandt, Ing.(grad.); M. Cremer; R. Dahl, Ing.(grad.), jetzt PLE; V. Eicker; R. Flucht; Frau M. Frerichs; A. Hertling, ZCH; M. Kappel, Ing.(grad.), jetzt IRW; P. Klahre, Ing.(grad.); B. Kröner, Ing.(grad.), ZCH; P. Krumpen; Frau M. Lück; W. Matthes, Ing.(grad.), jetzt ZCH; K. May, Ing.(grad.); Frau C. Mohl, Ing.(grad.); K.P. Müller, Ing.(grad.), jetzt ICH-3; V.D. Nguyen, Ing.(grad.); H. Rützel, Ing.(grad.); K.H. Salgert; Frau H. Schinke, Ing.(grad.); O. Schneider; F. Schott, Ing.(grad.); Frau I. Schröder; Frau E. Waidmann; Frau L. Weidmann.

9. Literatur

1. M. Stoeppler, Standardisierung und Entwicklung automatisierter Bestimmungsverfahren für einige ausgewählte toxische oder möglicherweise toxische Elemente; BMFT-Programm Biozide und Umweltchemikalien, Förderungs-Kennzeichen MT 405g/AUT 03 Fortschrittsbericht für den Zeitraum Oktober 1973 - Dezember 1976
Interner Bericht UMW 0117, März 1977
2. J. Heinonen, O. Suschny, The Reliability of Mercury Analysis in Environmental Materials
Journ. Radioanal. Chem., 20, 499 (1974)
3. R. Lauwerys, J.-P. Buchet, H. Roels, A. Berlin, J. Smeets, Intercomparison Program of Lead, Mercury, and Cadmium Analysis in Blood, Urine and Aqueous Solutions
Clin. Chem., 21, 551 (1975)
4. C.J. Pickford and G. Rossi, Analysis of High Purity Water by Flameless Atomic-absorption Spectroscopy. Part I. The Use of an Automated Sampling System
Analyst, 97, 647 (1972)
5. R. Dahl, M. Stoeppler, Erprobung eines Systems zur automatischen Probeeingabe in die Graphitküvette HGA 72
Ber. der KFA Jülich, Jül-1254, Nov. 1975
6. M. Stoeppler, M. Kampel, B. Welz, Studies on Automated Flameless Atomic Absorption Spectrometry
Fresenius Z. Anal. Chem., 282, 369 (1976, 43 S.
7. M. Stoeppler, M. Kampel, Langzeitversuche mit dem Autosampler AS-1 zur automatischen Probeneingabe in die Graphitküvette HGA 74/76
Ber. der KFA Jülich, Jül-1360, Nov. 1976, 206 S.
8. H.W. Nürnberg, Polarography and Voltammetry in Studies of Toxic Metals in Man and his Environment
Sci. Tot. Environ., 12, 35 (1979)
9. G. Erdtmann und O. Aboulwafa, Selektive chemische Trennverfahren für die Aktivierungsanalyse. I. Die Abtrennung von Quecksilber durch Säulenverdrängungsextraktion
Fresenius Z. Anal. Chem., 270, 1 (1974)
10. G. Erdtmann and O. Aboulwafa, Selective Chemical Separation Procedures of Activation Analysis. II. Separation of Arsenic by Column Extraction with Tin(II)-Ethylxanthate. Determination in Titanium Dioxide of High Antimony Content and in Biological Materials
Fresenius Z. Anal. Chem., 272, 105 (1974)

11. L. Mart, Prevention of Contamination and Other Accuracy Risks in Voltammetric Trace Metal Analysis of Natural Waters. Part I: Preparation Steps, Filtration and Storage of Water Samples
Fresenius Z. Anal. Chem. 296, 350 (1979)
12. M. Stoeppler, P. Valenta, and H.W. Nürnberg, Application of Independent Methods and Standard Materials: An Effective Approach to Reliable Trace and Ultratrace Analysis of Metals and Metalloids in Environmental and Biological Matrices
Fresenius Z. Anal. Chem. 297, 22 (1979)
13. L. Mart, Prevention of Contamination and Other Accuracy Risks in Voltammetric Trace Metal Analysis of Natural Waters. Part II: Collection of Surface Water Samples
Fresenius Z. Anal. Chem., 299, 97 (1979)
14. M. Stoeppler, F. Backhaus, R. Dahl, M. Dumont, H. Hagedorn-Götz, K. Hilpert, P. Klahre, H. Rützel, P. Valenta, H.W. Nürnberg, Zur Blei- und Cadmiumanalytik in biologischen Matrices, Tagungsberichte Internationales Symposium "Neueste Erkenntnisse in der Beurteilung der gesundheitlichen Folgen der Umweltverschmutzung", Paris 24-28 Juni 1974, CEC Luxemburg, 1975, S. 2231 (revidierter Nachdruck Januar 1978)
15. M. Stoeppler, and W. Matthes, Storage Behaviour of Inorganic Mercury and Methylmercury Chloride in Sea Water
Anal. Chim. Acta, 98, 389 (1978)
16. K. May, K. Reisinger, R. Flucht und M. Stoeppler, Radiochemische Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber- und Methylquecksilberchlorid in Süß- und Meerwasser Vom Wasser, im Druck (1980)
17. M. Stoeppler, F. Backhaus, Pretreatment Studies with Biological and Environmental Materials. I. Systems for Pressurized Multi-sample Decomposition
Fresenius Z. Anal. Chem., 291, 116 (1978)
18. M. Stoeppler, K.P. Müller, and F. Backhaus, Pretreatment Studies with Biological and Environmental Materials. III. Pressure Evaluation and Carbon Balance in Pressurized Decomposition with Nitric Acid
Fresenius Z. Anal. Chem., 297, 107 (1979)
19. M. Stoeppler, O. Schneider and F. Backhaus, Pretreatment Studies with Biological and Environmental Materials. IV. Temperature-Pressure Studies and Evaluation of Programs for Various Materials in Pressurized Decomposition with Nitric Acid
Fresenius Z. Anal. Chem., in preparation

20. P. Valenta, H. Rützel, H.W. Nürnberg, M. Stoeppler,
Voltammetric Determination of the Trace Content of Cadmium
and other Toxic Metals in Human Whole Blood
Z. Anal. Chem., 285, 25 (1977)
21. D. Ader, M. Stoeppler, Radiochemical and Methodological
Studies on the Recovery and Analysis of Nickel in Urine
J. Anal. Toxicol., 1, 252 (1977)
22. J. Golimowski, P. Valenta, M. Stoeppler and H.W. Nürnberg,
Rapid Simultaneous Voltammetric Determination of the Toxic
Trace Metals Cd and Pb in Urine
Fresenius Z. Anal. Chem., 290, 107 (1978)
23. K. May, M. Stoeppler, Pretreatment Studies with Biological
and Environmental Materials. II. Complete Wet Digestion of
Carbonic and Environmental Materials by Perchloric Acid
Mixtures
Fresenius Z. Anal. Chem., 293, 127 (1978)
24. J. Golimowski, P. Valenta, M. Stoeppler, and H.W. Nürnberg,
A Rapid High Performance Analytical Procedure with Simultaneous
Voltammetric Determination of Toxic Trace Metals in Urine
Talanta, 26, 649 (1979)
25. J. Golimowski, P. Valenta, and H.W. Nürnberg, Toxic Trace
Metals in Food. I. A New Voltammetric Procedure for Toxic
Trace Metal Control of Wines
Z. Lebensm. Unters. Forsch., 168, 353 (1979)
26. W. Matthes, T. Kiss, M. Stoeppler, Zur Jodbestimmung im
Nanogrammbereich nach der Sandell-Kolthoff-Reaktion
Z. Anal. Chem., 267, 89 (1973)
27. J.-D. Schladot, Über die Charakterisierung von Blei-Produktions-
quellen mit Isotopenverhältnismessung und zur Bestimmung von
Blei und Thallium in Kohlen mit der Isotopenverdünnungsmethode;
Ein Beitrag zur Anwendung moderner massenspektrometrischer
Methoden in der Umweltanalytik, Dissertation Jülich/Aachen, 1980
28. G. Küppers, Zur Richtigkeit der Bestimmung toxischer Spuren-
elemente in biologischen Matrices
Diplomarbeit, Marburg/Jülich 1975
29. H. Hagedorn-Götz, G. Küppers, M. Stoeppler, On Nickel Contents
in Urine and Hair in a Case of Exposure to Nickel Carbonyl
Arch. Toxicol., 38, 275 (1977)
30. K. Brandt, M. Stoeppler, unveröffentlicht

31. M. Stoeppler, K. May, C. Mohl, Studies on the Direct Extraction of Nickel from Urine, Kristiansand Conference on Nickel Toxicology, Abstracts of Scientific Papers
Ann. Clin. Lab. Sci., 8, 496 (1978)
32. M. Stoeppler, U. Bagschik, K. May, Radiochemical and Methodological Studies on the Preconcentration of Manganese and Nickel from Sea Water by Solvent Extraction for Subsequent ETAAS-Determination.
Proc. German-Yugoslav Symposium on Environmental Chemistry in Air and Water, Rovinj, Yugoslavia, May 12-14, 1980 pp. 85
33. M. Stoeppler, U. Bagschik und K. May, Extraktionsstudien mit ^{204}Tl zur Ermittlung optimaler Arbeitsbedingungen für Tl-Bestimmungen in biologischem Material
Fresenius Z. Anal. Chem., 301, 106 (1980)
34. W. Matthes, R. Flucht, M. Stoeppler, Beiträge zur automatisierten Spurenanalyse. III. Eine empfindliche automatisierte Methode zur Quecksilberbestimmung in biologischen und Umweltproben
Fresenius Z. Anal. Chem., 291, 20 (1978)
35. M. Stoeppler, C. Mohl, A Comparative Study on the Accurate Determination of Total Arsenic in Biological and Environmental Materials
J. Env. Anal. Chem., in preparation
36. M. Stoeppler, K. Brandt, T.C. Rains, Contributions to Automated Trace Analysis. Part II. Rapid Method for the Automated Determination of Lead in Whole Blood by Electrothermal Atomic-absorption Spectrophotometry
Analyst, 103, 714 (1978)
37. M. Stoeppler and K. Brandt, Contribution to Automated Trace Analysis. Part V. Determination of Cadmium in Whole Blood and Urine by Electrothermal Atomic-absorption Spectrophotometry
Fresenius Z. Anal. Chem., 300, 372 (1980)
38. M. Stoeppler, K. Brandt, Determination of Lead and Cadmium in Whole Blood by Electrothermal Atomic Absorption Spectroscopy. In: M. Doss, Ed., Diagnosis and Therapy of Porphyrrias and Lead Intoxication
Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 1978, pp. 185
39. M. Stoeppler and K. Brandt, Rapid Determination of Cadmium in Whole Blood and Urine with Electrothermal AAS, Proc. Int. Conference, Management and Control of Heavy Metals in the Environment, London, Sept. 1979, pp. 183

40. M. Frerichs, D. Maeckelburg, M. Stoeppler, BASIC-Programm AASG BAS zur Steuerung von 6 Atomabsorptionsgeräten durch den PDP-11-Rechner, interner Bericht, Juni 1979
Ber. KFA Jülich, in Vorbereitung
41. L. Mart, Ermittlung und Vergleich des Pegels toxischer Spurenmetalle in nordatlantischen und mediterranen Küstengewässern
Dissertation, Jülich/Aachen, Juni 1979, 354 Seiten
42. H.W. Nürnberg, Moderne voltammetrische Verfahren in der Spurenc Chemie toxischer Metalle in Trinkwasser, Regen- und Meerwasser
Chem. Ing. Tech., 51, 717 (1979)
43. B. Pihlar, P. Valenta, H.W. Nürnberg,
Fresenius Z. Anal. Chem., in Vorbereitung
44. J. Golimowski, P. Valenta, M. Stoeppler, and H.W. Nürnberg, Toxic Trace Metals in Food. II. A Comparative Study of the Levels of Toxic Trace Metals in Wine by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry
Z. Lebensm. Unters. Forsch., 168, 439 (1979)
45. L. Sipos, P. Valenta, H.W. Nürnberg, M. Branica, A New Voltammetric Method for the Study of Mercury Traces in Sea Water and Inland Waters
Journ. Electroanal. Chem., Interfacial Electrochem., 77 263 (1977)
46. L. Sipos, J. Golimowski, P. Valenta, and H.W. Nürnberg, New Voltammetric Procedure for the Simultaneous Determination of Copper and Mercury in Environmental Samples
Fresenius Z. Anal. Chem., 298 1-8 (1979)
47. L. Sipos, H.W. Nürnberg, P. Valenta and M. Branica, The Reliable Determination of Mercury Traces in Sea Water by Subtractive Differential Pulse Voltammetry at the Twin Gold Electrode
Anal. Chim. Acta, 115, 25 (1980)
48. P. Valenta, R. Ahmed and H.W. Nürnberg, Voltammetric Determination of Mercury Levels in Tuna Fish
Microchimica Acta, in preparation
49. P. Valenta, H. Rützel, P. Krumpfen, K.H. Salgert and P. Klahre, Contributions to Automated Trace Analysis. IV. Device for the Automated Simultaneous Voltammetric On-Line Determination of Toxic Trace Metals in Drinking Water
Fresenius Z. Anal. Chem., 292, 120 (1978)

50. L. Mart, H.W. Nürnberg and P. Valenta, Prevention of Contamination and Other Accuracy Risks in Voltammetric Trace Metal Analysis of Natural Waters. Part III. Voltammetric Ultratrace Analysis with a Multicell System Designed for Clean Bench Working
Fresenius Z. Anal. Chem., 300, 350 (1980)
51. H.W. Nürnberg, P. Valenta und V.D. Nguyen, Ein neuer Weg zur Messung toxischer Metalle im Regen
Jahresbericht der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, 1979, S. 47
52. V.D. Nguyen, P. Valenta and H.W. Nürnberg, Voltammetry in the Analysis of Atmospheric Pollutants. The Determination of Toxic Trace Metals in Rain Water and Snow by Differential Pulse Stripping Voltammetry
Sci. Tot. Environ., 12, 151 (1979)
53. V.D. Nguyen und P. Valenta, Gerät zur kontrollierten Probenahme von Regenwasser
Patentanmeldung 2831 840.3 vom 20.7.1978
54. J.-D. Schladot, K. Hilpert, H.W. Nürnberg, Mass Spectrometric Determination of Lead Isotopes in West German Pit Coal
Advances in Mass Spectrometry, Vol. 8, Heyden, London, in press (1980)
55. M. Stoeppler, F. Backhaus, Beiträge zur Umweltforschung und Umweltüberwachung. I. Entwicklung, Bau und Betrieb eines mobilen Spurenmeßlabors
Ber. KFA Jülich, Jül-1571, Januar 1979
56. M. Stoeppler, M. Bernhard, F. Backhaus, and E. Schulte, Comparative Studies on Trace Metal Levels in Marine Biota. I. Mercury in Marine Organisms from Western Italian Coast, The Strait of Gibraltar and the North Sea
Sci. Tot. Environ., 13, 209 (1979)
57. M. Stoeppler and K. Brandt, Comparative Studies on Trace Metal Levels in Marine Biota. II. Trace Metals in Krill, Krill Products and Fish from Antarctic Scotia Sea
Z. Lebensm. Unters. Forsch., 169, 95 (1979)
58. M. Stoeppler and H.W. Nürnberg, Comparative Studies on Trace Metals in Muscle Tissue and Organs of Marine Organisms from Different European Seas
Ecotoxicology and Environmental Safety, 3, 335 (1979)
59. M. Ihnat, A.D. Gordon, J.D. Gaynor, S.S. Berman, A. Desaulniers, M. Stoeppler and P. Valenta, Interlaboratory Analysis of Natural Fresh Water for Copper, Zinc, Cadmium and Lead
Int. J. Env. Anal. Chem., in press (1980)

60. M. Stoeppler, Cadmium und Blei in Vollblut und Harn belasteter und unbelasteter Probandenkollektive, Vortragsveranstaltung "Umweltchemikalien" der AGF, Bonn, 18.-19.10.1979, S. 19-23
61. K.H. Schaller, M. Stoeppler, R. Schiele, D. Weltle und K. Gossler, Untersuchungen bei Cd-belasteten Personen zur Abschätzung der Exposition und ihrer Wirkung
Jahresbericht der Dt. Ges. f. Arbeitsmed. 1978, S. 77
62. H. Hagedorn-Götz, M. Stoeppler, Zum forensischen Nachweis von Thallium in menschlichen Haaren durch flammenlose Atomabsorptionsspektrometrie
Arch. Toxicol., 34, 17 (1978)
63. M. Stoeppler, K. Brandt, On the Importance of Hair as an Indicator of Environmental and Occupational Exposure to Toxic Trace Elements
Report to IAEA, Vienna, November 1978, Ber. KFA Jülich, in preparation
64. A. Renzoni, M. Bernhard, R. Sara and M. Stoeppler, Comparison between the Hg Body Burden of Thunnus thynnus from the Mediterranean and the Atlantic, Rapports et Procès-Verbaux, XXVI Congress and Plenary Assembly, ICSEM, Antalya, Nov. 24 - Dec. 2, 1978, Rapp. Comm. Int. Mer Médit., 1979
65. M. Stoeppler, C. Mohl and H.W. Nürnberg, Comparative Study on Total Arsenic in Sea Water and Marine Organisms from the Mediterranean Sea and other Regions of the Oceans
Proc. Workshop on Pollution of the Mediterranean, Cagliari, Oct. 9-13, 1980, in press
66. M. Stoeppler, K. Brandt, R. Flucht, C. Mohl, Untersuchungen zum Gehalt von Blei, Cadmium und Quecksilber in Nahrungsmitteln
Lebensmittelchemie u. gerichtl. Chemie, 33, 105 (1979)
67. J. Golimowski, H.W. Nürnberg, P. Valenta,
Lebensmittelchemie u. gerichtl. Chemie, im Druck
68. R. Breder, Dissertation Jülich/Bonn, 1980 in Vorbereitung
69. K. Reisinger, M. Stoeppler and H.W. Nürnberg, On the Presumed Biological Methylation of Lead in the Environment
Nature, in press (1980)
70. W.G. Beeftink and M. Stoeppler, Levels of Pb, Cd, Cu, Ni and Hg in Salt Marsh Plants from Normal and Contaminated Soils in the Scheldt Estuary,
Hydrobiologia, in preparation

71. P. Klahre, P. Valenta und H.W. Nürnberg, Ein normiertes pulse-polarographisches Verfahren zur Prüfung des Trinkwassers auf toxische Metalle
Vom Wasser, 51, 199 (1978)
72. P. Valenta und H.W. Nürnberg, Moderne voltammetrische Verfahren zur Analyse und Überwachung toxischer Metalle und Metalloide in Wasser und Abwasser
Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, B. Böhnke, Hrsg., S. 105-204, Ges. Förderung d. Siedlungswasserwirtschaft, RWTH Aachen 1980
73. B. Pihlar, P. Valenta, J. Golimowski und H.W. Nürnberg, Die voltammetrische Bestimmung toxischer Spurenmetalle in kommunalen Abwässern und im Ablauf biologischer Kläranlagen
Z. Wasser u. Abwasserforschung, 13 (1980) Heft 4