

Originalarbeiten

Vogelfedern als Biomonitoren für die atmosphärische Schwermetallbelastung

– Untersuchungen mit der Protonenmikrosonde

Teil II:

Die mikroskopische Verteilung von Schwermetallen auf Elsternfedern

M. Niecke¹, Stephanie Ambor², O. Kühnast³, H. Ellenberg⁴^{1, 2} Universität Hamburg, I. Institut für Experimentalphysik – Forschungsgruppe Umweltanalytik – Jungiusstraße 9, W-2000 Hamburg 36³ Universität Hamburg, Zoologisches Institut und Zoologisches Museum, Martin-Luther-King-Platz 3, W-2000 Hamburg 13⁴ BFA für Forst- und Holzwirtschaft, Institut für Weltforstwirtschaft und Ökologie, Leuschnerstraße 91, W-2050 Hamburg 80

Zusammenfassung, Teil II. 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:

Während Blei im wesentlichen eine gleichmäßige Verteilung mit einer Korngröße im μm -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.

Zusammenfassung, Teil I: Externe Deposition von Schwermetallen auf Elsternfedern (\rightarrow UWSF 2, 2, 71–75, 1990)

Die Schwermetallbelastung von Elsternfedern (*Pica pica* L.) aus der Umgebung von Hamburg wird untersucht. Ziel dieser Arbeit ist es, zu ermitteln, 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

Gut ausgewählte Vogelfedern haben sich als geeignete Biomonitoren für die Erfassung von Schwermetall-Depositionen in Landschaftsausschnitten erwiesen (H. ELLENBERG et al., 1985; J. DIETRICH und H. ELLENBERG 1986; H. ELLENBERG und O. KÜHNAST 1988; E. HAHN, K. HAHN, M. STOEPLER 1989). Weitere Befunde machen wahrscheinlich, daß die Schwermetallgehalte der Federn überwiegend durch Auflagerung von außen auf die fertig ausgebildete und damit „tote“ Feder zustande kommen (M. NIECKE et al., 1990; E. HAHN, K. HAHN, H. ELLENBERG 1989). Der Anteil an Blei (Pb) und Cadmium (Cd), der auf dem Wege über die Nahrungskette durch den Organismus des Vogels in die Feder gelangt, kann nach diesen Ergebnissen nur minimal sein.

Die beiden Fragen

1. Wie groß ist dieser durch externe Auflagerung zustande gekommene Schwermetallgehalt?
2. Wie ist er auf der Feder verteilt?

können mit einer physikalischen Methode untersucht werden, die die räumliche Verteilung und Menge der ‚Fremdstoffe‘ in bzw. auf Federn im mikroskopischen Bereich zu differenzieren gestattet. Im Bereich der Schwermetallanalytik eignet sich hierzu besonders die PIXE-(Proton Induced X-ray Emission)-Mikrosonde (M. NIECKE et al., 1987). Mit dieser Methode, die sich in vielen Bereichen der Umweltanalytik hinsichtlich medizinischer und mineralogischer Fragestellungen als sehr leistungsfähig erwiesen hat

¹ Korrespondenz: Dr. M. Niecke

(K. HAUSMANN et al., 1988; D. GROSSMANN et al., 1990; J. P. KOOPMANN et al., 1989), können viele Elemente gleichzeitig nebeneinander erfaßt und in ihrer Größe, Verteilung und Häufigkeit bis zu einer Auflösung von wenigen μm dargestellt werden.

Am I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg – Forschungsgruppe Umweltanalytik – wird ein Van-de-Graaff-Generator zur Erzeugung und Beschleunigung von 2 MeV-Protonen verwendet. Durch Blenden und magnetische Quadrupollinsen kann der Durchmesser des Protonenstrahls bis auf 1 μm reduziert werden. Die Elementverteilung wird durch magnetisches Scannen des Strahls über die Probe gemessen (Raster-Protonenmikrosonde).

Die erste der oben aufgeworfenen Fragen wurde an anderer Stelle beantwortet (M. NIECKE et al., 1990). Der zweiten Frage ist diese Arbeit gewidmet. Wir untersuchen mit Hilfe der PIXE ausgewählte Ausschnitte von Elster-(*Pica pica* L.) Schwanzfedern. Solche Federn haben sich in anderen Untersuchungen als für das Biomonitoring besonders geeignet erwiesen (F. GAST 1984; E. HAHN et al., 1985; E. HAHN et al., 1989). Die verwendeten Federn stammen von frei lebenden Vögeln aus einem durch Schwermetallimmission nennenswert belasteten Bereich im Osten des Hamburger Hafens (vgl. H. ELLENBERG, O. KÜHNAST 1988). Sie wurden von den Elstern nahezu ein Jahr lang im jeweiligen Aktionsraum der Vögel getragen und integrieren somit die Schwermetall-Deposition in diesen Gebieten zeitlich und räumlich.

Auch die erzielten Ergebnisse aus der ersten Studie (M. NIECKE et al., 1989) weisen auf eine externe Deposition der Schwermetalle hin, die durch einfache Waschprozeduren nur zu einem geringen Teil abgelöst werden. Zur Bestätigung dieser Resultate wurde in der vorliegenden Untersuchung die mikroskopische Verteilung der Schwermetalle auf Elsternfedern bestimmt mit dem Ziel, weitere Indizien für eine externe Deposition und gegen eine Inkorporation aufzuzeigen sowie die Größe und räumliche Verteilung der aufgelagerten Partikel zu erfassen. Ausgangspunkt war die Überlegung, daß bei einer Inkorporation der Schwermetalle ihre Verteilung mit der Massenverteilung in den Federteilen (Kiel, Rami², Radii³, Hamuli⁴) korreliert sein sollte. Im Gegensatz hierzu erwarten wir bei einer externen Deposition – entsprechend der Partikelgröße und -anzahl im Aerosol – eine statistische Verteilung, die jedoch durch die unterschiedliche Exposition (und Aerodynamik) der einzelnen Federteile modifiziert sein kann.

2 Material und Methoden

Die an verschiedenen Federn durchgeführten Analysen sollen exemplarisch an zwei vermauserten Schwanz-(= Steuer-)federn adulter Elstern (*Pica pica* L.) dargestellt wer-

den. Die Belastung mit Schwermetallen war bei beiden Federn unterschiedlich hoch:

Feder 1: Rechte Steuerfeder („S3“). Die voll entwickelte Feder wurde als Mauserfeder (vom Vogel gewechselte Feder) gesammelt. Hieraus ergibt sich eine Expositionszeit von mehr als 10 Monaten.

Fundort: Hamburg-Rothenburgsort (1988), Gelände des Wasserwerkes Kaltehöfe (in der Umgebung Schwermetall-emittierender Industriebetriebe des östlichen Hamburger Hafengebietes).

Unterprobe: Ein Federabschnitt der Außenfahne, ca. 5 mm unterhalb der Federspitze.

Größe des analysierten Federausschnittes:
416 μm * 208 μm

Feder 2: Mittlere Steuerfeder („S1“), sonst wie unter 1 beschrieben. (AAS-Schwermetallanalysen eines 70 mm messenden Abschnittes der Federspitze ergaben für Cd 11.8, Cu 2155 und Pb 2551 $\mu\text{g/g}$.)

Fundort: Wie unter 1 beschrieben, Fundjahr 1985

Unterprobe: Ein Federabschnitt der Innenfahne aus dem Mittelteil der Feder (70 mm Abstand zur Federbasis).

Größe des analysierten Federausschnittes:
832 μm * 416 μm

Die Untersuchungen wurden mit dem 2 MeV-Protonenstrahl am I. Institut für Experimentalphysik durchgeführt. Mit dem auf wenige Mikrometer fokussierten Protonenstrahl (Protonenmikrosonde) wurde die Verteilung der Schwermetalle durch Abtasten der Federoberfläche ermittelt. Die Auflösung (kleinstes erkennbares Detail) lag – abhängig von der Bildgröße – zwischen 2 und 4 μm .

Ergänzt wurden diese Analysen:

1. durch Bestimmung des Dickenprofils der Feder, das aus dem Energieverlust des Protonenstrahls nach Durchqueren der Feder ermittelt wird. Es entspricht der lichtmikroskopischen Abbildung am ehesten;
2. durch Abbildungen mit Hilfe der p-induzierten Sekundärelektronen, die Details der untersuchten Federoberfläche am besten erkennen lassen.

3 Ergebnisse

Abb. 1 zeigt für Probe Nr. 1 das Dickenprofil. Schwarz dargestellt ist in Bildmitte ein *Ramus*, dessen Massenbelegung im Bereich zwischen 2 und 5 mg/cm^2 liegt. Dies entspricht bei einer Dichte von 1 g/cm^3 einer Dicke von 20 bis 50 μm . Die vom Ramus nach links abgehenden *Hakenstrahlen* sowie die nach rechts verlaufenden *Bogenstrahlen* sind etwa 10 μm dick. Mit dunklerer Färbung nach links anschließend ist ein dichter Teil des Gefieders erkennbar, in dem die Hakenstrahlen sich mit den benachbarten Bogenstrahlen *überlappen*. Dieser Bereich erscheint auch deshalb dichter, weil hier durch die Krümmung der Radii die in der Projektion gemessene Massenbelegung erhöht wird.

² Federäste

³ Haken- bzw. Bogenstrahlen

⁴ Hähchen

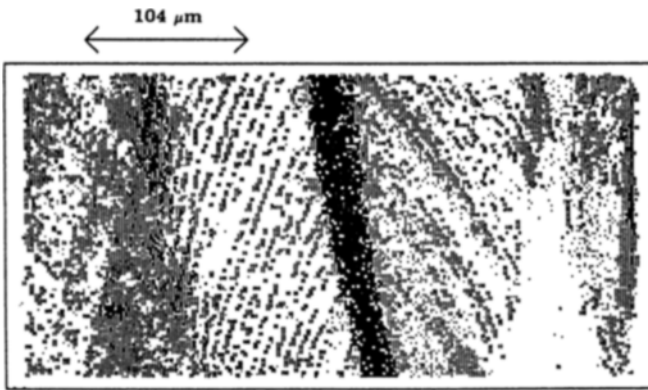


Abb. 1: Feder 1, Dickenprofil

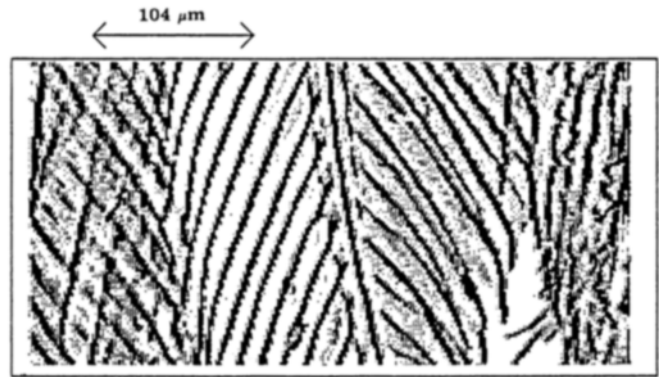


Abb. 2: Feder 1, Sekundärelektronenbild

Abb. 2 läßt die Struktur des untersuchten Federteils anhand des Sekundärelektronenbildes erkennen.

Abb. 3 bis 6 zeigen die Verteilung der Elemente S, K, Ca und Fe. Die Verteilung von S (\rightarrow Abb. 3) ist überwiegend

korreliert mit der *Dicke* (\rightarrow Abb. 1) und weist damit dieses Element als hauptsächlich endogen (Keratinbestandteil) aus.

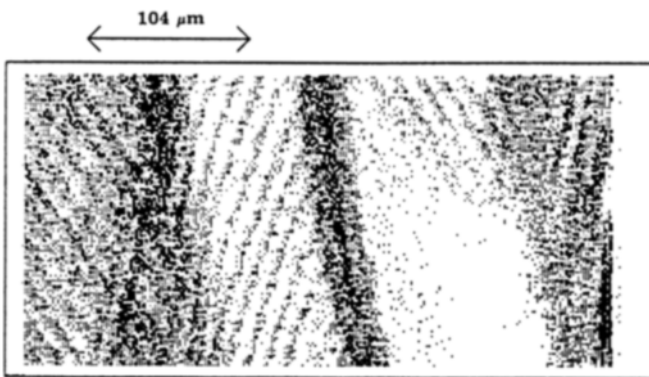


Abb. 3: Feder 1, Schwefel-Verteilung

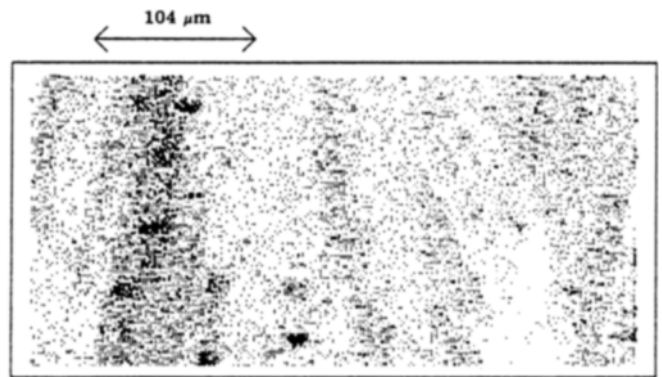


Abb. 4: Feder 1, Kalium-Verteilung

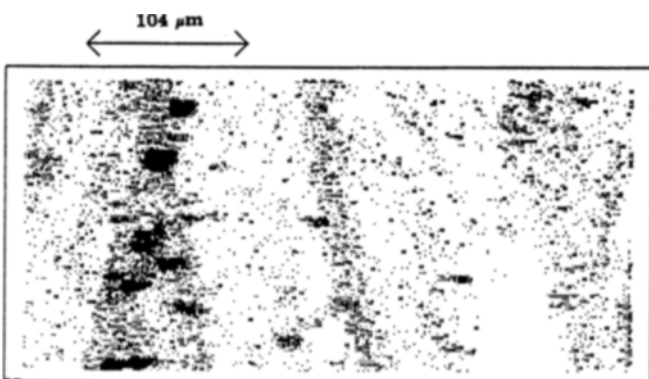


Abb. 5: Feder 1, Calcium-Verteilung

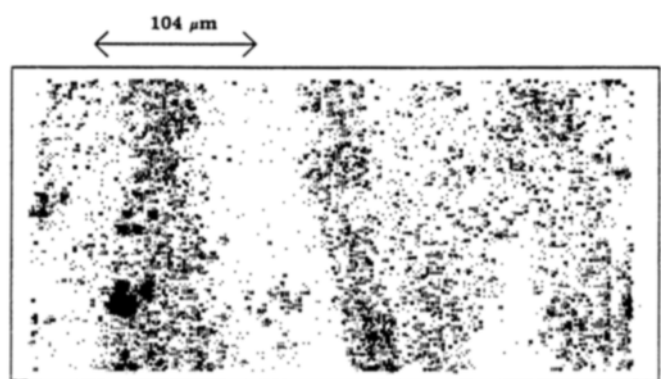


Abb. 6: Feder 1, Eisen-Verteilung

Dies gilt nicht in gleicher Weise für die in \rightarrow Abb. 4 bis 6 dargestellten Elemente K, Ca und Fe. Zwar weist auch hier der Ramus entsprechend seiner *Dicke* einen höheren Gehalt dieser Elemente auf, jedoch sind die höchsten Konzentrationen in dem Bereich zu finden, in dem die *Hakenstrahlen*

mit den *Bogenstrahlen* verknüpft sind (linke Bildhälfte). Dabei fällt insbesondere auf, daß diese Elemente teilweise in partikelähnlichen Konglomeraten erheblicher Größe (bis zu 15 μ m) auftreten, die z.T. räumlich korreliert sind.

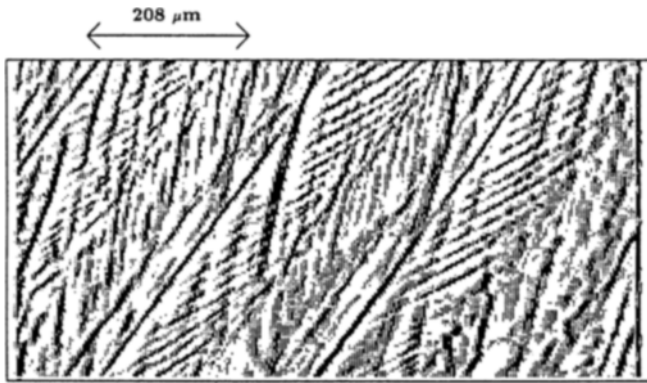


Abb. 7: Feder 2, Sekundärelektronenbild

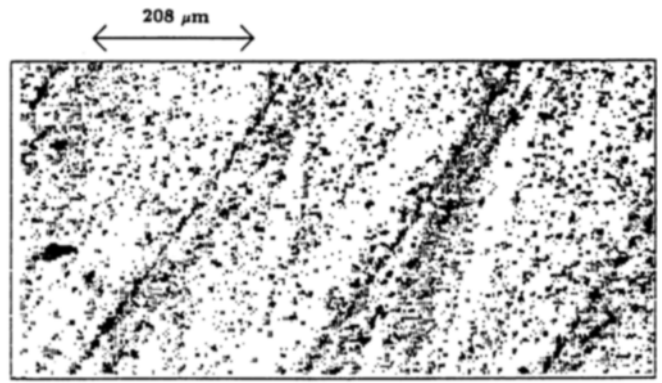


Abb. 8: Feder 2, Eisen-Verteilung

Die Verteilung der Schwermetalle Fe, Mn, Cu, Zn und Pb ist in → Abb. 8 bis 12 für die stark belastete Feder (Probe Nr. 2) aufgezeigt.

Das Sekundärelektronenbild (→ Abb. 7) verdeutlicht den untersuchten Federschnitt.

Von links unten nach rechts oben mit etwa 50° Neigung

verlaufend, erkennt man 3 Rami, von denen jeweils nach rechts die *Bogen-* und nach links die *Hakenstrahlen* abgehen, wobei letztere z.T. über den links benachbarten Ramus hinausragen. Die Fe-Verteilung (→ Abb. 8) läßt den Verlauf der Rami durch eine erhöhte Konzentration an deren Rändern erkennen.

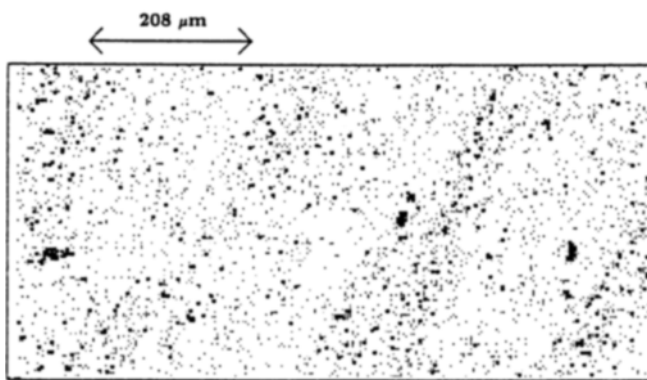


Abb. 9: Feder 2, Mangan-Verteilung

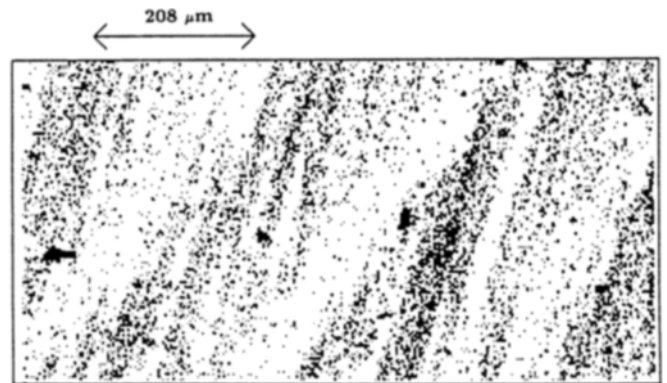


Abb. 10: Feder 2, Kupfer-Verteilung

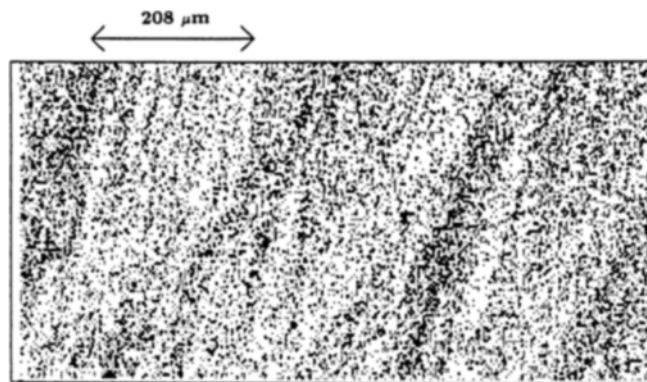


Abb. 11: Feder 2, Zink-Verteilung

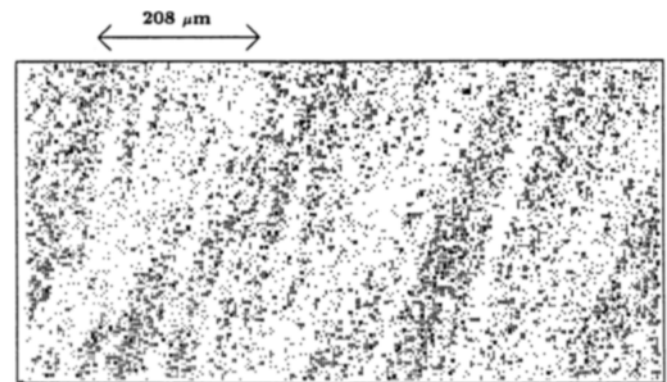


Abb. 12: Feder 2, Blei-Verteilung

Die in → Abb. 9 bis 12 dargestellten Schwermetalle Mn, Cu, Zn und Pb zeigen nicht mehr die Struktur (→ Abb. 7) des untersuchten Federausschnitts. Die Teile höchster Dicke (Rami) sind nicht mehr erkennbar; diese Elemente

werden überwiegend nicht in die Feder eingebaut, sondern liegen als externe **Deposition** auf der Feder, insbesondere in den Überlappungszonen der *Haken-* und *Bogenstrahlen*.

Abb. 10 bis 12 lassen dort den Verlauf der *Hakenstrahlen* erkennen bzw. vermuten (ca. 75° Neigung von links unten nach rechts oben). Diese Federkomponenten erweisen sich damit als am stärksten mit den Schwermetallen Cu, Zn und Pb belastet. Darüber hinaus finden sich hier wie auch bei Mn (→ Abb. 9) Partikel mit Größen um etwa 10 µm, wobei der Vergleich der Verteilungen – für Fe (→ Abb. 8), Mn (→ Abb. 9), Cu (→ Abb. 10) – eine räumliche Korrelation erkennen läßt, die auf deren gemeinsame Herkunft hindeutet.

Auch Pb (→ Abb. 12) ist auf den Enden der *Hakenstrahlen* am stärksten konzentriert; die Größe der Partikel liegt jedoch unter der Meßgenauigkeit, die bei dem hier untersuchten Ausschnitt bei 4 µm pro Bildpunkt liegt. Dies entspricht der bei organischen Pb-Verbindungen aus Verkehrsmitteln zu erwartenden submikroskopischen Teilchengröße.

4 Schlußfolgerung

Der überwiegende Teil der gemessenen Schwermetallbelastung (Mn, Fe, Cu, Zn und Pb) liegt als *externe Deposition* auf der Feder. Die Partikel haben Größen bis circa 10 µm. Ein Teil von ihnen ist räumlich an derselben Stelle lokalisiert. Dies läßt auf ihre *gemeinsame Entstehung* als Industrieabfallprodukt schließen.

Die eingefangenen Pb-Partikel sind kleiner als 4 µm (Meßgenauigkeit bei dieser Untersuchung) und im Vergleich zu den übrigen untersuchten Schwermetallen besonders diffus verteilt. Die Bereiche der Feder, in denen sich *Haken-* und *Bogenstrahlen* überlappen, erwiesen sich bei den untersuchten Proben als am stärksten belastet. Dies kann möglicherweise auf ihre exponierte Lage während des Fluges zurückgeführt werden.

Weitere Untersuchungen zur Lokalisation der Schwermetalle auf den einzelnen Federbereichen sollen in einer weiteren Arbeit beschrieben werden.

Eingegangen: 1. Februar 1990

Vorschau auf kommende Beiträge

- Risiko-Prognose für Mensch und Umwelt
- Brandfälle von aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen
 - Abschätzung des Gefahrenpotentials durch Phosgen und Chlor
- Anwendung von Pflanzenschutzmitteln
 - Ökonomische Ursachen und ökologische Bewertung
- Auftausalze
 - Anwendung und Auswirkungen im Straßenwinterdienst
- Schwermetallkonzentrationen in menschlichen Skelettfunden als Monitor früher Umweltbelastung
- Ökosystemare Monitoringprogramme
- Schadindikator in Fichtennadeln
 - Neue Ergebnisse der PEPC-Aktivität
- Terpenemission von Nadelbäumen
 - Photooxidative Folgereaktionen
- Waldschadensforschung
 - Vergleichende Immissionsmessungen auf dem Gebiet der ehemaligen BRD/DDR
- Berechnung der Kfz-Immissionsbelastung

5 Literatur

- DIETRICH, J.; ELLENBERG, H.: Habicht-Mauserfedern als hochintegrierte, standardisierte Umweltproben. Verh. Ges. Ökologie 14, 413 – 426 (1986)
- ELLENBERG, H.; DIETRICH, J.; STOEPLER, M.; NÜRNBERG, H. W.: Environmental monitoring of heavy metals with birds as pollution integrating biomonitors I: Introduction, definitions and practical examples for Goshawk (*Accipiter gentilis*). In: LEKKAS, T. D. (Ed.): Heavy Metals in the Environment. CEP Consultants Ltd., Athen, Vol. 1, 724 – 726 (1985)
- ELLENBERG, H.; KÜHNAST, O.: Biomonitoring als Ansatz zur flächendeckenden 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, 81 – 98, Geesthacht, (1988)
- GAST, F.: Die Elster (*Pica pica*) als Biomonitor für die Belastung von Nahrungsnetzen durch Umweltchemikalien – Ein Beitrag zur Methodik der Umweltüberwachung am Beispiel des Stadtverbandes Saarbrücken. Diss. Univ. d. Saarlandes (1984)
- GROSSMANN, D.; KOOPMANN, J. P.; NIECKE, M.; SCHÖTTLER, J.: The Hamburg Proton Microprobe: Application in Environmental Analysis. Nucl. Instr. in Physics Research B49, 495 – 500 (1990)
- HAHN, E.; ELLENBERG, H.; OSTAPCZUK, P.; STOEPLER, M.: Environmental monitoring of heavy metals with birds as pollution integrating biomonitors II: Cadmium, lead and copper in magpie (*Pica pica*) feathers from a heavily polluted and a control area. In: T. D. LEKKAS (Ed.): Heavy Metals in the Environment. CEP Consultants Ltd., Athen, Vol. 1, 721 – 723 (1985)
- HAHN, E.; HAHN, K.; ELLENBERG, H.: Verh. Ges. Ökologie 18, 317 – 323 (1989)
- HAHN, E.; HAHN, K.; STOEPLER, M.: Schwermetalle in Federn von Habichten (*Accipiter gentilis*) aus unterschiedlich belasteten Gebieten. J. Orn. 130, 303 – 309 (1989)
- HAUSMANN, K.; WEDEKIND, I.; TENNER-RACZ, K.; GROSSCHUPF, G.; KUSE, R.; NIECKE, M.; GUSE, W.; STRUNK, H. P.; STRÜBIG, H.: Blut 56, 221 – 227 (1988)
- KOOPMANN, J. P.; GROSSMANN, D.; NIECKE, M.: Fresenius' Z. Analytische Chemie 334, 674 (1989)
- NIECKE, M.; AMBOR, S.; KÜHNAST, O.; ELLENBERG, H.: Vogelfedern als Biomonitoren für die atmosphärische Schwermetallbelastung: Untersuchungen mit der Protonenmikrosonde. Teil I: Externe Deposition von Schwermetallen auf Elsterfedern. UWSF 2 (2) 71 – 75 (1990)
- NIECKE, M.; VOGT, D.: Universität Hamburg, Dokumentation 1987 Wissenschaft für Hamburg

- Smogbelastung und Smogwarnung
- Das Meßnetz des Umweltbundesamtes
- Geophile Produkte aus der Abfallentsorgung
- Mülltourismus versus Abfallhandel
- Schwelbrennverfahren zur Entsorgung von Restmüll aus Haushalten und Gewerbe
- Abfallrecht des Bundes
- Abfallentsorgung in Westeuropa
- Rüstungsaltslasten
 - Militär-chemische Altslasten in der ehemaligen DDR
- Grundwasserbelastung durch Rüstungsaltslast-Emissionen
 - Nachweis von Arsenkampfstoffen
- Boden- und Grundwasserkontamination durch Bleischrot von Wurfscheibenschießanlagen
- Alte Stoffe
 - Altstoffkonzeption der Bundesregierung
 - Bewertung der Umweltgefährlichkeit durch das UBA
 - Das OECD-Chemikalienprogramm