

Bestimmung von Spurenelementen in Moos- und Bodenproben zur Untersuchung der Eignung als Indikatoren für Umweltbelastungen

A. Wolf, P. Schramel, G. Lill und H. Hohn

Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, Physikalisch-Technische Abteilung,
D-8042 Neuherberg, Bundesrepublik Deutschland

Determination of Trace Elements in Moss and Soil Samples as Indicators for Environmental Pollution

Summary. Moss and soil samples, taken from a less polluted area, were dissolved by different ashing methods and the trace elements were determined by various analytical techniques. Some of the elements show a strong dependence on the ashing method used (in dependence on the soil type).

Moss and soil samples taken at the same time and place can be used for investigation of short- and long-time environmental influence.

The following ashing procedures have been used: pressure ashing, „aqua regia“ attack and total ashing by HF-treatment.

The analytical techniques applied were ICP-emission spectroscopy, atomic absorption spectroscopy and neutron activation analysis. By these methods the following elements have been determined: Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, Ti, V, Al, Mg, Ca, Hg, As, Se, Sb, Br.

Zusammenfassung. Moos- und Bodenproben wurden in einem wenig belasteten Landschaftsgebiet gesammelt, mit unterschiedlichen Veraschungsmethoden aufgeschlossen und die Spurenelemente mit verschiedenen Meßmethoden bestimmt. Die Elementgehalte der Bodentypen lassen deutlich den Einfluß der Aufschlußmethoden erkennen.

Durch eine parallele Probennahme von Moos und Boden können Aussagen über die Schwermetallbelastungen eines Landschaftsgebietes gemacht werden. Folgende Aufschlußmethoden wurden durchgeführt: Druckaufschluß, Königswasseraufschluß und Totalaufschluß.

Mit drei verschiedenen Meßmethoden, ICP-Emissionsspektalanalyse, Atomabsorptionsspektroskopie und Neutronenaktivierungsanalyse, sind folgende Elemente bestimmt worden: Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, Ti, V, Al, Mg, Ca, Hg, As, Se, Sb, Br.

Einleitung

Die Frage welche Materialien als geeignete Indikatoren für das Monitoring von lang- und kurzfristigen Schadstoffbelastungen (hier Schwermetalle) aus der Umwelt anzusehen sind, gewinnt in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung (Umweltprobenbank u. ä.). Für diese Fragestellung werden

meist Tier-, Pflanzen- oder Bodenproben in verschiedenen Belastungsräumen entnommen und statistisch miteinander verglichen, ohne aber dem wichtigen Problem der natürlichen Streuung besonderes Augenmerk zu schenken. Aus diesem Grund gestaltet sich die Interpretation der erhaltenen Daten oft als sehr schwierig. Die Frage wie groß die „biologische Schwankung“ innerhalb eines eng begrenzten, in sich homogenen und weitgehend ungestörten Gebietes (ca. 10000 m²) bei pflanzlichen Materialien und im Boden ist, soll hier untersucht und aufgezeigt werden. Dafür wurden Moose als natürliche Organismen ausgewählt. Zum gleichen Zeitpunkt der Moosprobennahme wurden auch Bodenproben in unmittelbarer Nähe der Bäume entnommen, an denen die Moosproben gesammelt wurden. Das Areal der Probennahme umfaßte einen Bereich von ca. 150 × 60 m im Landschaftsschutzgebiet Unterschleißheim (Mischwald) im Norden von München (Entfernung zur Stadtmitte ca. 15 km). Ein kleines Areal wurde deswegen gewählt, um, wie bereits oben erwähnt, die Eignung von Moosen und des Bodens als Indikator und die weitgehend natürlichen Schwankungen diskutieren zu können. Zusätzlich wurden sechs verschiedene Bodentypen mit verschiedenen Aufschlußmethoden auf die Elementgehalte hin untersucht. Das Ziel dabei war, die unterschiedlichen Elementgehalte der Böden und den Einfluß der Aufschlußmethoden zu zeigen.

Experimentelles

Probenmaterial

Bei der hier gewählten Moosart handelt es sich um ein epiphytisches Laubmoos (*Hypnum cupressiforme*). Dieses Moos findet man vornehmlich an höheren Stammteilen von Laubbäumen. Es hat keine Wurzelsysteme und deckt seinen Nährstoffbedarf aus Niederschlag und Luft. Aufgrund ihrer großen Oberfläche eignen sich daher Moose besonders gut zur Anreicherung von Schadstoffen aus der Atmosphäre [1]. Eine Schadstoffaufnahme über die Baumrinde kann in Immissionsgebieten nicht ausgeschlossen werden. Moose weisen außerdem eine relativ hohe Resistenz gegenüber erhöhten Konzentrationen anthropogener Luftschadstoffe auf, so daß ihre Verwendung auch in Belastungsgebieten möglich ist.

Die Moosproben wurden von den Baumstämmen auf der Westseite in verschiedenen Höhen und z. T. von Baumstümpfen entnommen.

Die Bodenproben (Humusmaterial) wurden aus 5–20 cm Tiefe entnommen. Die Proben von den Standorten 8 und 9 sind wegen der Aufschüttung des Waldweges von sandigem Material durchsetzt. Die Entnahmestellen der Bodenproben

Offprint requests to: P. Schramel

Tabelle 1A. M = Moosprobe, B = Bodenprobe**Standort 1**

- M 1 — Baumstumpf (Birke), Moosentnahme von Stumpffläche, Höhe 80 cm
 B 1a — Bodenprobe 5–20 cm Tiefe, 100 cm südöstl. vom Stumpf
 B 1b — Bodenprobe 5–20 cm Tiefe, 20 cm nordöstl. vom Stumpf

Standort 2

- M 2 — Baumstumpf (Birke), von Stumpffläche, Höhe 30 cm
 B 2a — 5–20 cm Tiefe, 50 cm östl. vom Stumpf
 B 2b — 5–20 cm Tiefe, 100 cm südöstl. vom Stumpf

Standort 3

- M 3 — Baumstumpf (Birke), von Stumpffläche, Höhe 30 cm
 B 3a — 5–20 cm Tiefe, 100 cm südöstl. vom Stumpf
 B 3b — 5–20 cm Tiefe, 50 cm östl. vom Stumpf

Standort 4

- M 4 — Baum (Ulme), vom Stamm, Höhe 100 cm
 B 4a — 5–20 cm Tiefe, 80 cm östl. vom Stamm
 B 4b — 5–20 cm Tiefe, 50 cm nordöstl. vom Stamm

Standort 5

- M 5 — Baumstumpf (Birke), von Stumpffläche, Höhe 60 cm
 B 5a — 5–20 cm Tiefe, 30 cm nordöstl. vom Stumpf
 B 5b — 5–20 cm Tiefe, 50 cm östl. vom Stumpf

Standort 6

- M 6 — Baum (Holunder), vom Stamm, Höhe 60 cm
 B 6a — 5–20 cm Tiefe, 50 cm östl. vom Stamm
 B 6b — 5–20 cm Tiefe, 50 cm nordöstl. vom Stamm

Standort 7

- M 7 — Baum (Birke), vom Stamm, Höhe 70 cm
 B 7 — 5–20 cm Tiefe, 50 cm nördl. vom Stamm, zwischen Standort 6 und 7

lagen meist östlich oder nördlich der Bäume, von denen die Moosproben genommen wurden. Eine eventuell vorhandene Grasnarbe wurde vorher abgehoben.

Die Abb. 1 zeigt schematisch das Probennahmegebiet und die darin befindlichen 13 Probennahmestellen.

In den Tabellen 1A und B wird die Probennahme näher beschrieben.

Probenvorbereitung

Die gesammelten Moosspitzen wurden in Plastiktüten aufbewahrt. Wegen der sehr hohen Schwankungen des Feuchtigkeitsgehaltes wurden die Moose im Frischzustand nicht gewogen, sondern sofort gefriergetrocknet. Alle Meßergebnisse beziehen sich auf das getrocknete Material.

Die Bodenproben wurden ebenfalls in Plastikbeuteln gesammelt, danach luftgetrocknet, gesiebt (Kunststoffsieb, 2 mm Maschenweite) und anschließend in einer Achatkugelmühle homogenisiert.

Aufschlußmethoden und Meßmethoden

Von jeder Moosprobe wurden ca. 100 mg Material in Quarzreagensgläser eingewogen, mit 1 ml HNO₃ (destilliert) versetzt und 5 h bei 140°C aufgeschlossen (Druckveraschung

Tabelle 1B. M = Moosprobe, B = Bodenprobe**Standort 8**

- M 8 — Baum (Eiche), vom Stamm, Höhe 30 cm
 B 8a — 5–20 cm Tiefe, 30 cm östl. vom Stamm
 B 8b — 5–20 cm Tiefe, direkt am Stamm, westl.

Standort 9

- M 9a — Baum (Esche), vom Stamm, Höhe 180 cm
 M 9b — Baum (Esche), vom Stamm, Höhe 100 cm
 M 9c — Baum (Esche), vom Stamm, Höhe 50 cm
 B 9a — 5–20 cm Tiefe, 50 cm östl. vom Stamm
 B 9b — 5–20 cm Tiefe, 50 cm südl. vom Stamm

Standort 10

- M 10a — Baum (Weide), vom Stamm, Höhe 200 cm
 M 10b — Baum (Weide), vom Stamm, Höhe 100 cm
 M 10c — Baum (Weide), vom Stamm, Höhe 50 cm
 B 10 — 5–20 cm Tiefe, 200 cm östl. vom Stamm, zwischen Standort 10 und 11

Standort 11

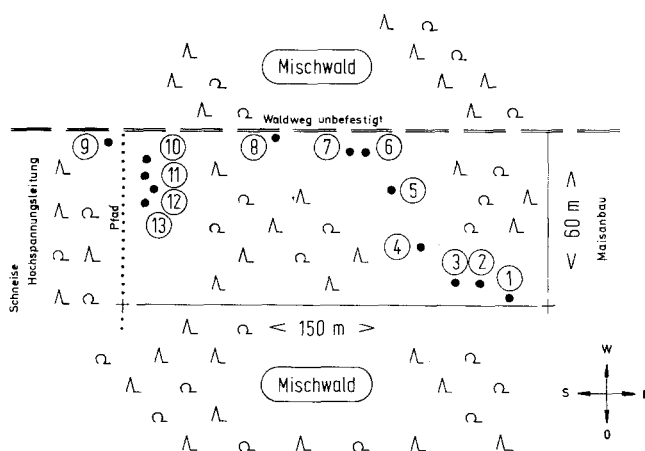
- M 11 — Baum (Holunder), vom Stamm (halbliegend), Höhe 50 cm
 B 11 — 5–20 cm Tiefe, 80 cm östl. vom Stamm, zwischen Standort 11 und 12

Standort 12

- M 12 — Baum (Weide), vom Stamm, Höhe 50 cm
 B 12 — 5–20 cm Tiefe, 200 cm östl. vom Stamm, zwischen Standort 12 und 13

Standort 13

- M 13 — Baum (Ulme), vom Stamm (halbliegend), Höhe 50 cm

**Abb. 1.** Schema des Probennahmegebietes

[2]). Zur Absicherung der Ergebnisse wurden jeweils zwei getrennte Veraschungen durchgeführt.

Von jeder Bodenprobe wurde ca. 1 g in einem Glasrundkolben eingewogen (zur Kontrolle je Probe zwei Einwaagen) und mit Königswasser aufgeschlossen. Das Probenmaterial wird mit 2 ml dest. Wasser, 7,5 ml HCl suprapur und 2,5 ml HNO₃ (nachdestilliert) versetzt und ca. 12 h bei Zimmertemperatur stehengelassen. Anschließend 2 h langsames Kochen unter Rückfluß (Dimroth-Kühler, 40 cm), Abkühlung auf Raumtemperatur und Filtration (Whatman-Filter 542) in

Tabelle 2A. Moosproben – Landschaftsschutzgebiet Unterschleißheim (Druckaufschluß). Angabe der Meßergebnisse in ppm ($\mu\text{g/g}$), bezogen auf lufttrockene Proben

Proben-Nr.	Entnahmehöhe (cm)	Cd	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	Mn	Fe	Ti	V	Al	Mg	Ca
1	80	0,49	36,1	1,2	1,8	6,4	147	305	467	13,7	3,6	455	2342	7543
2	30	0,25	12,0	0,50	0,73	4,0	90	194	150	4,5	0,63	146	1593	4954
3	30	0,38	32,9	1,1	1,8	6,5	60	132	514	15,4	4,3	446	913	3312
4	100	0,15	25,8	1,0	1,2	3,8	28,3	139	414	12,1	2,7	355	1483	4760
5	60	0,31	12,1	0,53	1,0	4,2	43,7	91	135	3,9	1,2	108	2103	4663
6	60	0,26	15,1	0,88	0,75	4,2	42,2	41,6	385	9,8	2,2	351	2336	7754
7	70	0,50	26,3	1,2	0,84	7,7	53	99	639	18,4	2,5	562	2102	6681
8	30	0,35	18,1	3,4	2,6	8,0	65	116	2508	58	8,0	2592	4367	12875
9a	180	0,61	9,4	1,2	1,7	6,2	55	24,5	509	15,9	3,4	467	1697	6655
9b	100	0,55	8,3	1,1	1,1	5,2	55	20,5	460	13,0	3,4	433	1731	7263
9c	50	0,72	7,9	1,0	1,0	5,8	63	26,2	439	11,7	3,7	420	1746	7208
10a	200	0,78	9,9	0,96	1,1	4,6	49,1	27,7	355	8,7	2,5	309	1962	8133
10b	100	0,67	11,4	1,1	1,1	4,7	60	30,5	369	9,2	2,9	324	1955	8069
10c	50	0,44	7,9	0,75	0,83	4,2	49,1	23,2	289	7,1	3,1	263	1757	7035
11	50	0,34	14,8	1,1	0,95	4,8	50	65	355	8,4	2,5	315	2046	7882
12	50	0,74	9,1	1,4	0,92	6,1	83	32,5	473	11,8	3,6	471	1544	8936
13	50	0,65	10,4	0,92	0,65	5,0	30,5	42,6	350	9,6	2,4	341	1005	8155

Mittlerer Bestimmungsfehler für Cu, Zn, Mn, Ti, Al, Mg, Ca = $\pm 1\%$; Ni, Cr, Fe, V = $\pm 3\%$; Cd, Pb = $\pm 5\%$

Tabelle 2B. Moosproben – Landschaftsschutzgebiet Unterschleißheim (Neutronenaktivierungsanalyse). Angabe der Meßergebnisse in ppm ($\mu\text{g/g}$), bezogen auf lufttrockene Proben

Proben-Nr.	Entnahmehöhe (cm)	Hg	As	Se	Sb	Br
1	80	0,13	0,77	0,41	2,4	5,1
2	30	0,04	0,31	0,18	0,71	3,5
3	30	0,09	1,2	0,25	3,9	3,8
4	100	0,14	0,29	0,10	1,3	2,8
5	60	0,10	0,36	0,07	2,2	1,4
6	60	0,07	0,80	0,18	2,3	1,9
7	70	0,14	1,3	0,39	3,8	5,4
8	30	0,05	0,66	0,43	2,0	4,1
9a	180	0,31	3,8	0,54	4,0	4,1
9b	100	0,05	0,48	0,20	1,1	2,7
9c	50	0,10	0,58	0,30	1,9	2,3
10a	200	0,08	0,53	0,21	1,9	1,9
10b	100	0,13	0,61	0,03	1,1	3,0
10c	50	0,10	0,66	0,19	2,2	2,2
11	50	0,39	0,45	0,20	16,8	7,3
12	50	0,15	0,42	0,35	4,7	9,1
13	50	0,08	0,35	0,10	2,0	5,5

Mittlerer Bestimmungsfehler für Hg, Br = $\pm 5\%$; As, Se, Sb = $\pm 10\%$

100-ml-Meßkolben. Spülen des Filters mit 2 M warmer HNO_3 .

Von den Bodenproben wurden zum Vergleich der Aufschlußmethoden auch Druckveraschungen durchgeführt.

Von den anderen sechs verschiedenen Bodentypen wurden außerdem in einer weiteren Veraschungsserie die Rückstände nach der Druckveraschung (anorganisches Material) mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ (Totalaufschluß) vollständig aufgeschlossen.

Die erhaltenen Lösungen von den Moos- und Bodenproben, wie vorstehend beschrieben, wurden direkt mit folgenden Meßmethoden untersucht.

ICP-Emissionsspektalanalyse [3, 4]. Alle Messungen wurden mit dem Simultanspektrometer JY 48 (Instruments S.A.) durchgeführt und folgende Elemente bestimmt: Cu, Zn, Mn, Cr, Ni, Fe, Ti, V, Al, Mg, Ca.

Atomabsorptionsspektroskopie. Diese Messungen erfolgten mit der flammenlosen AAS, Mod. 5000, Graphitrohrküvette HGA-500 (Perkin-Elmer). Bestimmte Elemente: Cd, Pb, Cu, Ni, Mn.

Mit der Neutronenaktivierungsanalyse [5] wurden die Elemente Hg, As, Se, Sb, Br, Co bestimmt. Das getrocknete Moos- und Bodenmaterial, je Probe 50–100 mg, wurde in Quarzampullen eingeschmolzen, anschließend ca. 24 h im Forschungsreaktor Neuherberg bei einer Neutronenflußdichte von $10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bestrahlt. Nach dem Öffnen der Ampullen wurden die Proben mit H_2SO_4 und H_2O_2 in einer Destillationsapparatur naßverascht und einer radiochemischen Trennung unterzogen. Die aufgeführten Elemente wurden anschließend gammaspektroskopisch ausgewertet.

Ergebnisse und Diskussion

Die Meßergebnisse der Moos- und Bodenproben sind in den Tabellen 2A und B und 3A bis C zusammengefaßt (Mittelwerte), die Elemente Cd, Pb, Cu, Zn und Mn außerdem in Säulendiagrammen dargestellt (Abb. 2–6).

In die statistische Auswertung der Tabellen 4A bis C sind die Bodenproben von den Standorten 8 und 9 (Humus + sandiger Anteil) wegen der z. T. auffallend abweichenden Meßwerte gegenüber den anderen Proben nicht einbezogen worden.

Tabelle 3A. Bodenproben – Landschaftsschutzgebiet Unterschleißheim; *a* Druckaufschluß; *b* Königswasseraufschluß; Angabe der Meßergebnisse in ppm (µg/g), bezogen auf lufttrockene Proben

Boden- probe		Cd	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	Mn	Fe	Ti	V	Al	Mg	Ca
1a	<i>a</i>	0,17	38,2	8,2	5,1	6,8	11,7	11,9	3474	157	11,0	11863	563	5101
	<i>b</i>	0,47	28,7	7,5	6,7	8,9	13,2	5,1	2501	88	7,4	3755	442	4775
1b	<i>a</i>	0,25	40,6	6,3	3,8	9,4	28,0	35,2	2779	118	9,4	7047	460	4348
	<i>b</i>	0,42	28,1	6,3	5,9	11,1	28,8	35,8	2195	70	7,5	2831	399	4238
2a	<i>a</i>	0,42	40,8	7,5	4,4	7,3	38,5	82	3282	118	10,4	8283	617	6178
	<i>b</i>	0,61	29,2	7,7	6,9	8,6	39,3	93	2652	84	8,8	3257	546	6111
2b	<i>a</i>	0,12	50,9	11,2	5,0	6,8	6,1	16,1	3750	188	18,2	14861	544	5362
	<i>b</i>	0,22	41,5	9,5	6,7	7,4	6,8	13,3	2817	114	14,0	4636	415	4918
3a	<i>a</i>	0,54	61	6,3	4,2	6,3	24,3	26,7	2353	112	8,8	6506	420	4148
	<i>b</i>	0,49	46,0	6,0	6,1	7,1	23,1	28,0	2243	78	6,7	2760	348	3931
3b	<i>a</i>	0,16	78	12,5	4,3	5,2	8,7	29,3	3757	231	16,6	20662	660	3277
	<i>b</i>	0,30	65	10,5	6,4	6,2	9,4	18,1	3183	133	11,1	5528	488	2931
4a	<i>a</i>	0,17	55	8,4	4,5	5,8	13,6	11,9	2494	146	11,5	10404	451	5888
	<i>b</i>	0,26	42,2	7,8	6,6	6,5	13,6	10,0	2400	97	9,1	3888	358	5899
4b	<i>a</i>	0,15	49,9	8,3	5,0	5,9	4,3	8,3	2832	153	11,9	10000	433	5946
	<i>b</i>	0,22	37,3	7,8	7,4	6,0	4,7	6,6	2788	100	9,6	3947	347	5819
5a	<i>a</i>	0,37	49,4	6,3	3,7	6,4	25,2	33,4	2329	101	9,8	12728	491	4926
	<i>b</i>	0,49	44,2	6,7	6,0	7,2	24,9	32,0	3228	72	8,2	2618	423	4641
5b	<i>a</i>	0,17	51	8,5	4,1	5,9	11,4	27,2	2544	132	12,5	19970	544	7028
	<i>b</i>	0,29	42,5	8,7	7,0	7,0	11,5	29,3	2572	99	11,3	4415	479	7457

Mittlerer Bestimmungsfehler für Cu, Zn, Mn, Ti, Al, Mg, Ca = $\pm 1\%$; Ni, Cr, Fe, V = $\pm 3\%$; Cd, Pb = $\pm 5\%$ **Tabelle 3B.** Bodenproben – Landschaftsschutzgebiet Unterschleißheim; *a* Druckaufschluß; *b* Königswasseraufschluß; Angaben der Meßergebnisse in ppm (µg/g), bezogen auf lufttrockene Proben

Boden- probe		Cd	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	Mn	Fe	Ti	V	Al	Mg	Ca
6a	<i>a</i>	0,29	29,4	4,0	3,1	6,7	12,0	9,6	1659	58	6,1	6420	486	7064
	<i>b</i>	0,39	25,7	4,1	5,3	7,6	12,5	10,4	1884	49,6	5,4	1743	473	7295
6b	<i>a</i>	0,38	69	8,9	4,8	8,8	20,7	23,9	2983	139	12,5	21678	768	7484
	<i>b</i>	0,34	60	9,0	7,4	9,8	21,3	25,1	3569	104	10,9	4022	705	7967
7	<i>a</i>	0,43	42,5	6,7	4,9	7,9	16,9	10,8	2337	102	9,8	14131	586	8180
	<i>b</i>	0,34	29,4	6,6	6,3	8,0	15,8	10,3	2752	79	7,9	2692	503	7990
8a	<i>a</i>	0,84	218	45,7	19,1	41,7	520	629	20300	353	35,1	27041	6843	31976
	<i>b</i>	0,73	179	41,7	21,3	41,4	413	604	18045	253	27,0	8724	6623	34295
8b	<i>a</i>	0,47	72	19,7	12,1	19,0	221	496	12453	242	26,4	18504	17241	68048
	<i>b</i>	0,34	69	25,1	14,7	22,8	175	499	13903	172	21,5	6506	23012	75628
9a	<i>a</i>	0,20	37,0	15,0	9,1	6,4	38,6	368	9631	241	21,3	18764	2718	9062
	<i>b</i>	0,19	22,9	12,7	11,1	6,6	36,8	362	10686	210	14,9	7186	2309	8389
9b	<i>a</i>	0,19	35,6	14,8	9,1	6,6	48,6	373	9723	251	21,7	19098	3070	9641
	<i>b</i>	0,19	23,0	12,5	11,0	6,6	43,9	356	10036	201	14,5	6113	2614	9195
10	<i>a</i>	0,25	60	9,3	4,8	6,8	23,1	30,3	3641	153	14,9	20338	719	8324
	<i>b</i>	0,26	49,1	8,7	6,4	7,3	21,3	30,7	5140	102	11,6	3893	606	8471
11	<i>a</i>	0,43	42,0	7,7	4,2	8,7	63	47,3	2399	95	10,5	9344	713	10982
	<i>b</i>	0,43	36,8	7,6	5,3	8,4	54	48,9	3420	71	7,9	2383	622	10853
12	<i>a</i>	0,19	69	9,1	4,8	6,0	9,6	20,1	3151	160	12,8	23994	637	8804
	<i>b</i>	0,22	54	8,1	6,1	5,9	9,2	19,7	4174	106	9,3	4445	509	8481

Mittlerer Bestimmungsfehler für Cu, Zn, Mn, Ti, Al, Mg, Ca = $\pm 1\%$; Ni, Cr, Fe, V = $\pm 3\%$; Cd, Pb = $\pm 5\%$

Tabelle 3C. Bodenproben – Landschaftsschutzgebiet Unterschleißheim; (Neutronenaktivierungsanalyse). Angabe der Meßergebnisse in ppm ($\mu\text{g/g}$), bezogen auf lufttrockene Proben

Bodenprobe	Hg	As	Se	Sb	Br
1a	0,15	9,0	1,2	12,2	5,0
1b	0,21	9,4	0,94	13,0	6,1
2a	0,16	9,1	1,4	12,8	6,2
2b	0,22	8,9	1,4	11,1	4,8
3a	0,14	9,5	1,5	11,0	5,0
3b	0,28	11,9	1,4	21,1	4,8
4a	0,21	8,9	1,2	17,6	4,5
4b	0,17	9,8	1,3	19,2	4,9
5a	0,28	9,1	1,1	15,1	4,8
5b	0,26	9,4	1,4	19,3	4,5
6a	0,27	9,4	1,4	10,0	6,2
6b	0,40	9,9	1,6	17,8	5,8
7	0,22	11,6	1,1	16,4	6,3
8a	2,7	28,0	0,79	24,3	3,6
8b	0,17	18,7	0,04	9,2	2,8
9a	<0,1	14,8	0,52	5,8	2,9
9b	<0,1	15,4	0,63	6,1	2,8
10	0,32	16,9	1,4	19,1	5,8
11	0,22	13,0	1,4	14,5	3,6
12	0,37	18,5	2,0	31,5	5,0

Mittlerer Bestimmungsfehler für Hg, Br = $\pm 5\%$; As, Se, Sb = $\pm 10\%$

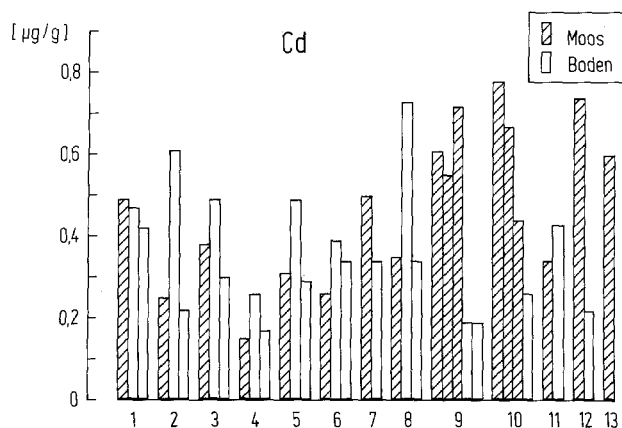


Abb. 2. Cadmiumkonzentration in Moos und Boden (Moos/Druckaufschluß, Boden/Königswasseraufschluß)

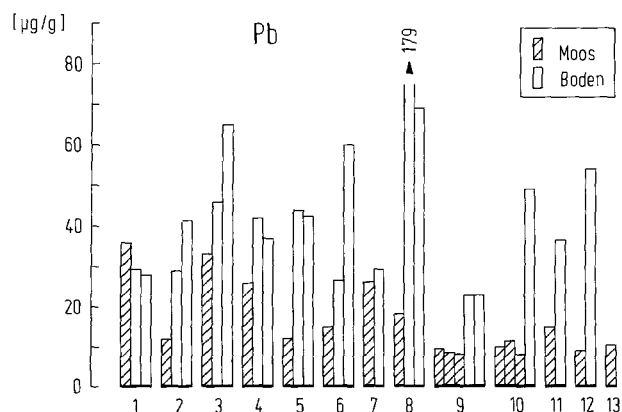


Abb. 3. Bleikonzentration in Moos und Boden (Moos/Druckaufschluß, Boden/Königswasseraufschluß)

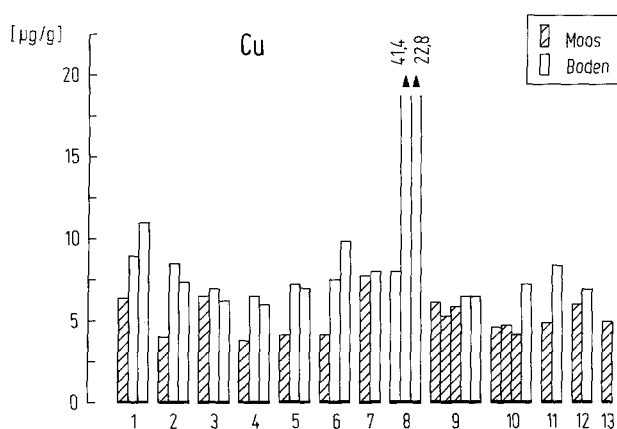


Abb. 4. Kupferkonzentration in Moos und Boden (Moos/Druckaufschluß, Boden/Königswasseraufschluß)

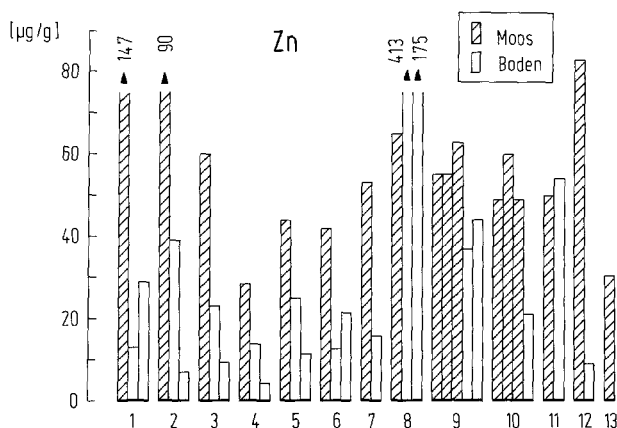


Abb. 5. Zinkkonzentration in Moos und Boden (Moos/Druckaufschluß, Boden/Königswasseraufschluß)

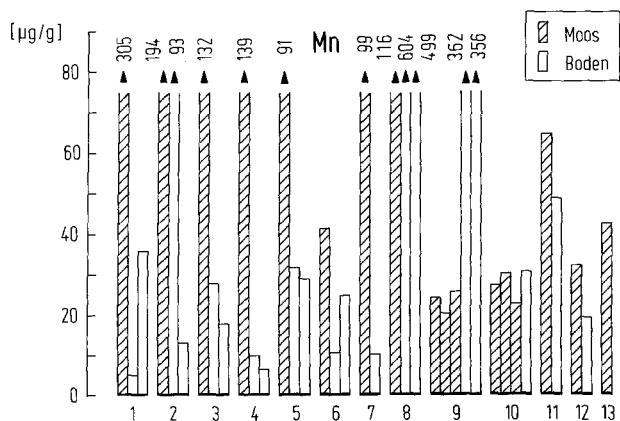


Abb. 6. Mangankonzentration in Moos und Boden (Moos/Druckaufschluß, Boden/Königswasseraufschluß)

Tabelle 4A. Statistische Auswertung der Tabellen 2A und 2B; Moosproben (17 Meßergebnisse je Element)

		Cd	Pb	Cr	Ni	Hg	As	Se	Sb	Br
Mittelwert	= $\bar{X}$	0,48	15,7	1,1	1,2	0,13	0,80	0,24	3,2	3,9
Standardabweichung	= $s^{\pm}$	0,19	9,0	0,63	0,51	0,09	0,82	0,14	3,7	2,1
Median	= $\bar{X}$	0,49	12,0	1,1	1,1	0,10	0,58	0,20	2,2	3,5
Spannweite (range)	= R	0,15– 0,78	7,9– 36,1	0,50– 3,4	0,65– 2,6	0,04– 0,39	0,29– 3,8	0,03– 0,54	0,71– 16,8	1,4– 9,1

		Cu	Zn	Mn	Fe	Ti	V	Al	Mg	Ca
Mittelwert	= $\bar{X}$	5,4	60	83	517	13,6	2,9	492	1922	7169
Standardabweichung	= $s^{\pm}$	1,3	27,3	77	528	12,1	1,6	554	744	2118
Median	= $\bar{X}$	5,0	55	42,6	414	11,7	3,1	355	1757	7263
Spannweite (range)	= R	3,8– 8,0	28,3– 147	20,5– 305	135– 2508	3,9– 58	0,63– 8,0	108– 2592	913– 4367	3312– 12875

Tabelle 4B. Statistische Auswertung der Tabellen 3A und 3B; a Druckaufschluß; b Königswasseraufschluß; Bodenproben (16 Meßergebnisse je Element, ohne Standort 8 und 9)

		Cd		Pb		Cr		Ni		Cu		Zn	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Mittelwert	= $\bar{X}$	0,28	0,36	52	41,2	8,1	7,7	4,4	6,4	6,9	7,7	19,8	19,3
Standardabweichung	= $s^{\pm}$	0,13	0,12	13	12	2,0	1,5	0,56	0,62	1,2	1,4	15	13
Median	= $\bar{X}$	0,25	0,34	50	41,9	8,4	7,8	4,5	6,4	6,8	7,4	15,3	14,7
Spannweite (range)	= R	0,12– 0,54	0,22– 0,61	29,4– 78	25,7– 65	4,0– 12,5	4,1– 10,5	3,1– 5,1	5,3– 7,4	5,2– 9,4	5,9– 11,1	4,3– 63	4,7– 54

	Mn		Fe		Ti		V		Al		Mg		Ca	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
$\bar{X}$	26,5	26,0	2860	2907	135	90	11,7	9,2	13639	3551	568	479	6440	6362
$s^{\pm}$	18	22	609	808	41	20	3,0	2,2	5939	992	109	103	2001	2110
$\bar{X}$	25,3	22,4	2806	2612	136	93	11,3	9,0	12295	3822	554	476	6062	6005
R	8,3– 82	5,1– 93	1659– 3757	1884– 5140	58– 231	50– 133	6,1– 18,2	5,4– 14,0	6420– 23994	1743– 5528	420– 768	347– 705	3277– 10982	2931– 10853

Tabelle 4C. Statistische Auswertung der Tabelle 3C; Bodenproben (16 Meßergebnisse je Element, ohne Standort 8 und 9)

		Hg	As	Se	Sb	Br
Mittelwert	= $\bar{X}$	0,24	10,9	1,4	16,4	5,2
Standardabweichung	= $s^{\pm}$	0,08	2,9	0,24	5,3	0,78
Median	= $\bar{X}$	0,22	9,5	1,4	15,8	5,0
Spannweite (range)	= R	0,14– 0,40	8,9– 18,5	0,94– 2,0	10,0– 31,5	3,6– 6,3

Cadmium (Cd). Die Meßergebnisse der Moos- und Bodenproben zeigen keine besonders auffallenden Unterschiede, sowohl zwischen den Standorten untereinander als auch zwischen Moos- und Bodenmaterial. Meßergebnisse von Moos- und Bodenproben anderer Standorte zeigen ähnliche Schwankungsbreiten, das gilt auch für Siedlungsgebiete und landwirtschaftlich genutzte Flächen, wenn keine Industriegebiete oder Straßen hoher Verkehrsdichte in der Nähe sind. Cd gelangt auf die Pflanzen und Böden vor allem über die

Ablagerung von Cd-haltigen Staubteilchen aus der Luft. Cd wird von Pflanzen leicht aufgenommen.

Nicht kontaminierte Böden zeigen einen Cd-Gehalt unter 1 ppm, der Cd-Gehalt der Pflanzen beträgt in der Regel unter 0,5 ppm.

Blei (Pb). Es gelangt ebenfalls aus der Luft auf Pflanzen und Böden, von Industriezentren und insbesondere von Straßen hoher Verkehrsdichte. Der Pb-Gehalt von Pflanzen auf nicht kontaminierten Standorten liegt unter 10 ppm, der Pb-Gehalt in Böden schwankt von 5–100 ppm. Die Bleiwerte der hier untersuchten Bodenproben liegen in diesem Bereich, nur Probe 8a zeigt ein höheres Ergebnis, sicher bedingt durch den naheliegenden Waldweg (Abb. 1), der von land- und forstwirtschaftlichen Fahrzeugen genutzt wird. Nicht auszuschließen ist auch eine Bleikontamination durch die Industriegebiete im westlichen Bereich des Untersuchungsgebietes. Die Moosproben der Standorte 1 und 3 sind sicher auch durch die landwirtschaftlich genutzte Fläche im Norden des Probennahmegebietes beeinflusst.

Kupfer (Cu). Der Kupfergehalt in Pflanzenteilen liegt etwa zwischen 4 und 20 ppm, in Waldböden zwischen 2 und

Tabelle 5A. Verschiedene Bodenproben — mit unterschiedlichen Aufschlußmethoden für die Spurenelementanalyse vorbereitet; *a* Druckaufschluß; *b* Königswasseraufschluß; *c* Totalaufschluß; Angabe der Meßergebnisse in ppm ($\mu\text{g/g}$), bezogen auf lufttrockene Proben

Bodentyp		Cd	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	Mn	Fe	Ti	V	Al	Mg	Ca
Löß-Braunerde (Ap)	<i>a</i>	6,8	194	23,5	14,7	28,5	380	476	8746	283	34,9	16268	3248	5484
	<i>b</i>	7,5	189	23,4	14,3	32,2	436	557	8915	506	38,0	13139	3505	6040
	<i>c</i>	6,6	178	41,7	16,2	32,3	579	611	15596	3065	103	58875	4296	7920
Braunerde (Ah)	<i>a</i>	0,54	119	11,3	7,4	10,6	59	251	4506	188	18,5	4511	438	2369
	<i>b</i>	0,93	111	11,0	9,6	11,8	59	240	4331	164	16,8	3079	338	2095
	<i>c</i>	0,56	101	17,1	9,5	16,7	73	237	5264	1327	34,9	8225	448	2096
Dünensand (Ae)	<i>a</i>	0,10	3,6	1,2	0,50	0,10	2,3	6,9	451	19,2	2,0	979	77	25,1
	<i>b</i>	0,05	1,5	1,0	0,70	0,65	2,8	5,7	426	23,8	1,8	673	62	41,7
	<i>c</i>	0,03	4,4	1,2	1,2	0,85	3,7	6,5	560	206	5,5	8423	93	221
Feuersteinletten (Br)	<i>a</i>	0,17	21,1	229	98	6,6	54	1201	10409	236	35,0	16151	1901	1056
	<i>b</i>	0,14	23,9	255	111	9,5	53	1181	10442	361	37,4	12588	1765	750
	<i>c</i>	0,56	23,9	282	157	11,8	66	1282	16777	2407	75	35944	2061	1510
Braunerde Terrafusca (Ah)	<i>a</i>	1,3	128	290	106	16,9	133	8247	11288	273	247	46228	4348	4405
	<i>b</i>	1,2	146	269	135	14,8	128	7911	10781	272	223	44272	3908	4041
	<i>c</i>	2,6	122	311	138	22,7	164	8443	71181	3687	311	69250	4220	4211
Podsol-Pseudogley (Ahe)	<i>a</i>	0,15	8,4	7,5	1,9	1,1	8,9	41,2	1343	129	11,0	5694	424	731
	<i>b</i>	0,06	7,5	5,8	1,7	1,3	7,1	50	1378	274	11,7	3731	317	411
	<i>c</i>	0,05	7,1	12,8	2,1	1,9	9,9	67	2614	1614	36,7	19713	538	968

Mittlerer Bestimmungsfehler für Cu, Zn, Mn, Ti, Al, Mg, Ca = $\pm 1\%$; Ni, Cr, Fe, V = $\pm 3\%$; Cd, Pb = $\pm 5\%$

Tabelle 5B. Verschiedene Bodenproben — mit der Neutronenaktivierungsanalyse bestimmte Spurenelemente; Angabe der Meßergebnisse in ppm ($\mu\text{g/g}$), bezogen auf lufttrockene Proben

Bodentyp	Co	Hg	As	Se	Sb	Br
Löß-Braunerde (Ap)	6,7	1,8	24,3	1,2	44,2	1,3
Braunerde (Ah)	3,2	0,64	53	4,1	65	4,8
Dünensand (Ae)	14,4	0,04	1,5	<0,1	0,24	0,13
Feuersteinletten (Br)	21,7	0,17	16,8	<0,1	5,2	0,67
Braunerde Terrafusca (Ah)	43,8	0,29	102	1,8	16,1	2,0
Podsol-Pseudogley (Ahe)	8,1	0,03	4,6	0,12	3,2	0,15

Mittlerer Bestimmungsfehler für Co, Hg, Br = $\pm 5\%$; As, Se, Sb = $\pm 10\%$

15 ppm. Höhere Kupfergehalte zeigt die Bodenprobe 8, auch hier macht sich der Einfluß des unmittelbar an der Probenahmestelle vorbeiführenden Waldweges bemerkbar.

Zink (Zn). Auch Zink gelangt aus der Luft auf Pflanzen und Böden, von Industriezentren und stark frequentierten Autostraßen. Der Zn-Gehalt in Pflanzen variiert zwischen 10 und 100 ppm, in Böden zwischen 10 und 300 ppm. Die Moosprobe vom Standort 1 zeigt den höchsten Zinkgehalt, wahrscheinlich ist die landwirtschaftlich genutzte Fläche im Norden des Untersuchungsgebietes damit in Zusammenhang zu bringen, Düngung, landwirtschaftliche Fahrzeuge. Die Bodenproben 8a und 8b weisen auffallend höhere Zn-Werte als die übrigen Proben auf, beeinflusst durch den nahegelegenen Waldweg und den sandigen Anteil in der Probe.

Mangan (Mn). Der mittlere Mangangehalt in Böden schwankt zwischen 20 und 3000 ppm. Der Mangangehalt der Bodenproben 8 und 9 unterscheidet sich deutlich von den übrigen Proben. Auch hier kann man annehmen, daß der sandige Anteil in der Probe (Manganoxide) von Einfluß ist. Von uns untersuchte Moosproben aus verschiedenen Landschaftsbereichen zeigten eine Schwankungsbreite für Mangan von 20 bis 900 ppm.

Eisen (Fe). Einen besonders hohen Fe-Gehalt zeigt die Moosprobe 8, sicher bedingt durch die Aufwirbelung von sandigem Belag auf dem direkt neben Standort 8 verlaufenden Waldweg (Eisenoxide), die Probe wurde in 30 cm Höhe vom Baumstamm genommen. Bei den Böden fallen die Proben 8 und 9 auf, hier ist der Einfluß des sandigen Anteiles in den Bodenproben ganz offensichtlich.

Aluminium (Al). Der Aluminiumgehalt der Moosprobe 8 fällt besonders auf. Die Probe wurde in 30 cm Höhe entnommen. Man ersieht daraus, daß das Moos in dieser Höhe schon sehr stark vom Boden beeinflusst werden kann, sicherlich durch Staubaufwirbelung vom direkt an der Probenahmestelle vorbeiführenden Waldweg.

Magnesium (Mg). Der Magnesiumgehalt in den Moosproben entspricht dem Mg-Gehalt in pflanzlichem Material, wie anhand von Blattanalysen festgestellt wurde. Die Mg-Gehalte der Bodenproben entsprechen etwa den Gehalten von Braunerden, nur die Proben von den Standorten 8 und 9 zeigen höhere Mg-Gehalte. Wiederum zeigt sich der Einfluß des sandigen Anteils in den Bodenproben.

Calcium (Ca). Der Ca-Gehalt von Böden variiert zwischen 1000 und 12000 ppm. Die festgestellten Meßwerte der Bodenproben liegen in diesem Bereich, nur das Material der Proben 8a und 8b zeigt bedeutend höhere Werte. Wahrscheinlich gilt auch hier der Einfluß von Kiesmaterial oder anderem Streu-

Tabelle 6. NBS 1645 (River Sediment); *a* Druckaufschluß; *b* Königswasseraufschluß; *c* Totalaufschluß; Angabe der Meßergebnisse in ppm ($\mu\text{g/g}$), bezogen auf lufttrockene Proben

	Cd	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	Mn	Fe	Ti	V	Al	Mg	Ca
<i>a</i>	9,8	705	2,9 %	45,0	98	1660	750	8,8 %	184	30,8	9036	7095	2,6 %
<i>b</i>	10,0	685	2,7 %	43,0	108	1726	735	9,5 %	245	29,6	6,9 %	6823	2,0 %
<i>c</i>	10,3	725	3,0 %	44,9	101	1878	721	12,9 %	597	39,6	23,8 %	8426	4,1 %
zertifizierter Wert	10,2 $\pm 1,5$	714 ± 28	2,96 $\pm 0,28 \%$	45,8 $\pm 2,9$	109 ± 19	1720 ± 169	785 ± 97	11,3 % $\pm 1,2 \%$		23,5 $\pm 6,9$			

Mittlerer Bestimmungsfehler für Cu, Zn, Mn, Ti, Al, Mg, Ca = 1 %; Ni, Cr, Fe, V = $\pm 3 \%$; Cd, Pb = $\pm 5 \%$

gut auf dem direkt am Standort 8 vorbeiführenden Waldweg. Abgesehen von einzelnen Proben zeigen die Ca-Werte der Bodenproben im Vergleich zu den Ca-Gehalten in den Moosen vom gleichen Standort keine starke Abweichung.

Chrom (Cr), Nickel (Ni), Titan (Ti), Vanadium (V). Die Meßergebnisse dieser Elemente zeigen für die Moos- und Bodenproben insbesondere vom Standort 8 höhere Werte. Auch in diesem Fall dürfte der Einfluß des Waldweges von Bedeutung sein, Aufwirbelung des Kiesbelages ist maßgebend für die Moosproben, für die Bodenproben der sandige Anteil.

Quecksilber (Hg), Arsen (As), Selen (Se), Antimon (Sb), Brom (Br). Die Moosprobe 9a zeigt einen auffallend hohen Arsengehalt. Diese Probe wurde in 180 cm Höhe vom Baumstamm genommen, die Proben 9b und 9c an demselben Stamm weiter unten. Auch Hg, Se, Sb und Br zeigen höhere Werte in Probe 9a. Bodenprobe 8a weist besonders hohe Quecksilber- und Arsengehalte auf. Die landwirtschaftlich genutzten Flächen im Norden des Untersuchungsgebietes sind wahrscheinlich für diese Elemente verantwortlich, Düngemittel, Schädlingsbekämpfungsmittel.

In den Tabellen 5A und B sind die Elementgehalte verschiedener Bodentypen aufgetragen. Die Bestimmungen erfolgten nach Durchführung von drei verschiedenen Aufschlußmethoden: Druckaufschluß, Königswasseraufschluß und Totalaufschluß.

Für die Schwermetalle reicht der Königswasseraufschluß vollkommen aus, die Ausbeute ist bei den meisten Elementen größer als 95 %. Deutliche Unterschiede zu einem Totalaufschluß können für die Elemente Ti, V, Al, Fe, Mg und Ca auftreten. Man kann dies nicht verallgemeinern, es ist abhängig vom Bodentyp, damit vom Mineralgehalt (Bindung der Elemente) und vom Humusgehalt.

Zur Kontrolle unserer Messungen wurde auch ein Standardmaterial NBS 1645 (River Sediment) analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß sich Schwermetallkontaminationen in Pflanzen- und Bodenproben deutlich bemerkbar machen. Im

Boden durch Sickerwasser, von Pflanzen mit großer Oberfläche, z.B. Moose, werden die Verunreinigungen aus der Luft sofort absorbiert.

Das von uns untersuchte Gebiet kann man als wenig belastet bezeichnen. Durch die Probennahme von Moos- und Bodenproben zu gleicher Zeit können Aussagen über die Schwermetallbelastungen gemacht werden. Die Kombination Moos und Boden ist insofern interessant, als Moos keine direkte Verbindung zum Boden hat und außerdem eine große Oberfläche aufweist. Auf den Transportwegen der Schwermetalle durch Ökosysteme spielt der Boden als Zwischen- oder Endstation eine wichtige Rolle, die Schwermetalle können über große Entfernungen transportiert werden. Aus diesem Grund zeigt sich ein steigendes Interesse am Verhalten der Schwermetalle in Böden [6].

Die in 8–10 km Entfernung nach Westen vorhandenen Industrien (Papier, Keramik, Ziegelei) zeigen offensichtlich einen Einfluß im Untersuchungsbereich. Ferner der z.T. direkt an den Probennahmestellen vorbeiführende Waldweg, der von forst- und landwirtschaftlichen Fahrzeugen genutzt wird. Auch der Pfad (Abb. 1) scheint einen gewissen Einfluß zu haben, wahrscheinlich von Fußgängern an Wochenenden stark frequentiert. Nicht zuletzt beeinflusst die landwirtschaftlich genutzte Fläche im Norden des Gebietes die Elementgehalte der Proben.

Literatur

1. Thomas W (1983) Staub-Reinh Luft 43:4, S 141–148
2. Schramel P, Wolf A, Klose B-J (1980) Fresenius Z Anal Chem 302:62–64
3. Schramel P (1983) Spectrochim Acta 38B:199–206
4. Schramel P, Xu L-Q, Wolf A, Hasse S (1982) Fresenius Z Anal Chem 313:213–216
5. Samsahl K (1967) Anal Chem 39:1480
6. Steinnes E. Heavy metals in the environment (CEP Consultants, Heidelberg 6.–9.9. 1983)

Eingegangen am 13. August 1983