

# Vogelfedern als Biomonitoren für die atmosphärische Schwermetallbelastung

## – Untersuchungen mit der Protonenmikrosonde

Teil I:

Externe Deposition von Schwermetallen auf Elsternfedern\*

M. Niecke<sup>1</sup>, Stephanie Ambor, O. Kühnast, H. Ellenberg

Universität Hamburg, I. Institut für Experimentalphysik – Forschungsgruppe Umweltanalytik – Jungiusstraße 9, D – 2000 Hamburg 36

**Zusammenfassung.** Die Schwermetallbelastung von Elsternfedern (*Pica pica* L.) aus der Umgebung von Hamburg wird untersucht. Ziel dieser Arbeit ist es, zu entscheiden, in welchem Ausmaß die gemessenen Verunreinigungen auf der Federoberfläche abgelagert wurden. Ein weiterer Anteil der Schwermetalle wird möglicherweise vom Organismus aufgenommen und nach Verstoffwechslung in die Feder integriert.

Mit der Protoneninduzierten Röntgenemission (PIXE) analysieren wir Teile von Federn, die lange (ca. 1 Jahr), kurz (einige Tage) oder überhaupt nicht atmosphärischen Stäuben ausgesetzt waren.

Außerdem untersuchen wir, in welchem Ausmaß der Schwermetallgehalt der Federn durch verschiedene Waschprozeduren verringert werden kann. Die Ergebnisse zeigen, daß der größte Anteil der Verunreinigungen der Federoberfläche fest anhaftet.

Wir ziehen daraus den Schluß, daß es bei der Benutzung von Elsternfedern als Biomonitoren mit der Methode der PIXE-Analytik sinnvoller ist, die Schwermetallmasse auf die Federfläche zu beziehen und nicht – wie es bisher üblich war – auf die Federmasse.

### 1 Einleitung

Für die Bewertung der Schwermetallgehalte von Vogelfedern als Bioindikatoren für die Schadstoffbelastung von Landschaftsausschnitten (H. ELLENBERG et al., 1985; H. ELLENBERG, O. KÜHNAST 1988) ist die Frage von entscheidender Bedeutung,

1. ob die gemessenen Schadstoffe über die Nahrungskette vom Vogel aufgenommen und über einen aktiven Stoffwechselprozeß während des Federwachstums in die Feder eingelagert werden und dort, nach Ende des Wachstums, in einer konstanten Konzentration vorliegen oder

2. ob die Schadstoffe nach Abschluß des Wachstums „passiv“ von außen auf der Feder deponiert werden.

Im ersteren Fall spiegeln die Schwermetallgehalte die durch die physiologische Verarbeitung im Vogelorganismus vermittelte Umweltbelastung während der Wachstumsphase wieder.

Bei einer *passiven Deposition* – die Feder fungiert vermutlich besonders ausgeprägt während des Vogelflugs als feinporiger Filter mit einem hohen Rückhaltegrad – ist dagegen der Schwermetallgehalt abhängig von der Expositionsdauer und -intensität der Feder. Eine strenge Korrelation ist in diesem Fall zunächst mit der **Aerosolkonzentration** der betreffenden Schwermetalle zu erwarten (vgl. E. HAHN et al., 1989).

Unter dem Aspekt einer exakten Bewertung der Meßdaten und einer angestrebten hohen Genauigkeit der Schlußfolgerungen muß daher der Weg bekannt sein, der zu den z.T. hohen Kontaminationen der Feder führt – sofern nicht *beide Vorgänge* in vergleichbarem Umfang zur gemessenen Schadstoffbelastung beitragen:

Werden Schadstoffe über Stoffwechselprozesse während der Wachstumsphase in die Feder eingelagert, so sind die auf die Federmasse bezogenen Schwermetallgehalte, d.h. deren Konzentrationen, als geeignetes Maß der Schadstoffbelastung anzusehen. Diese Konzentrationen sind die primären Meßergebnisse der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)-Analytik.

Dagegen ist bei einer *passiven Deposition* die analysierte Federfläche (A) die geeignete Bezugsgröße. Aus ihr ergibt sich die Flächenbelegung m/A (m : Masse der Kontamination). Mit dem Problem der Federfläche in Zusammenhang steht die Frage der Verteilung der Schwermetalle über die Feder:

Messungen mit der AAS-Methode (J. DIETRICH, H. ELLENBERG 1986; E. HAHN et al., 1988) zeigten, daß die Konzentrationen von Pb und Cd im körpernahen Drittel von

\* Teil II folgt in Ausgabe 3/1990 (August) dieser Zeitschrift.

<sup>1</sup> Korrespondenz: Dr. M. Niecke

Habicht (*Accipiter gentilis*)-Schwungfedern geringer sind als in distalen<sup>2</sup> Federabschnitten mit geringerem Kielanteil; in Längsrichtung vom Kiel abgetrennte Federfahnen zeigen die höchsten Schwermetallkonzentrationen. Die Außenfahnen der Federn sind stärker belastet als die Innenfahnen. Im Kiel selbst sind die Konzentrationen an Pb und Cd gering.

Federfahnen ohne Kiel haben – bei gleicher Oberfläche – die geringste Masse im Vergleich zu den anderen untersuchten Proben. Bei einer *passiven Deposition* auf der Federoberfläche sind daher hier naturgemäß die höchsten Konzentrationen zu erwarten. Die *Flächenbelegung* scheint für diesen Fall das geeignetere Maß zur Beurteilung der Inhomogenität der Federkontamination zu sein. Die auf die untersuchte Federfläche bezogenen Schwermetallgehalte können direkt z.B. mit der PIXE (Proton Induced X-Ray Emission)-Analytik ermittelt werden.

## 2 Material und Methode

Die PIXE benutzt einen hochenergetischen Protonenstrahl zur Ionisation der Probenatome. Am Van de Graaff-Beschleuniger des I. Instituts für Experimentalphysik der Universität Hamburg – Forschungsgruppe Umweltanalytik – wurden mit einem fokussierten 2 MeV-Protonenstrahl Teilflächen der Federn abgetastet, deren Größe zwischen 0,5\*1,0 mm<sup>2</sup>, 1,0\*1,0 mm<sup>2</sup> und 1,0\*2,0 mm<sup>2</sup> verändert wurde (für eine Beschreibung der Hamburger Protonenmikrosonde s. D. GROSSMANN et al., 1990). Die von diesen Federteilen emittierte charakteristische Röntgenstrahlung wird zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung der Elemente analysiert.

Jeweils eine Schwanz (= Steuer)-feder von drei verschiedenen Individuen der Elster (*Pica pica* L.) wurde untersucht. Die Federn befanden sich in verschiedenen Stadien der Entwicklung und waren daher der Atmosphäre unterschiedlich lange ausgesetzt.

**Feder 1 Erste mittlere Steuerfeder („S 1“).** Voll entwickelte und vermauserte (vom Vogel ausgewechselte) Feder. Expositionsdauer am lebenden Vogel länger als 10 Monate (AAS-Schwermetallanalysen eines 70 mm messenden Abschnittes der Federspitze ergaben für Cd 13,5, Cu 1100 und Pb 413 µg/g dw<sup>4</sup>).

**Fundort:** Hamburg-Rothenburgsort (1985), Gelände des Wasserwerkes Kaltehofe (Umgebung Schwermetall-emittierender Industriebetriebe des östlichen Hamburger Industriegebietes).

**Unterproben:** Etwa 5\*10 mm<sup>2</sup> große Abschnitte der Feder-Außenfahne wurden ausgeschnitten und vor der weiteren Präparation vorbehandelt wie folgt:

Probe 1: keine Behandlung („trocken“)

Probe 2: 12<sup>h</sup> Reinigung in Aqua bidest.

Probe 3: 12<sup>h</sup> Reinigung in Aceton p.a.<sup>3</sup>

Probe 4: 5 min Reinigung in Aqua bidest. mit Ultraschall

Probe 5: 12<sup>h</sup> Reinigung in verdünnter Salzsäure (0,1 n-HCL)

### Feder 2

Probe 6: **Erste mittlere Steuerfeder („S 1“).** Vom Vogel neugebildete, im Wachstum befindliche Feder. Alter der Feder kleiner als zwei Wochen. Die Feder wurde am lebenden Vogel entnommen.

**Fundort:** Siek (Schleswig Holstein), ca. 23 km Richtung Nordost entfernt von den Emissionsquellen des Hamburger Hafengebietes.

**Unterproben:** Teile der Federaußenfahne, die eine Länge von etwa 25 mm hatte und bereits flächig entfaltet war.

### Feder 3

Probe 7: Feder wie unter 2 beschrieben.

**Fundort:** Hamburg-Moorfleet (1986), ca. 2 km entfernt östlich zum Fundort der Feder 1.

**Unterproben:** Abschnitte der Federfahnen, die *in vivo* noch von der hornigen Federscheide umhüllt waren. Feder wie unter 2 beschrieben

**Präparation:** Die passend zugeschnittenen Federteile wurden – soweit vorbehandelt – getrocknet. Mit einem Acryl-Kleber wurden die Abschnitte an ihren Rändern auf standardisierte Probenträger aus hochreinem Aluminium montiert. Bis zu den Messungen wurden die Proben staubfrei gelagert.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt die mit der Protonenmikrosonde analysierten Massenbelegungen für ausgewählte Elemente (Ca, Fe, Cu, Zn, Pb) mit hohen Meßwerten.

Dabei ist jeweils der Maximalwert (unbehandelte, lang exponierte Mauserfeder) gleich 100 % gesetzt worden. Die Probennummern sind den Proben mit Hilfe der **Tabelle** zuzuordnen. Diese enthält gleichzeitig die absoluten Werte der Flächenbelegung aller nachgewiesenen Schwermetalle in Einheiten ng/cm<sup>2</sup>.

Hieraus wird ersichtlich:

Durch Waschen in Aqua bidest., Aqua bidest. mit Ultraschall, Aceton wird die Belastung der Elemente Ca, Fe, Cu, Zn und Pb nur um etwa 10 bis 30 % gegenüber der ungewaschenen Feder verringert. Die hier vorhandenen Variationen können partiell auch auf unterschiedlich starke Kontaminationen der untersuchten Federteile zurückzuführen sein. Beim Waschen mit verdünnter Salzsäure werden Ca und Zn erheblich (Faktor 5) und Fe, Cu, Pb deutlich (ca. Faktor 2) verringert. Die *umhüllte* Feder ist im Vergleich zur *ungewaschenen* Feder mit Cu und Pb zu weniger als 1 % kontaminiert. Für die auf kurze Zeit exponierte Feder liegen die Kontaminationen bei ca. 2 bis 4 % der Flächenbelegung, die nicht gewaschene, ca. ein Jahr exponierte Vogelfedern aufweisen.

Ebenso niedrige Werte für die *umhüllte Feder* zeigen auch die Elemente Ti, Cr, Mn und Ni (→ **Abb. 3; Tabelle**). Ihre Werte liegen teilweise unterhalb der Nachweisgrenze.

<sup>2</sup> distal: weiter von der Körpermitte entfernt liegend

<sup>3</sup> p.a.: pro analysi

<sup>4</sup> dw: dry weight

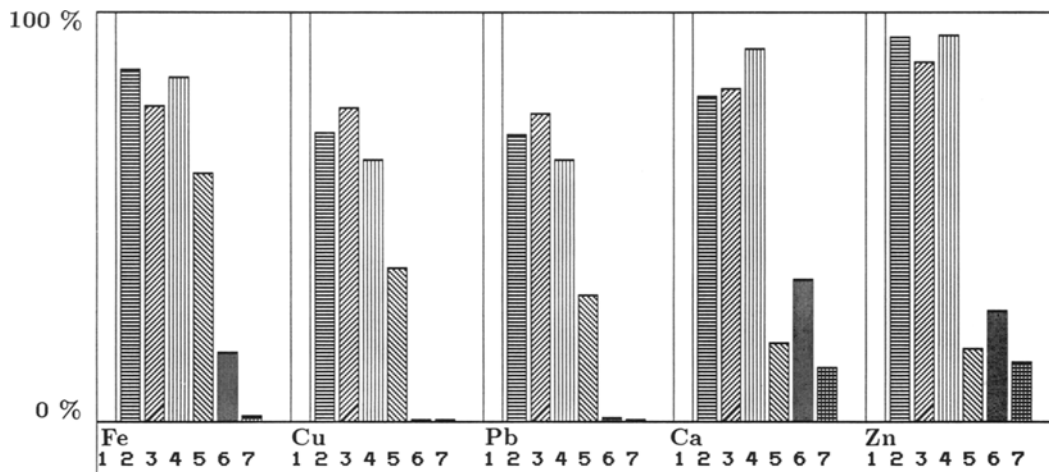


Abb. 1: Schwermetallbelastung von Elsternschwanzfedern (Außenfahne)

## Legende:

Lange exponiert: Nr. 1: trocken – Nr. 2 bis 5: gewaschen

Nr. 2: Aqua bidest. – Nr. 3: Aceton – Nr. 4: Aqua bidest. und Ultraschall – Nr. 5: verd. HCl

Kurz exponiert: Nr. 6: nachgeschoben – Nr. 7: umhüllt

Tabelle: Flächenbelegungen der verschieden vorbehandelten Federabschnitte [Einheit: ng/cm<sup>2</sup>]

Element	trocken	Bidest.	Aceton	Bidest. HCl	Ultraschall	nachgeschoben	umhüllt	Standardabweichung
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(***)
S	33 000	35 000	40 000	41 000	26 000	40 000	77 000	20 %
Cl	1 040	–	720	–	(8 200)*	12 000	19 000	20 %
K	660	330	430	260	310	1 800	15 000	15 %
Ca	5 100	3 800	3 900	4 300	930	1 700	4 600	15 %
Ti	190	130	110	190	110	60	–	8 ng/cm <sup>2</sup>
Cr	42	33	21	170	26	–	–	5 "
Mn	76	56	65	62	19	–	–	4 "
Fe	3 300	2 900	2 600	2 800	2 000	570	46	4 "
Cu	2 700	1 900	2 100	1 700	1 000	14	10	4 "
Ni	43	26	40	34	17	–	–	4 "
Zn	1 200	1 100	1 000	1 100	210	320	690	5 "
Br**	37	26	32	19	16	34	44	15 "
Pb	2 600	1 800	2 000	1 700	810	25	9	30 "

## Legende:

(\*) HCl Kontamination

(\*\*) Die Br Werte liegen an der Bestimmungsgrenze

– Diese Werte wurden nicht bestimmt, sie liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze

(\*\*\*) Die geschätzte Standardabweichung entspricht mindestens 10 % der Meßwerte; nicht enthalten sind Fehler als Folge von Inhomogenitäten der Flächenbelegung.

Diese Befunde erlauben die Schlußfolgerung, daß die Elemente Cu, Pb, Ti, Cr, Mn und Ni nahezu ausschließlich als Kontamination auf der Feder liegen und nicht in die Feder eingebaut werden. Für die Elemente Ca und Zn zeigt → Abb. 1 für die *umhüllte* und die *kurz exponierte* Feder jedoch Werte im Bereich von etwa 30 % der Maximalwerte (→ Tabelle). In → Abb. 2 wurden daher die Ergebnisse von Messungen an *umhüllter* bzw. *nachgeschobener* Feder mit dem Maximalwert der langexponierten Feder verglichen und zwar für die Elemente, für die ein endogener Anteil vermutet wird.

Hier sind die Daten auf die untersuchte Federmasse bezogen, dargestellt sind daher deren Konzentrationen.

Erkennbar wird hieraus:

Ca, Zn und Br werden mit einer Konzentration von etwa 1 600 ppm, 300 ppm bzw. 30 ppm in die Feder eingebaut. Darüber hinaus kommt jedoch bei langer Exposition für Ca und Zn ein exogener Anteil (s. lang exp. Feder) hinzu. Dieser wird durch Waschen in Wasser oder Aceton nur geringfügig reduziert (→ Abb. 1), durch Waschen in verdünnter HCl jedoch chemisch gelöst. Dieses Verhalten entspricht

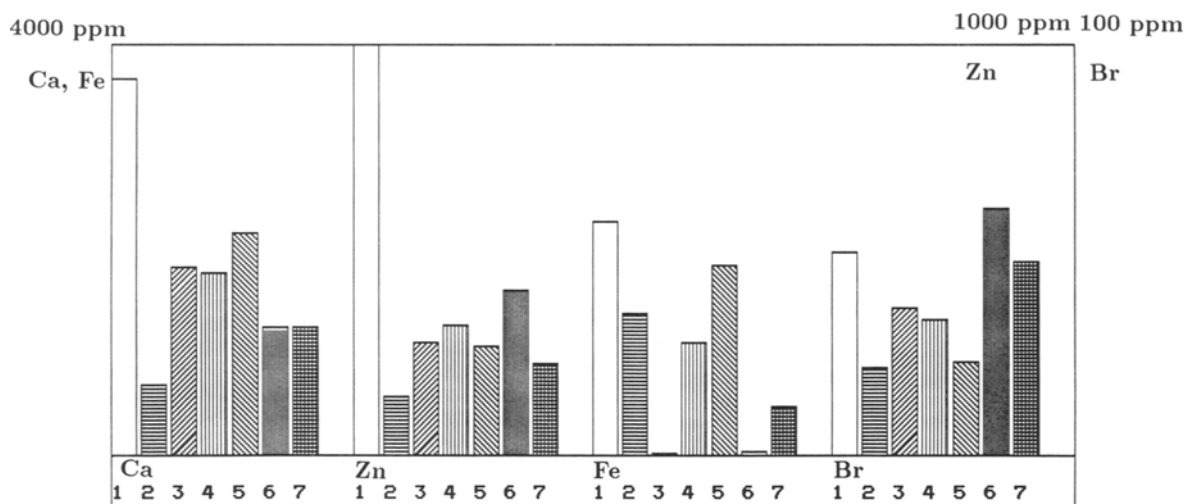


Abb. 2: Konzentration endogener Elemente in Elsternschwanzfedern

Legende:

- Nr. 1: lange exponiert – Nr. 2: lange exponiert, mit 0,1 n-HCl gewaschen
- Nr. 3: nicht exponiert – Nr. 4 bis 7: kurz exponiert

der Erwartung für Ca bei einer angenommenen CaCO<sub>3</sub>-Bindung, für Zn bei elementarem Vorliegen oder als ZnS.

Für Fe sind die Ergebnisse nicht so eindeutig (→ Abb. 2): Auch hier liegt zwar bei den untersuchten Federausschnitten der größere Anteil als externe Kontamination auf der Federoberfläche (→ Abb. 1), jedoch zeigen die Messungen an verschiedenen kurz exponierten Federn (→ Abb. 2) starke Schwankungen, so daß der endogene Anteil nicht genau bestimmbar ist. Hier – wie auch zur Bestätigung der zuvor genannten Aussagen – sollen in einer weiteren Untersuchung die Verteilung und die Partikelgröße der externen Kontamination mit der Protonenmikrosonde gemessen werden (M. NIECKE et al.).

K und Cl zeigen ein von den anderen Elementen stark abweichendes Verhalten (→ Abb. 3).

Cl wird durch Waschen in Wasser bis auf die Nachweisgrenzen reduziert (möglicherweise exogene NaCl-Kontamination), die *nicht exponierte* Feder zeigt einen erheblich höheren Anteil als die *ungewaschene exponierte* Feder. Der Kalium-Gehalt der ungewaschenen Mauserfeder wird durch Waschen auf ca. 50 % verringert. Dies könnte auf exogene wasserlösliche K-Salze zurückgeführt werden.

Die *umbüllte Feder* zeigt einen um den Faktor 5 höheren K-Gehalt. Dieses Ergebnis interpretieren wir als Hinweis auf Reste des Nährmilieus, das die Feder bis zur Entnahme aus der Hülle umgab. Bestätigt wird dies durch eine Analyse der Federscheide, die eine um ca. den Faktor 5 höhere Massenbelegung an K und Cl aufweist.

Die S-Daten ergeben bei einer untersuchten Federfläche von 0,43 mm<sup>2</sup> und einer Probenmasse von im Mittel 5,5 µg ei-

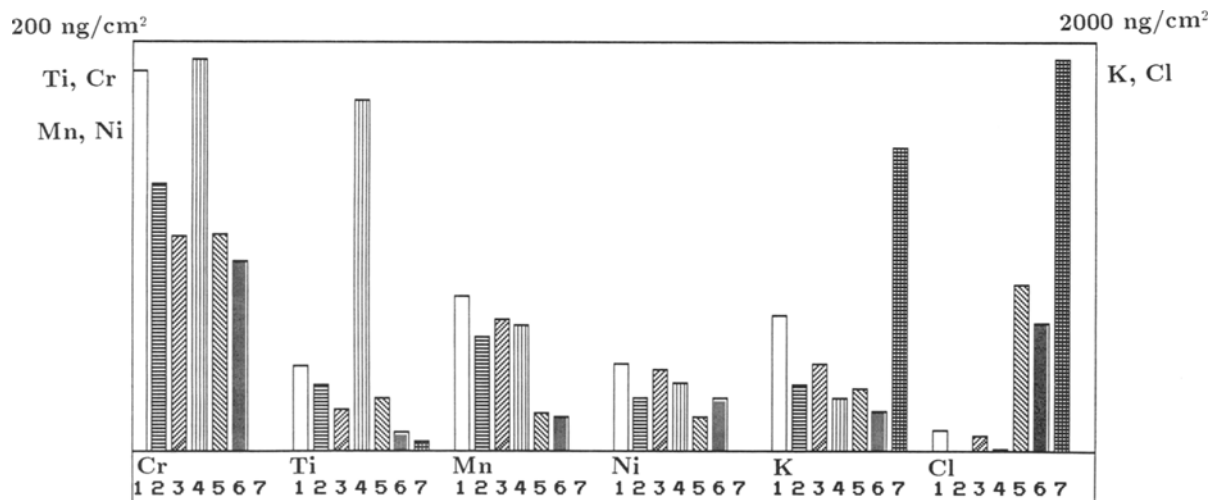


Abb. 3: Flächenbelegung exogener Elemente bei Elsternschwanzfedern (Legende → Abb. 1)

ne Konzentration von 3 %. Dies entspräche einem Cystein-Anteil des  $\alpha$ -Keratins von etwas über 10 %, vorausgesetzt, Cystein wäre die einzige schwefelhaltige Substanz in der Federmatrix.

### 3 Schlußfolgerung

Die Schwermetallkontaminationen liegen überwiegend als fest haftende Deposition auf der Federoberfläche. Es bleibt unbekannt, wie sie mit der Federsubstanz verbunden sind. Sie werden durch die Waschprozeduren mit Wasser bzw. Aceton nicht wesentlich von der Feder abgelöst. Die unedlen Metalle (Ca, Fe, Zn, Pb) werden aber partiell in verdünnter HCl chemisch angegriffen. Bei Zink und Calcium reduziert die Reinigung mit Salzsäure die Gesamtkontamination bis auf einen endogenen Anteil; dieser liegt bei ca. 0,03 % für Zn und 0,16 % für Ca.

Hieraus folgt, daß beim Einsatz der Feder als integrierende Umweltprobe die Flächenbelegung der Schwermetalle und nicht deren Konzentration als geeignetes Maß der Schadstoffbelastung anzusehen ist. Da für Konzentrationsmessungen bisher immer Federteile ausgesucht wurden, deren Masse-Fläche-Relation als nahezu konstant betrachtet wird, sind aus den bisherigen Konzentrationsmessungen dennoch brauchbare Ergebnisse entstanden (J. DIETRICH, H. ELLENBERG 1986; H. ELLENBERG, O. KÜHNAST 1988; E. HAHN, H. ELLENBERG 1989).

Die Methode der protoneninduzierten Emission charakteristischer Röntgenstrahlung zur Analyse der Elemente im ppm-Bereich erwies sich als optimal für diese Fragestellung geeignet, da

1. die Federn ohne chemische Aufbereitung analysiert werden können,
2. alle Elemente schwerer als Aluminium simultan erfaßt werden,
3. die Ergebnisse in der für die Fragestellung adäquaten Form – bezogen auf die untersuchte Federfläche – erhalten werden,

## Teil II:

### Die mikroskopische Verteilung von Schwermetallen auf Elsternfedern

**Zusammenfassung.** Die mikroskopische Verteilung von Schwermetallen auf Elsternfedern (*Pica pica* L.) aus der Umgebung von Hamburg wird untersucht. Mit der Protonenmikrosonde werden die Federteile abgetastet, wobei Verunreinigungen durch die Analyse von Röntgenstrahlen nachgewiesen werden, deren Emission durch Protonenbeschuß induziert wird (PIXE). In Abhängigkeit von den betrachteten Elementen ergeben die Messungen unterschiedliche Resultate:

4. mit der PIXE quantitative Analysen an Proben mit Massen im Mikro- und Submikrogrammbereich durchgeführt werden können.

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurde in einer weiteren Arbeit (M. NIECKE et al., 1989) die mikroskopische Verteilung exogener Schwermetalle auf der Feder mit der Protonenmikrosonde gemessen. Ziele dieser nachfolgenden Untersuchung sind die Bestätigung und Untermauerung der hier dargestellten Aussagen und die Präzisierung im Hinblick auf Art und Partikelgröße der externen Kontamination.

### 4 Literatur

- ELLENBERG, H.; J. DIETRICH; M. STOEPLER; H. W. NÜRNBERG (1985): Environmental monitoring of heavy metals with birds as pollution integrating biomonitors. I. Introduction, definitions and practical examples for Goshawk (*Accipiter gentilis*). In: T. D. LEKKAS (Hrsg.), Heavy Metals in the Environment. CEP Consultants Ltd., Athen, Vol. 1, 724–726 (1985)
- HAHN, E.; K. HAHN; M. STOEPLER: J. Orn. 130, 303–309 (1989)
- DIETRICH, J.; H. ELLENBERG: Habicht-Mauserfedern als hochintegrierende, standardisierte Umweltproben. Verh. Ges. Ökol. (Hohenheim 1984) 14, 413–427 (1986)
- GROSSMANN, D.; J. P. KOOPMANN; M. NIECKE; J. SCHÖTTLER: Nucl. Instr. & Meth. 1990 (im Druck)
- NIECKE, M.; S. AMBOR; O. KÜHNAST; H. ELLENBERG: Vogelfedern als Biomonitoren für die atmosphärische Schwermetallbelastung: Untersuchungen mit der Protonenmikrosonde. Teil II: Die mikroskopische Verteilung von Schwermetallen auf Elsternfedern. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 2 (1) (1990)
- ELLENBERG, H.; O. KÜHNAST: Biomonitoring als Ansatz zur flächen-deckenden Schadstofffassung: Schwermetallgehalte von Federproben der Standorttreuen Vogelarten Elster (*Pica pica* L.) und Habicht (*Accipiter gentilis* L.) im Immissionsgradienten Hamburg-Ost. In: J. BAUCH, W. MICHAELIS (Hrsg.): Das Forschungsprogramm Waldschäden am Standort „Postturm“, Forstamt Farchau/Ratzeburg. GKSS 88/E/55,— S. 81 bis 98. Geesthacht (1988)

Eingegangen: 1. Februar 1990

Während Blei im wesentlichen eine gleichmäßige Verteilung mit einer Korngröße im  $\mu\text{m}$ -Bereich (unterhalb des Auflösungsvermögens unserer Mikrosonde) zeigt, weisen wir bei Mangan, Eisen, Kupfer und Zink Partikel mit einem Durchmesser von bis zu  $10 \mu\text{m}$  nach. Die Ortsverteilung dieser Körnchen läßt auf eine gemeinsame Herkunft schließen. Die Verteilung der Schwermetalle beweist letztlich, daß der Hauptanteil der Verunreinigungen von außen auf die Federoberfläche gelangt.