

ANGEWANDTE CHEMIE

97. Jahrgang 1985
Heft 6
Seite 439-530

Große Angst vor kleinen Mengen – die Bedeutung der Analytischen Chemie in der modernen Industriegesellschaft am Beispiel der Spurenanalytik der Elemente

Von Günther Tölg* und Rainer P. H. Garten

Professor Rudolf Bock zum 70. Geburtstag gewidmet

Am Beispiel der extremen Spurenanalyse der Elemente im Nano- und Picogramm-Bereich soll der Stellenwert der Analytischen Chemie für unsere moderne Industriegesellschaft und der damit verbundene Wandel im stoffbezogenen Denken in der Analytik bewußt gemacht werden. Die Analytische Chemie mußte in diesem Jahrhundert in Forschung und Lehre eine lange Durststrecke durchstehen; zur Zeit erlebt sie aber eine stürmische Entwicklungsphase, die allerdings neue existentielle Gefahren aufkommen läßt. Bei der wachsenden Polarisierung unserer Gesellschaft zwischen Gegnern und Befürwortern eines effizienten technischen Fortschritts kann die Analytische Chemie von der einen Seite unkritisch benutzt werden und dann bei der anderen nach der Devise: „Die nachweisstarke Analytik ist an allem schuld“ in Verruf geraten. Als Chemiker müssen wir immer wieder betonen, daß nur eine verantwortungsvoll genutzte, leistungsstarke Analytik Risiken kalkulierbar machen und somit die in beiden Lagern wachsenden Ängste vor „kleinen Mengen“ abbauen helfen kann. Hierzu erforderliche Strategien aus methodischen und forschungspolitischen Perspektiven werden skizziert.

1. Die Einbindung der Analytischen Chemie in die moderne Industriegesellschaft

Chemische, biologische und physikalische Eigenschaften von Materialien und – was uns im Zusammenhang mit unserer Umwelt besonders interessiert – von komplexen Stoffsystemen sind oft nur von sehr geringfügigen Änderungen ihrer Zusammensetzung abhängig. Diese Abhängigkeiten bilden die Grundlage für viele Forschungsbereiche, z. B. der Bio-, Geo- und Werkstoffwissenschaften. Sie können darüber hinaus auch unmittelbar –

wie wir mehr und mehr lernen – für den Menschen und seine Umwelt schwerwiegende Konsequenzen hinsichtlich Gesundheit, Arbeitsbedingungen und anderer die Qualität des Lebens bestimmenden Faktoren zur Folge haben. So treten in unserer modernen Industriegesellschaft Forschung und Politik immer häufiger in enge Wechselbeziehungen, mit denen sich nicht nur jeder verantwortungsbewußte Wissenschaftler und Politiker, sondern auch jeder Bürger vermehrt auseinandersetzen muß.

Beim Bemühen, diese sehr komplizierten Zusammenhänge zu verstehen, können leicht falsche Vorstellungen über die auf die Gesellschaft bezogenen Aufgaben wissenschaftlicher Disziplinen entstehen; dies ist z. B. im Falle der Analytischen Chemie teilweise geschehen. Selbst viele Naturwissenschaftler sind sich bisher kaum der Bedeutung der Analytischen Chemie für die künftige Entwicklung unserer Lebensqualität bewußt.

[*] Prof. Dr. G. Tölg [*], Dr. R. P. H. Garten
Laboratorium für Reinststoffanalytik des Max-Planck-Instituts für
Metallforschung Stuttgart
Bunsen-Kirchhoff-Straße 13, D-4600 Dortmund 1

[*] Weitere Adresse:
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, D-4600 Dortmund 1

Alles natürliche Geschehen in der Biosphäre läuft in zahlreichen äußerst vielschichtigen Regelkreisen ab, zwischen denen sehr empfindliche Gleichgewichte existieren. Wir erkennen mehr und mehr Schwierigkeiten, ihr Zusammenspiel auch im Detail zu verstehen und es ausschließlich so zu beeinflussen, daß nicht nur unsere Art weltweit ungestört fortbestehen kann, sondern auch Störungen dieser Gleichgewichte möglichst begrenzt bleiben. Die Auswirkungen auf Ökosysteme durchschauen wir häufig noch gar nicht^[1-3].

Meist sensationell aufgemachte, alarmierende und leider oft unsachliche Berichte werden heute durch die Medien schnell verbreitet und erschüttern das in Jahrhunderten mühsam aufgebaute Vertrauen in den technischen Fortschritt. Aus Unwissenheit resultiert dann Angst, und das menschliche Grundbedürfnis nach Sicherheit motiviert manchen, das nicht mehr Begreifliche, ja Unheimliche abzuwehren. Die heute vielerorts anzutreffende Aversion gegen die Chemie („moderne Inquisition“) trägt leider zur Lösung der anstehenden Probleme nicht bei. Was heute nottut, ist eine raschere Aufklärung durch uns Chemiker, um Vor- und Nachteile sachlich abzuwegen zu lernen (vgl. z. B. ^[4]). Dies setzt aber in erster Linie zuverlässige Informationen und Daten über die komplexen Vorgänge im stofflichen Bereich voraus. Mit anderen Worten, immer dann, wenn synthetisierte oder anthropogen mobilisierte Substanzen unser Leben berühren – ob positiv oder negativ –, ist die Analytische Chemie gefordert, zuverlässige Daten zur kritischen Beurteilung von Veränderungen stofflicher Systeme zu erarbeiten. Nur so können wir eventuell auftretende Risiken kalkulierbar machen. Dies ist unbedingt notwendig, auch um unsinnige Bemühungen zu beenden, entweder das Rad der Geschichte zurückzudrehen oder durch Vogel-Strauß-Verhalten die furchtauslösenden Konsequenzen unseres Fortschritts zu ignorieren. Nur so könnte der ständig bedrohlicher werdende Konflikt zwischen diesen beiden Lagern abgebaut werden. Die Analytische Chemie nimmt somit heute eine interdisziplinäre und stark gesellschaftsrelevante Aufgabe^[5,6] wahr; dies erfordert künftig – ganz besonders in der Lehre – ein forciertes Umdenken hinsichtlich ihres über viele Jahrzehnte stagnierenden Stellenwertes (vgl. ^[7,8]). Ein noch unbefriedigendes System läßt sich allerdings nur verbessern, wenn man sich seine Schwächen bewußt macht.

2. Wandel im Aufgabenkatalog

Als ältester Zweig der Chemie hat sich die Analytische Chemie zunächst überwiegend aus Gründen der Erkenntnisgewinnung mit der Zusammensetzung der irdischen Materie auseinandergesetzt. Damit war ihr Wert (vgl. ^[1,9,10]) zunächst unbestritten; es kam zu einer äußerst erfolgreichen Entwicklung in ihrem klassisch-chemischen Zeitalter. Im Verlauf ihrer jüngeren Geschichte verringerten vor allem folgende Entwicklungen^[5,7] ihren Stellenwert:

1. Sie übernahm im Bereich der chemischen Industrie mehr und mehr Kontrollfunktionen, bei denen routinemäßige Aufgaben überhand nahmen und kaum noch Kapazitäten zur methodischen Weiterentwicklung blieben.

2. Die chemischen Analysenmethoden bekamen zunehmend Konkurrenz durch physikalische Methoden. Dies führte zu einer nicht mehr koordinierten Parallelentwicklung beider Richtungen. Da die Analytische Chemie jedoch in der Lehre überwiegend Chemikern unterstand, rekrutierte sich ein überwiegend chemisch orientierter Nachwuchs (vgl. ^[8,11]), wobei die Synopse von chemisch und physikalisch ausgerichteten Methoden zunehmend mehr verloren ging. Weitgehend außerhalb der Analytischen Chemie setzt sich der Siegeszug der physikalischen Methoden, die sich für Routineanwendungen als wirtschaftlicher erwiesen, in den Industrielabatorien bevorzugt in den Händen von Autodidakten fort. Die Kunst zu analysieren versuchte man in der Folge durch Geräte oder Werkzeuge zu ersetzen, die man auf dem aufblühenden Gerätemarkt kaufen konnte.

Die ursprüngliche Einheit von Methodenentwicklung und strategischer Anwendung dieser Methoden zur Problemlösung ging dadurch mehr und mehr verloren. Auf der einen Seite etablierten sich überwiegend physikalisch oder technisch orientierte Methodenspezialisten und Hersteller hochspezialisierter Geräte, auf der anderen Seite mehr und mehr „Meßknechte“, die mit „Black-boxes“ die Probleme angingen. Da diese jedoch über einen längeren Zeitraum im Schwierigkeitsgrad praktisch gleich blieben, war diese Entwicklung kurzfristig sogar aus wirtschaftlicher Sicht zu billigen.

3. Die Tatsache, daß die Lösungen analytischer Probleme mehr oder weniger käuflich wurden, entband auch forschungspolitisch von der Verantwortung, Analytiker in genügendem Umfang auszubilden und nährte die Ansicht, daß Analytische Chemie als eigenständige wissenschaftliche Disziplin nicht mehr aktuell sei. Diese Meinung ist leider auch heute noch sehr verbreitet mit der schizogenen Konsequenz, daß – trotz eines inzwischen bestehenden Überangebotes an immer perfektionierteren Methoden – die Lösung schwieriger analytischer Probleme mehr denn je im argen liegt, weil inzwischen die Anforderungen vom Schwierigkeitsgrad und vom Umfang her drastisch gestiegen sind.

Bereits die ersten Umweltprobleme signalisierten, daß nicht mehr nur Haupt- und Nebenbestandteile in Syntheseprodukten interessierten, sondern auch anthropogen mobilisierte Spurenbestandteile.

3. Ambivalentes Denken – Notwendigkeit für die fortschreitende Nutzung spurenanalytischer Information

Unser herkömmliches, auf *Newton* und *Descartes* basierendes, sehr erfolgreiches, reduktionistisches, lineares Ursache-Wirkungs-Denken, das zunächst nur in der Quantenmechanik durch dualistische Denkmodelle erweitert werden mußte, erweist sich jetzt auf immer breiterer Basis als zu einseitig^[3,9,12-14]. Es kann hier nicht Aufgabe sein, die Gründe darzulegen, unbedingt kybernetisch oder in vernetzten dynamischen Systemen denken zu lernen, aber es soll an einfachen Beispielen bewußt gemacht werden, daß auch die Chemie der Spurenstoffe bereits an die Grenzen von allzu einseitigen Betrachtungsweisen stößt – so-

wohl was die Erzeugung analytischer Informationen als auch was ihre Interpretation angeht.

Von den natürlich vorkommenden Elementen werden heute mindestens 26 als lebensnotwendig betrachtet (Abb. 1). Davon liegen 15 in Konzentrationen $< 0.01\%$ in Organismen vor. Sie werden unter dem Begriff „Spurenelemente“ im biochemischen Sinne zusammengefaßt. Alle weiteren Elemente sind in biogenen Systemen unterhalb bestimmter, von der Natur vorgegebener Grenzkonzentrationen mit einer gewissen Streubreite allgegenwärtig, ohne daß man bisher bei ihren natürlichen Konzentrationen physiologische Wirkungen feststellen konnte. Werden allerdings bestimmte Konzentrationsgrenzwerte – überwiegend durch anthropogene Aktivitäten – überschritten, so stellt man mit nur wenigen Ausnahmen negative Einflüsse auf die Lebensbedingungen von Individuen oder Ökosystemen (z. B. [3, 15-17]) fest.

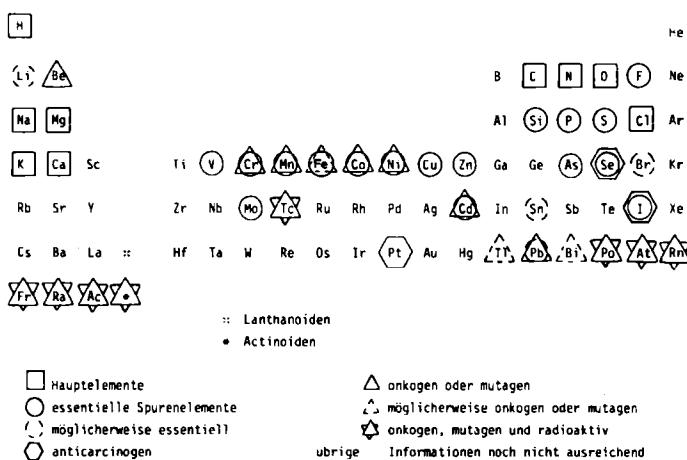


Abb. 1. Periodensystem der Elemente mit Haupthelementen und essentiellen, antikarzinogenen, onkogenen oder mutagenen und radioaktiven Spurenelementen (nach [61]).

Alle essentiellen Spurenelemente üben nur in jeweils bestimmten Konzentrationsintervallen lebenswichtige Funktionen aus (Abb. 2) [18]. Ein Zuwenig führt dann ebenso zu ernsten biologischen Problemen wie ein Zuviel – unter Umständen letztlich in beiden Fällen zum Tod. Mit anderen Worten: Es hat sich im Verlauf der Evolution ein natürliches Gleichgewicht der Elementkonzentrationen zwischen der toten und der belebten Materie ausgebildet, dessen Lage jeweils sehr eng begrenzte Bereiche fixiert, innerhalb derer diese Spurenelement-Konzentrationen für die Lebensbedingungen optimal sind.

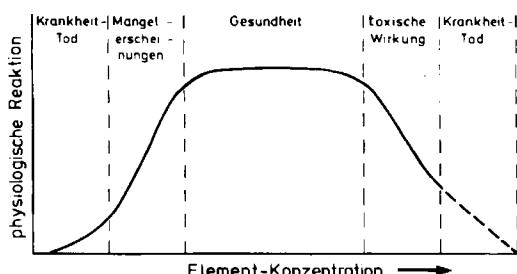


Abb. 2. Ambivalente physiologische Dosis-Wirkungs-Beziehung eines essentiellen Spurenelementes (nach [18]).

Demnach stellt sich die Frage, ob nicht auch die unteren Grenzwerte künftig genauer definiert werden müssen, um nicht nur durch den Menschen verursachte Überdosierungen, sondern auch durch die Natur und den Menschen hervorgerufene Defizite berücksichtigen zu können [19, 20].

Das wohl zur Zeit eindrucksvollste Beispiel für ambivalente Wirkung von Spurenelementen ist Selen, bei dem die beiden Konzentrationsgrenzwerte für den physiologisch optimalen Bereich nur etwa um eine Größenordnung differieren [21]. Bei As, Cd und Pb gibt es bereits deutliche Hinweise auf ein ähnliches Doppelverhalten [22], mit großer Wahrscheinlichkeit werden mit wachsendem Fortschritt der Analytik weitere Elemente folgen. Für Selen diskutiert man bereits auch einen Schutzeffekt (vgl. [21]) gegenüber Schwermetallen wie Hg, Cd oder Pb durch die Bildung physiologisch wenig aktiver Verbindungen. Bei der Bewertung der Toxizität von Schwermetallen, die mit Selen zu sehr stabilen Verbindungen reagieren können, ist daher nicht nur die detaillierte Kenntnis der toxischen Bindungsarten (vgl. z. B. [23, 24]) der Metalle, sondern auch ihrer Konzentrationsverhältnisse zu Selen zunehmend wichtig, wie auch umgekehrt bei der Beurteilung eines Se-Defizits die Schwermetallkonzentrationen im System betrachtet werden müssen. Entsprechende Schutzeffekte durch „Entgiftung“, d. h. Immobilisierung toxischer Substanzen, sind analog auch bei einer Reihe weiterer Spurensubstanzen zu erwarten, deren beeinträchtigende Wirkung auf Organismen in höheren Dosen bekannt ist, wenn sie isoliert betrachtet werden.

Geht man hypothetisch davon aus, daß alle natürlich vorkommenden Elemente im Verlauf der Evolution eine physiologische Wirksamkeit erlangten – nichts spricht dagegen – so besteht noch ein erhebliches Dunkelfeld für alle diejenigen Elemente, deren natürliche Konzentrationen in lebenden Systemen zu niedrig liegen, um ihre ambivalente Funktion aufzuzeigen, da sie analytisch noch nicht oder nur sehr unzuverlässig erfaßbar sind.

Bei diesen Elementen betrachten wir heute nur ihre toxisch wirkenden hohen Konzentrationen, die im wesentlichen bereits analytisch beherrschbar sind. Eine Ausnahme bilden die Vorstellungen in der Homöopathie, die noch positive physiologische Wirkungen kleinster Elementgehalte postuliert und diese in der Therapie einsetzt. Ohne hier die Erfolge solcher Behandlungen infrage stellen zu wollen, ist für einen Spurenanalytiker diese einseitige Betrachtungsweise der angenommenen Wirkungsmechanismen zumindest für hohe Verdünnungen (Potenzen $> D10$) irrelevant. Hierbei geht es nicht um den Streit zwischen Schulmedizin und Homöopathie, ob so niedrige Elementkonzentrationen überhaupt noch Wirkungen ausüben können. Dieser Disput erübrigt sich, da selbst die seltensten Elemente in der Erdkruste, z. B. Hg, Ag, Au, in jedem Organismus und in jedem Präparat Allgegenwartskonzentrationen aufweisen, die um viele Größenordnungen höher liegen als die angenommenen Konzentrationen der verabreichten Elemente. Wir fanden z. B. in einem im Handel befindlichen Medikament, das Silber in einer Verdünnung von $D19 (10^{-17}\%)$ enthalten sollte, eine tatsächliche Ag-Konzentration von ca. $10^{-7}\% [19]$, was etwa auch der natürlichen Ag-Konzentration von Blutserum entspricht. Für Gold liegt die Allgegenwartskonzentration etwa um eine Größenordnung niedriger. Beim noch weniger häufigen

Platin werden wir bald kräftig dazu beitragen (vgl. [25, 26]), seine Allgegenwartskonzentration in der Umwelt zu erhöhen, ohne die Folgen voraussehen zu können.

Das nächste Beispiel ist bewußt nur am Rande des Spannungsfeldes zwischen herkömmlicher und alternativer Denkweise in der Chemie gewählt. Es soll demonstrieren, daß längst nicht alles so „gesund“ ist, wie es Ideologen annehmen: Bereits 1967 beobachteten *Weinig* und *Zink*^[27], daß Thallium bei Vegetariern und Rauchern im Urin gegenüber Kontrollurin von Nichtrauchern und „normal“ ernährten Probanden signifikant angereichert ist, bei rau chenden Vegetariern etwa bis um eine Größenordnung. Tl¹ begleitet Kalium, da es einen sehr ähnlichen Ionenradius hat; es wird deshalb bevorzugt in Pflanzen angereichert. Dieser Befund ist analytisch relevant, weil die Autoren schon damals die Tl-Konzentration durch die sehr zuverlässige Isotopenverdünnungsanalyse mit Massenspektrometrie bestimmten und ihre Ergebnisse durch eine unabhängige Zweitmethode überprüften. Danach leben zumindest rauchende Vegetarier hinsichtlich einer chronischen Tl-Intoxikation risikanter als „Normalverbraucher“, solange wir das von der Natur freigegebene Konzentrationsintervall für Tl noch nicht genau kennen. Im Falle von Selen – aber auch von Beryllium^[28] – liegt es sehr wahrscheinlich nur innerhalb einer Größenordnung.

Ein weiteres Beispiel soll angefügt werden, um die Unzulänglichkeiten unserer herkömmlichen Argumentation aufzuzeigen. In einer umfangreichen systematischen Arbeit über die Verteilung von Beryllium in der Umwelt kamen die Autoren, die hier anonym bleiben sollen, aufgrund ihrer einseitigen Denkweise zu dem Schluß, daß Beryllium für Raucher kein Risiko darstelle. Die Gedankenkette war völlig logisch. Sie fanden in der Tabakasche nur sehr geringe Be-Gehalte. BeO ist laut Lehrbuch beim Verbrennungsprozeß nicht flüchtig. Die Analysenmethode war einwandfrei; trotzdem unterlagen die Autoren einem gravierenden Fehlschluß.

Hätten sie den Urin oder das Blut von Rauchern untersucht, so hätten sie eine signifikante Anreicherung von verflüchtigtem Beryllium gefunden (vgl. Abb. 3), die keinesfalls als Risikofaktor außer acht gelassen werden darf, solange die Toxikologie von Beryllium und das chemische Verhalten von Be-Spuren noch kaum erforscht sind^[28, 29].

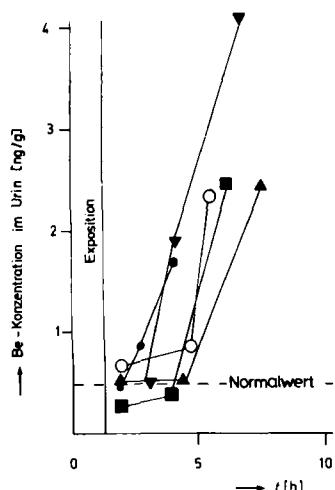


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Be-Konzentration im Urin von aktiven (●, ■, ▲, ▼) und passiven (○) Rauchern nach einstündiger Inhalierung von starkem Zigarettenrauch [29].

4. Analytische Gütekriterien – Ziele und Grenzen

In diesem Abschnitt sollen einige wesentliche Gesichtspunkte der umweltbezogenen Aufgaben des Spurenanalytikers diskutiert werden. Das letztlich gesuchte universale Analysenverfahren ist diejenige wirtschaftlich optimale Kombination von Probenvorbereitung, Aufschluß, Trennung und Detektion, die für alle Spurenelemente in allen Probenmaterialien zuverlässig das richtige Ergebnis liefert; ein solches Verfahren ist noch nicht erfunden und in dieser Universalität auch künftig unwahrscheinlich. Konkrete Aufgabe des Spurenanalytikers kann es daher nur sein, sich auf die Verbesserung der methodischen Gütekriterien – Nachweisvermögen, Zuverlässigkeit^[30-32] und Wirtschaftlichkeit^[6, 33, 34] – zu konzentrieren, um für die unzähligen interdisziplinär anstehenden analytischen Probleme effiziente Lösungswege zu finden. Dabei sollte er bereits heute erkennen, welche komplexen analytischen Probleme morgen in allen Bereichen, in denen substanzbezogen geforscht wird, auftauchen, um mit ausreichendem zeitlichen Vorsprung geeignete Methoden zu entwickeln. Nur so wird er zum gefragten Partner vieler Kollegen, die heute auf einem sehr breiten interdisziplinären Problemfeld auf analytischen Fortschritt angewiesen, jedoch bei der Entwicklung der immer anspruchsvoller werdenden analytischen Methoden überfordert sind.

Während sich die Frage nach dem erforderlichen Nachweisvermögen direkt aus den analytischen Problemen ergibt, sind die beiden anderen Gütekriterien – Zuverlässigkeit und Wirtschaftlichkeit – vom Nachweisvermögen abgeleitete Größen. Grundsätzlich ist die Verbesserung von analytischem Nachweisvermögen aus verschiedenen Perspektiven zu sehen.

Immer nachweisstärkere Methoden bergen die Gefahr, daß diese Methoden auch mißbraucht werden können. Diejenigen, die am liebsten das Rad der Geschichte zurückdrehen möchten, nutzen die verfeinerte Analytik, um oft sehr unkritisch noch mehr Schadstoffe aufzuspüren zu können. Sie stifteten dadurch in erster Linie Unsicherheit und Angst und provozieren im antagonistisch denkenden Lager viele, die deshalb in der Entwicklung nachweisstärkerer analytischer Methoden keinen Sinn mehr sehen, nach der Devise „Die Analytik ist an allem schuld“. Hier kann man nur hoffen, daß sich generell, speziell in der Forschungspolitik, diejenigen durchsetzen, die das vollständige Bild sehen und erkennen, daß eine wertneutrale, hochleistungsfähige Analytik eine unentbehrliche Voraussetzung ist, Risiken kalkulierbar zu machen und zu bewerten.

Aber auch wir Analytiker, die wir uns bemühen, den analytischen Fortschritt als Motor für neue Erkenntnisse, bessere Produkte und ein gesundes Leben zu nutzen, laufen Gefahr, durch falsches Verhalten den so notwendigen analytischen Fortschritt zu verzögern. Zu sehr sind wir dazu erzogen, zu vereinfachen, zu standardisieren, zu verallgemeinern oder zu extrapolieren. Deshalb sollten wir uns noch viel bewußt machen, daß gerade diese sonst so nützlichen, ja unentbehrlichen menschlichen Fähigkeiten in der Spurenanalyse um so mehr Schaden anrichten können, je niedriger die zu bestimmenden Elementgehalte sind. Ohne Zweifel sind wir gehalten, unsere Analysenverfahren zu standardisieren und aus wirtschaftlichen Gründen möglichst einfach zu gestalten, um sie in der Routine auf breiter Basis kompatibel einsetzen zu können. Es muß

aber gewährleistet sein, daß diese Verfahren bereits zuverlässig funktionieren und daß jeder Anwender, der die standardisierten Vorschriften befolgt, auch die Richtigkeit seiner Ergebnisse in allen vorgesehenen Anwendungsbereichen garantieren kann. Die Ergebnisse der zahlreichen in den letzten Jahren durchgeführten Interlaboratoriums-Vergleichsanalysen (Ringanalysen) lassen sehr eindrucksvoll komplexe Zusammenhänge zwischen dem Nachweisvermögen und der Zuverlässigkeit der Ergebnisse erkennen.

Je niedrigere Konzentrationen eines Elementes in einer realen Probe zur Bestimmung anstehen, desto größere systematische Fehler treten auf^[5, 6, 35]. Trotz unter Umständen guter Übereinstimmung der mit einer Methode erhaltenen Ergebnisse für eine Probe, die normalerweise um den wahren Wert statistisch streuen, können die Ergebnisse weit ab vom wahren Gehalt liegen, wie Ringanalysen zeigen, die mit unterschiedlichen Methoden oder in verschiedenen Laboratorien an der gleichen Probe erhalten wurden.

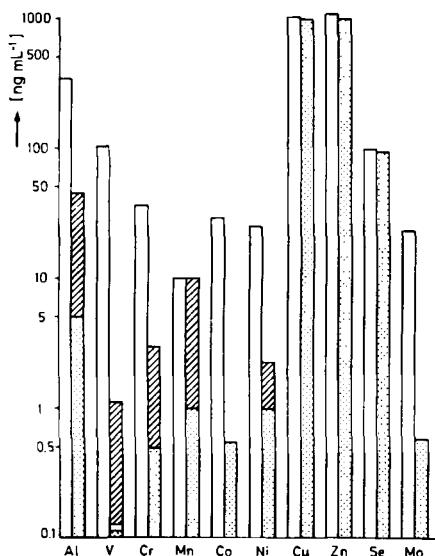


Abb. 4. Gegenüberstellung der Mittelwerte einiger Elementgehalte in Blutserum; licht: vor 1976, schraffiert: nach 1976 bestimmt, punktiert: realistisch (nach Daten zusammengestellt in [62]).

Ein weiteres Problem, das aus diesen Quellen für systematische Fehler bei der Bestimmung sehr geringer Elementmengen resultiert, ist in Abbildung 4 dargestellt: In der Matrix „menschliches Blutserum“ wurden bisher zahlreiche Normalgehalte an Spurenelementen untersucht, so daß eine statistische Betrachtung möglich wird. Die Mittelwerte, die von verschiedenen Autoren für einige wesentliche Spurenelemente in den zwei Perioden bis 1976 und ab 1976 gefunden wurden, ergeben zwei Gruppen von Spurenelementen:

1. Elemente, die in beiden Perioden in übereinstimmender Konzentration im Blutserum gefunden werden, z. B. Cu, Zn, auch Se. Diese Elemente sind bereits heute weitgehend problemlos zu bestimmen. Dies darf man mit nur geringen Einschränkungen auf ihre Bestimmbarkeit in anderen biotischen Matrices übertragen. Hier ist es auch sinnvoll, für die Routineanalytik dieser Elemente Normverfahren zu erarbeiten.

2. Elemente, bei denen die bestimmten Normalgehalte im Blutserum bis in die letzte Zeit zu immer niedrigeren Werten tendieren. Sie erweisen sich als echte Problemelemente, die nach wie vor der Aufmerksamkeit des erfahrenen Spurenanalytikers bedürfen.

Solange noch bei der Bestimmung dieser Elemente die systematischen Fehler ein Übergewicht gegenüber den statistischen Fehlern haben, dürfen normierte Standardverfahren nur mit äußerstem analytischen Sachverstand und Kritikvermögen ausgearbeitet werden.

5. Wege zur Richtigkeit in der Spurenanalyse

Langjährige Erfahrungen und Überlegungen zu den Ursachen und der Vermeidung systematischer Fehler in der extremen Spurenanalyse lassen sich in einem Satz zusammenfassen: Systematische Fehler von Verbundverfahren sind minimal, wenn nur die unbedingt erforderlichen Teiloperationen bei möglichst engem Verbund in Reaktionsräumen mit kleinster Oberfläche bei möglichst niedriger Temperatur ablaufen, alle Gerätewerkstoffe möglichst indifferent sind, nur ein Minimum an leicht hochrein zu erhaltenen Reagentien und Hilfsstoffen verwendet wird, alle Kontaminationen des Systems durch die Laboratoriumsluft ausgeschlossen werden und jeder Teilschritt eines solchen Verfahrens sorgfältig auf seine analytische Ausbeute untersucht wird, wenn möglich unter Einsatz von Radiotraceren.

Dieser fundamentale Satz resumiert unsere methodische Strategie^[35]; er soll deshalb kurz kommentiert werden. Die größten systematischen Fehler sind durch Element-Verunreinigungen zu erwarten, die von außen in das analytische System eingebracht werden, von den Gerätewerkstoffen, den Reagentien und aus der Laboratoriumsluft. Sie sind um so größer, je häufiger ein Element in der Umwelt vertreten ist (Allgegenwartskonzentration). Weitere Fehlerquellen sind irreversible Adsorption der Element-Spuren an den Gefäßwänden und Verluste durch Verflüchtigung während des gesamten Analysenverfahrens, das mit der Probenahme beginnt. Diese Fehler sind teilweise gegenläufig und können sich sogar kompensieren. Da vor allem die Blindwerte das Nachweisvermögen einer Bestimmungsmethode begrenzen, muß man beachten, daß weniger die Empfindlichkeit des Detektorsystems als das Verhältnis der Konzentration des zu bestimmenden Elementes in der Probe zu seiner Konzentration in der Umgebung des analytischen Systems ausschlaggebend ist. Es ist daher beim gegenwärtigen Stand der extremen Spurenanalyse der Elemente sinnvoller, die Blindwerte möglichst niedrig und konstant zu halten, als nach neuen, noch empfindlicheren Detektoren zu suchen^[35-38].

Grundsätzlich läßt sich mit jeder analytischen Methode nur dann das optimale Nachweisvermögen für ein Element erreichen, wenn dieses isoliert vorliegt. Wir kennen bis heute keine Bestimmungsmethode, bei der die Anregung eines analytischen Signals für ein Element nicht durch die begleitenden Elemente oberhalb bestimmter Grenzkonzentrationen positiv oder negativ beeinflußt wird. Alle wirtschaftlichen instrumentellen Direktmethoden (vgl. z. B. [31, 39]), bei denen die Probe unmittelbar zur Bestimmung eingesetzt wird, liefern nicht nur ein optimales Nachweis-

vermögen, sondern unterliegen unter Umständen erheblichen Störungen durch die Begleitelemente. Diese Störungen lassen sich jedoch nur dann kompensieren, wenn man zur Kalibrierung der Methode zuverlässig untersuchte Standardreferenzproben^[32, 40] zur Verfügung hat, die möglichst ähnlich wie die Analysenprobe zusammengesetzt sind. Dies trifft aber in der extremen Spurenanalyse erst in den allerwenigsten Fällen zu (vgl. ^[41]). Deshalb muß man hier auf vermeintlich weniger wirtschaftliche, da aufwendigere Verbundverfahren zurückgreifen, bei denen das interessierende Element vor seiner Bestimmung von den Begleitelementen möglichst vollständig abzutrennen ist^[5, 37]. Im Gegensatz zu Routineverfahren, die bereits von systematischen Fehlern befreit sind, führen somit im Bereich der extremen Spurenanalyse nur aufwendigere Verbundverfahren zu zuverlässigeren Ergebnissen; diese Verfahren sind dann auch wirtschaftlicher als instrumentelle Direktmethoden mit unzureichenden oder sogar falschen Ergebnissen und deren Konsequenzen. Auch bei dieser Vorgehensweise treten natürlich systematische Fehler auf, die verschiedene Ursachen haben können und die sich über die Schritte eines solchen Verbundverfahrens mit unterschiedlicher Wichtung verteilen^[6, 35, 42]. Der damit skizzierte Aufgabenkatalog für die moderne Spurenanalyse der Elemente soll durch einige spezielle Beispiele aus unserer Arbeit verdeutlicht werden. Es handelt sich um recht komplexe Problemkreise, die sehr eng interdisziplinär verflochten sind, so daß wir nur sehr bescheidene Beiträge liefern konnten, möglichst zuverlässige analytische Informationen zu gewinnen und für die Problemlösungen nach möglichst optimalen Wegen zu suchen. Für die wissenschaftlichen Interpretationen der Daten streben wir immer eine Zusammenarbeit mit fachkompetenten Kollegen an, die alleine nicht in der Lage sind, den analytischen Teil zu übernehmen, während wir uns mit der wissenschaftlichen Interpretation der Ergebnisse oft überfordert fühlen.

5.1. Beispiel: Spezies- und Verteilungsanalyse von Quecksilber

Quecksilber gehört vor allem neben Cd, Pb, Tl und As zu den wichtigsten Problemelementen, die durch anthropogene Aktivitäten die Umwelt belasten – zusätzlich zu den nicht unerheblichen natürlichen Untergrundemissionen durch Vulkanismus und Verwitterung von Gesteinen^[43].

Weltweit werden in Industriegebieten – also jeweils lokal begrenzt – bei der Produktion und Anwendung von Hg und seinen Verbindungen relativ große Mengen in die Atmosphäre emittiert. Noch weit mehr Hg wird aber bei Verbrennungs- und Erhitzungsprozessen aus allen Materialien freigesetzt, die der Mensch der Erdkruste entnimmt (Tabelle 1). Darin ist es nämlich in Konzentrationen im mittleren ng/g-Bereich allgegenwärtig. Mit dem Wachstum der Industrieproduktion nimmt diese emittierte Menge kumulativ zu, so daß sich nach unserem heutigen Kenntnisstand noch nicht eindeutig aussagen läßt, wie sich diese Hg-Emissionen – und dies gilt ähnlich, jedoch nicht ganz so schwerwiegend, für alle anderen relativ leicht flüchtigen Elemente – in den nächsten Generationen auf die Gesundheit von Lebewesen auswirken werden. Die damit verbun-

Tabelle 1. Vergleich der globalen Quecksilberemissionen natürlicher und anthropogener Quellen [43].

Global freigesetztes Quecksilber [t/a]	
Natürliche Quellen:	
Vulkanismus und Verwitterung in die Hydrosphäre	500 – 5000
Gasförmig aus der Erdkruste in die Atmosphäre	25 000 – 150 000
Hg-Reserve im Meer: $2 \cdot 10^8$ t	
Verdampfung aus Meerwasser	23 000
Flüsse und Gletscher	3 800
Anthropogene Quellen:	
Hg-verarbeitende Industrie	6 000 – 10 000
Aufbereitung von Erzen und Mineralien	1 500 – 20 000
Energiegewinnung aus fossilen Brennstoffen	100 – 8 000

denen Risiken sind sicher schwieriger zu kalkulieren als das Risiko, das mit der friedlichen Nutzung der Kernenergie verbunden ist. Hauptgrund hierfür ist, daß der ökologische Kreislauf von Hg äußerst komplex ist und sich Hg in seinen Verbindungen biologisch sehr verschieden verhält (siehe Abb. 5).

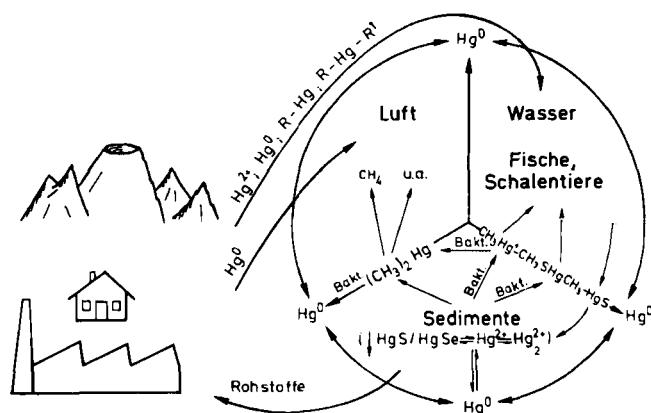


Abb. 5. Der Quecksilber-Kreislauf in der Umwelt (nach [63]).

Der Weg, auf dem vor allem die metallorganischen Hg-Verbindungen über das Wasser in die menschliche Nahrungskette gelangen, ist heute - ausgelöst durch die Katastrophe in der Minamata-Bucht in Japan 1954 - relativ gut bekannt. Vor allem Methylquecksilberverbindungen werden dabei in den Fischen stark angereichert (vgl. [43, 44]). Dagegen wissen wir noch sehr wenig über die Mobilität von Quecksilber und seiner Verbindungen in den Böden, die Quecksilber aus der Atmosphäre wieder aufnehmen. Bekannt ist nur, daß es sich in allen Böden in den oberen Horizonten stark angereichert findet (vgl. Abb. 6) [45]. Die Frage, ob und in welcher Form Hg hier über das Transportmittel Wasser in die menschliche Nahrungskette gelangen kann, ist noch viel zu unzureichend untersucht, um künftige Risiken abschätzen zu können.

Der erste noch recht grobe Schritt in unserer analytischen Strategie war zunächst einmal, die Hg-Gesamtgehalte in allen umweltrelevanten Matrices - also Gesteinen, Böden, Wasser, Luft, Pflanzen, tierischen Organen, Geweben bis hin zu den einzelnen Proteinfaktionen im Blutserum - möglichst zuverlässig bestimmen zu lernen. Um die Unterschiede zwischen den naturgegebenen Konzentrationen und den anthropogen verursachten Konzentrationsänderungen zu erkennen, mussten wir zuerst die physikalisch-chemischen Prozesse, die die Hg-Verfügbarkeit in den verschiedenen Matrices bestimmen, untersuchen.

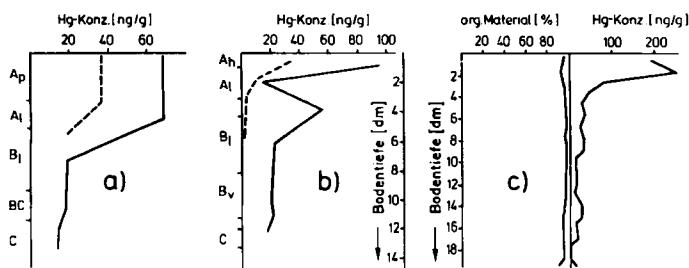


Abb. 6. Typische Tiefenprofile der Quecksilberkonzentration in verschiedenen Böden: a) Acker; b) Wald; c) Hochmoor (gestrichelt: Huminstoffanteil [g/kg]; maßgebend sind die Zahlenwerte der Abszisse). Bodenhorizonte: A_p: bearbeiteter Oberboden; A_h: humushaltiger Mineralboden; A_t: ausgewaschene Parabraunerde; B₁: mittlerer Bodenhorizont mit Toneinschwemmungen; B_v: mittlerer Bodenhorizont aus Mineralverwitterung; BC: Übergangshorizont; C: Ausgangsgestein [45].

derungen signifikant feststellen zu können, waren Nachweisvermögen bis in den unteren pg/g-Bereich zumindest für organische Matrices anzustreben. Bei der Lösung dieser vermeintlich noch relativ einfachen Aufgabe ergaben sich bald die bereits erwähnten Probleme durch systematische Fehler – Kontamination, Adsorption und Verflüchtigung. Zu ihrer Bewältigung mußte unsere Strategie für die extreme Spurenanalyse der Elemente strikt befolgt und ein möglichst enger Methodenverbund in einem abgeschlossenen System konzipiert werden.

Als Ausgangspunkt des Verbundverfahrens wurden mehrere speziell für die extreme Spurenanalyse entwickelte Aufschlußmethoden untersucht, die von systematischen Fehlern praktisch frei sein mußten^[33, 46, 47]. Eine Verbrennung oder Erhitzung der Probe in einem durch Mikrowellen angeregten Sauerstoffplasma erwies sich als gera- dezu ideal. Das beim Aufschluß (vgl. Abb. 7, links) aus der

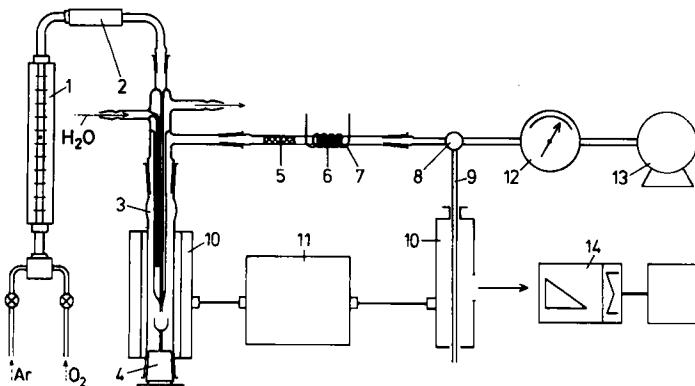


Abb. 7. Verbundverfahren zur Quecksilberbestimmung in biologischem Material und Gestein durch Probenaufschluß im mikrowelleninduzierten Sauerstoffplasma (3), Hg-Anreicherung am Au-Adsorber (6) und Anregung des optischen Hg-Emissionsspektrums im mikrowelleninduzierten Argonplasma [48] (1 Rotameter, 2 Gasreinigung, 3 Aufschlußgefäß (Quarz), 4 Probenhalter, 5 Quarzwolle, 6 Au-Adsorber, 7 Heizspiralge, 8 Dreiweghahn, 9 Quarzkapillare, 10 Hohlraumresonator, 11 Mikrowellengenerator, 12 Manometer, 13 Vakuumpumpe, 14 Spektrometer).

Probe verflüchtigte Hg wird an einem Goldadsorbersystem (Abb. 7, Mitte), quantitativ gesammelt, bevor es der eigentlichen Bestimmung (Abb. 7, rechts) durch pulsartiges Erhitzen des Au-Adsorbers zugeführt wird. Dieser enge Verbund von Aufschluß-, Anreicherungs- und Bestimmungsmethode in einem geschlossenen System lieferte die Grundlage für eine sehr universelle, extrem nachweisstarke und zuverlässige Bestimmung des aus der Probe isolierten

Quecksilbers mit Hilfe eines neu entwickelten spektroskopischen Detektors (Mikrowelleninduziertes Plasma-Optische Emissionsspektrometrie, MIP-OES), der noch Hg-Mengen von weniger als 1 pg erfassen kann^[2, 48]. Mit den bis hier gesammelten Erfahrungen (mehrere Mannjahre) wurde es möglich, die im folgenden kurz referierten Untersuchungen zur Mobilität des Quecksilbers in Böden zu beginnen.

Da Böden chemisch äußerst komplex sind, suchten wir zunächst in Zusammenarbeit mit einem Bodenkundler nach einem überschaubaren Modellboden, der auch hinsichtlich der Transportmechanismen noch relativ einfach zu verstehen ist.

Bei Hochmooren kann Hg nur über die Atmosphäre zugeführt werden. Eine Analyse von verschiedenen Tiefenprofilen ergab stets ein ähnliches Bild für die Hg-Konzentrationsverteilung, das den natürlichen Untergrund, den anthropogenen Anteil und ein Gleichgewicht zwischen Zufuhr von Hg aus der Atmosphäre und Rücktransport aus der oberen Bodenschicht in die Atmosphäre erkennen läßt (Abb. 6c)^[45].

Mit radioaktiv markiertem Hg konnte nachgewiesen werden, daß etwa 15% des vom Moor aufgenommenen Quecksilbers wieder in Form von Metalldampf oder Methylquecksilber abgegeben wird. Schwieriger zu klären war die Frage, wie sich das im Moorboden verbleibende Quecksilber verhält. Wird es vollständig in unlöslicher Form fixiert, oder bilden sich stabile lösliche Komplexe, wie z. B. mit Huminsäuren, die durch Wasserzirkulation abtransportiert werden können und somit in Wasserkreisläufe gelangen?

Mit Hilfe eines komplexen Trennsystems (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), vgl. Abb. 8) und einem MIP-OES-Hg-Detektor war es möglich, die im Moorboden gebildeten Hg-Verbindungen zu isolieren und zu bestimmen. Der eigentliche Durchbruch gelang mit dem elementspezifischen MIP-OES-Detektorsystem, das zwischen den Hg-haltigen und den übrigen chromatographisch getrennten Fraktionen unterscheiden kann (Abb. 9)^[49].

Weiterhin gelang es bisher, die häufigste in Moorböden vorkommende, mobile Hg-Verbindung zu identifizieren. Nach einer Ultramikroelementaranalyse und UV-, IR- und ¹H-NMR-Spektren handelt es sich eindeutig um Hg-Humamat^[49]. Vier weitere nachgewiesene Hg-haltige Substanzen liegen bisher erst in so kleinen Mengen vor, daß eine Zu-

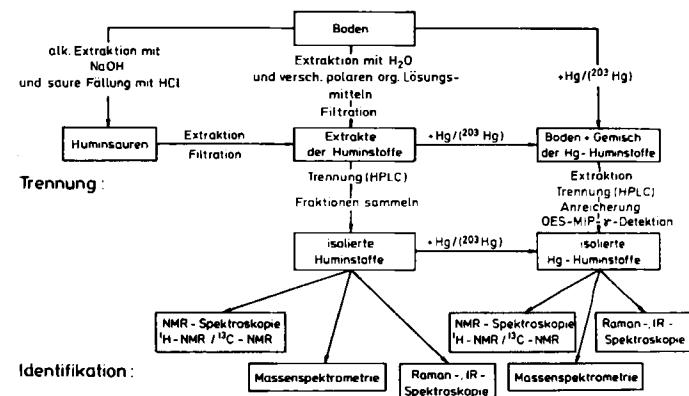


Abb. 8. Isolierung und Identifizierung von Hg-Spezies in Böden (nach [64]).

ordnung erst nach weiteren sehr aufwendigen Anreicherungsprozessen möglich wird.

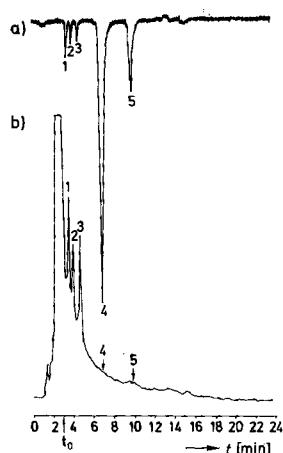


Abb. 9. Chromatographische Trennung nicht identifizierter Hg-Spezies 1-5 nach Extraktion mit Ethanol aus Hg-kontaminiertem Hochmoortorf. a) MIP-OES-Detektion: HgI , $\lambda = 253.6 \text{ nm}$; b) UV/VIS-Detektion, Absorption bei $\lambda = 250 \text{ nm}$, Referenzwellenlänge $\lambda = 430 \text{ nm}$. Einzelheiten: [49].

Von dem gesamten vom Moorböden aufgenommenen Hg gelangen ca. 15% nach relativ kurzer Verweilzeit im Boden durch Verflüchtigung wieder in die Atmosphäre, ca. 10% werden über lösliche Spezies, überwiegend Humate, vom Wasser abtransportiert, ca. 75% bleiben nach unserem augenblicklichen Kenntnisstand im Moorböden fixiert. So kann durch Profilanalysen an Hochmooren mit den entsprechenden Korrekturen signifikant der anthropogene Hg-Anteil vom natürlichen Untergrund differenziert und bilanziert werden.

Trotz dieser Verbesserungen der Hg-Analytik wird die Hg-Problematik uns bis zu einer verlässlichen Risikoabschätzung noch über längere Zeit begleiten, da noch viele andere Zusammenhänge völlig im Dunkeln liegen. Ein wesentlicher Gesichtspunkt ist, daß man sich bisher für die Beurteilung der Toxizität von Schwermetallen immer nur auf die Betrachtung eines einzelnen Elementes konzentriert, ohne seine Wechselwirkungen mit anderen zu berücksichtigen. Hier ergeben sich aber viele antagonistische oder auch synergistische Effekte, die keinesfalls außer acht gelassen werden dürfen^[50]. Hg reagiert vor allem mit Selen und Schwefel zu den Seleniden bzw. Sulfiden mit der geringsten Löslichkeit. Für die Betrachtungen der biologischen Aktivität von Quecksilber am Ort seiner Wirkung kommt es demnach entscheidend darauf an, in welchem Verhältnis die antagonistischen Elemente ebenfalls aufgenommen und in welcher Form sie im Organismus transportiert werden.

5.2. Beispiel: Selenspuren zwischen toxisch und essentiell

Selen-Konzentrationen $> 1 \mu\text{g/g}$ in der täglichen Nahrung aufgenommen, führen zu Selenose. Jedoch verursacht Se-Mangel in der Nahrung (vermutlich $< 0.2 \mu\text{g/g}$) ebenfalls schwerwiegende gesundheitliche Schädigungen, da Se nicht nur wichtige enzymatische Funktionen erfüllt, sondern, wie bereits erörtert, Hg binden und biologisch unwirksam machen kann (vgl. [50, 51]).

Im Falle von Selen muß der Analytiker noch eindeutig unterscheiden können, ob der sehr enge von der Natur

festgelegte Bereich der Selenkonzentration mit optimaler biologischer Wirkung eingehalten, über- oder unterschritten wird. Die noch bestehende Unsicherheit der analytischen Daten in den sehr niedrigen relevanten Konzentrationsbereichen macht es vor allem sehr schwer, die Risiken im Zusammenhang mit Selenmangel zu beurteilen. Selbst der von der Natur als normal vorgegebene Konzentrationsbereich läßt sich analytisch erst sehr unbefriedigend erfassen, wie sich wiederum durch Ringanalysen aus jüngster Zeit belegen läßt^[50].

Gesucht war demnach eine auch im Routinebetrieb wirtschaftliche Analysenmethode, mit der Selen in einem breiten Spektrum von Matrices, im ng/g -Bereich und darunter, möglichst zuverlässig bestimmt werden kann. Viele Wege versprachen hier Erfolg und wurden beschritten, denn Selen läßt sich mit fast allen gängigen Analysenprinzipien sehr genau bestimmen (Abb. 10). Die eigentliche Schwierigkeit besteht hier darin, durch einen kritischen Methodenvergleich den Ansatzpunkt für eine möglichst nachweisstarke, zuverlässige und zugleich wirtschaftliche Methode zu finden, die universell für alle Materialien einer ökologischen Untersuchungskette von geologischem bis hin zu biologischem Material anwendbar ist, um möglichst kompatible Ergebnisse zu erhalten.

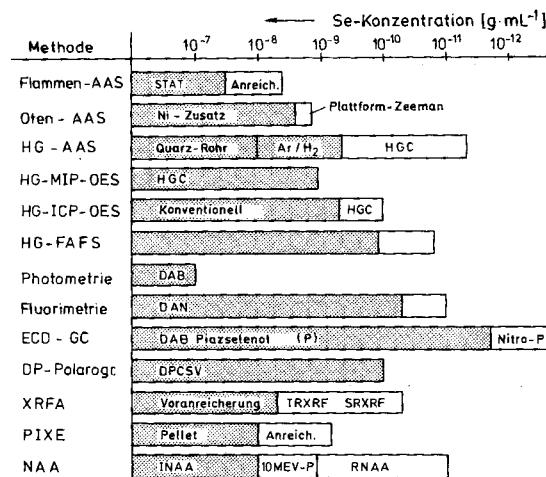


Abb. 10. Konzentrationsbereiche der empfindlichsten Methoden für die Spurenbestimmung von Selen (punktiert: typischer Bereich, licht: unter optimalen Bedingungen; nach [50]): STAT: Slotted Tube Atomic Trapping; HG-AAS: Hydride Generation - Atomic Absorption Spectrometry; HGC: Hydride Generation and Condensation; HG-MIP-OES: HG-Microwave Induced Plasma - Optical Emission Spectrometry; HG-ICP-OES: HG - Inductively Coupled Plasma - OES; HG-FAES: HG - Flame Atomic Fluorescence Spectrometry; DAB: 3,3'-Diaminobenzidin; DAN: 2,3-Diaminonaphthalin; ECD-GC: Electron Capture Detector - Gas Chromatography; DPP: Differential Pulse Polarography; DPCSV: Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry; XRFA: X-Ray Fluorescence Analysis; TRXRF: Total Reflection XRFA; SRXRF: Synchrotron Radiation XRFA; PIXE: Proton Induced X-Ray Emission Spectrometry; INAA: Instrumental Neutron Activation Analysis; 10MEV-P: Proton Activation Analysis ($E_p = 10 \text{ MeV}$); RNAA: Radiochemical NAA.

Übereinstimmend mit unseren Erfahrungen bei der Bestimmung von Hg und vielen anderen Elementen fanden wir auch hier den Grundsatz bestätigt, daß die Bestimmung nur dann am nachweisstärksten und zuverlässigsten gelingt, wenn Selen isoliert vorliegt. Die eingeschlagene Strategie zur Selenbestimmung ist deshalb mit derjenigen der Hg-Bestimmung vergleichbar, da sich auch Selen bereits während des Aufschlusses der Probe leicht durch Ver-

flüchtigung von den meisten anderen Komponenten der Probe abtrennen läßt.

Wiederum kommt es in erster Linie auf einen optimierten Verbund von Aufschluß-, Trenn- und Bestimmungsmethoden an, der auf sehr verschiedenen Wegen gelang. Nur ein Weg, der optimale Gütekriterien aufweist, um Selen in allen biotischen Matrices bis in den unteren pg-Bereich zuverlässig zu bestimmen, soll hier skizziert werden. Das hohe Nachweisvermögen der AAS-Methode, das nur noch durch das der gaschromatographischen Bestimmung von Selen über das Piazselenol mit einem Elektroneneinfangdetektor übertroffen wird, beruht auf einem einfachen Anreicherungsschritt. In Ergänzung zur herkömmlichen Hydrid-AAS wird nach einem speziellen Aufschluß der Probe in Sauerstoff in einem abgeschlossenen System Selenwasserstoff freigesetzt und in einem Adsorberrohrchen durch Ausfrieren an Chromosorb gesammelt (HGC-AAS). Der gesammelte Selenwasserstoff kann dann durch Aufheizen des Adsorberrohrchens pulsartig in die Atomisierungsküvette überführt werden (Abb. 11)^[52].

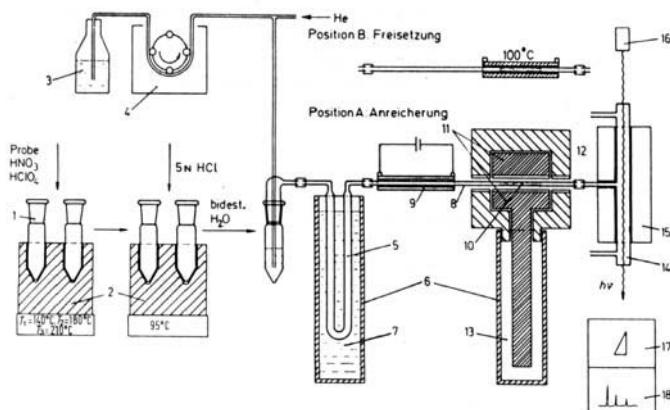
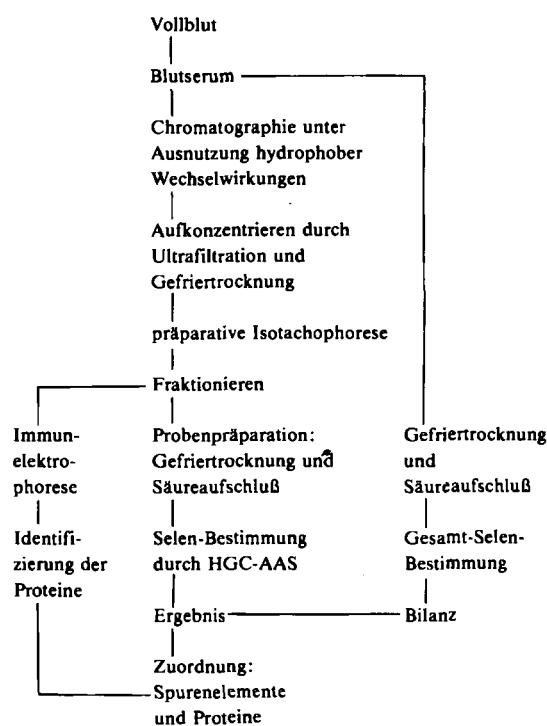


Abb. 11. HGC-AAS-Apparatur für die Bestimmung von Selen im $\text{pg} \cdot \text{mL}^{-1}$ -Bereich (nach [52]): 1 Quarzkolben, 2 Heizblock, 3 Reduktionslösung, 4 Schlauchpumpe, 5 U-Rohr aus Quarz, 6 Dewar-Gefäß, 7 Kühlfall (-70°C), 8 Quarz-Adsorptionsrohr, 9 Heizung, 10 Adsorptionsfalle Chromosorb W30/60, 11 Kälteblock (Al, -196°C), 12 Isolierung, 13 flüssiger N₂, 14 Quarzküvette, 15 Ofen, 16 EDL-Lampe, 17 Atomabsorptionsspektrometer, 18 Schreiber.

In einem komplexen Methodenverbund (vgl. Schema 1) ist es jetzt möglich, Selen in den Proteinfraktionen von Blutserum zu bestimmen^[53]. Damit stehen sehr nachweisstarke Bestimmungsverfahren für Hg und Se zur Verfügung, um ihre antagonistischen Wirkungen bis in die Proteinfraktionen im Blutserum hinein untersuchen zu können.

Das Verfahren eignet sich jedoch auch zur Mikro-Verteilungsanalyse von Se-Gehalten in Haarsegmenten oder Fingernägeln. Bei der Untersuchung von Einzelhaaren eines Probanden wurden sehr gute Reproduzierbarkeiten erzielt, jedoch traten bei den Selenbestimmungen von Haaren verschiedener Probanden zunächst nicht erklärbare enorme Schwankungen auf. Die Ursache hierfür konnte auf Se-Kontaminationen zurückgeführt werden^[50] (vgl. [54]), die selbst durch sehr sorgfältige Reinigungsprozeduren nur unvollständig entfernt werden konnten. Bei einer Gradientenanalyse von Haarquerschnitten mit der Protonen-Mikrosonde (PIXE) fanden andere Autoren^[55] eine starke Selenanreicherung auf der Oberfläche der Haare, die eindeutig von der Anwendung Se-haltiger Shampoos herrührte



Schema 1. Flußdiagramm für die Abtrennung und Bestimmung von Selen in den Proteinfraktionen von Blutserum (nach [13]).

(vgl. Abb. 12). Aus der Dicke der Kontaminationszone läßt sich schließen, daß das Selen in das Haar eindiffundiert. Für die Bestimmung des Selens im Haarinnern ist die PIXE allerdings zu wenig nachweisstark.

6. Wichtige Aufgaben für die Zukunft

Die hier exemplarisch aufgezeigten Probleme zeigen sich in sehr ähnlicher Weise auch in vielen anderen Bereichen der Analytik, z. B. der Halbleiter, metallischer Werk-

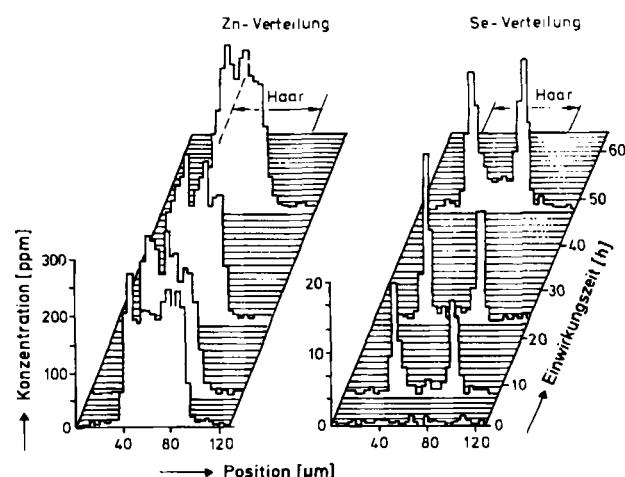


Abb. 12. Konzentrationsverteilung von Zn und Se entlang des Querschnittes von Haaren nach verschiedener Einwirkungsduer eines selenhaltigen Shampoos. Röntgen-Emissionsanalyse mit Protonenmikrosonde PIXE (nach [14]).

stoffe, Keramiken und Kunststoffe, nachdem neuerdings die Rolle der bisher vernachlässigten Verunreinigungen im Spurenbereich hinsichtlich positiver und negativer Eigenschaftsänderungen^[56] erkannt wurde. Auf allen Gebieten interessieren darüber hinaus nicht mehr nur die Gesamtgehalte der Verunreinigungen in immer kleiner werdenden Konzentrationsbereichen, sondern auch ihre Verteilungen in den Proben und auf den Probenoberflächen^[57-59]. Oft wird die Bindungsart eines Elementes^[23, 60], die Bildung einer Verbindung oder die Umwandlung eines Wirkstoffes zu Folgeprodukten in sehr komplexen Systemen zur entscheidenden Frage, die sich nur klären lässt, wenn man neben der Bulkanalyse z. B. Mikrobereichs-, Oberflächen- und Bindungsart-Analyse in die Untersuchungen einbeziehen kann. In allen Fällen lauern Gefahren, wenn man sich nur mit Teilspekten, nicht aber mit dem Ganzen kritisch auseinandersetzt. Dies gilt in gleicher Weise für die Interpretation der analytischen Daten, und da besonders hier das Ganze mehr ist als die Summe der Teile, soll nochmals an eine engere Partnerschaft zwischen spezialisierten Analytikern und allen Wissenschaftlern appelliert werden, die auf zuverlässige analytische Daten angewiesen sind. Nur dieses Miteinander führt zum dringend erforderlichen Fortschritt, der die zur Zeit so gestörten Beziehungen zwischen Mensch und Umwelt verbessern kann.

In der Analytik selbst muß dagegen dringend die methodenübergreifende Grundlagenforschung intensiviert werden. Dies setzt neben der Verbesserung der Forschungskapazität ein hohes Maß an kritischer und kreativer analytisch-strategischer Gedankenarbeit voraus, die nur von hochqualifizierten Analytikern – chemisch und physikalisch ausgerichtet – mit dem nötigen großen Überblick aufgebracht werden kann (vgl. ^[11]). An erster Stelle steht somit die Förderung des wissenschaftlichen Analytiker-Nachwuchses, die allerdings nur dann gelingen wird, wenn alle Verantwortlichen – also forschungspolitische Gremien, die Fachkollegen an den Hochschulen und die Anwender der Analytik, nämlich Behörden, Industrie und alle an einer leistungsfähigen Analytik interessierten Naturwissenschaftler und Mediziner – in konzertierter Aktion den Stein ins Rollen bringen.

Eingegangen am 13. Februar 1985 [A 535]

- [1] C. F. von Weizsäcker: *Fragen zur Weltpolitik*, Hanser, München 1975, S. 101–125.
- [2] G. Tölg, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 283 (1977) 257.
- [3] H. Remmert: *Ökologie*, 2. Aufl., Springer, Berlin 1980, Kap. D VIII, E.
- [4] H. A. Staab, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 33 (1985) 5.
- [5] G. Tölg, *Naturwissenschaften* 63 (1976) 99.
- [6] L. A. Currie, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 715.
- [7] E. Bayer, H. Kelker, *Naturwissenschaften* 70 (1983) 473.
- [8] R. Keilner, H. Malissa, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 319 (1984) 1.
- [9] C. F. von Weizsäcker: *Die Tragweite der Wissenschaft*, Bd. 1, Hirzel, Stuttgart 1964, Kap. 1, 10.
- [10] W. Wieland, *Angew. Chem.* 93 (1981) 627; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 617.
- [11] F. W. McLafferty, *Science* 226 (1984) 251.
- [12] F. Capra: *Wendezeit*, Scherz, Berlin 1983.
- [13] F. Vester: *Neuland des Denkens*, Deutsche Verlagsanstalt, Stuttgart 1980.
- [14] E. Jantsch: *Die Selbstorganisation des Universums*, Deutscher Taschenbuch-Verlag, München 1982.
- [15] W. Stumm, R. Schwarzenbach, L. Sigg, *Angew. Chem.* 95 (1983) 345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 380.
- [16] F. Korte: *Ökologische Chemie*, Thieme, Stuttgart 1980, Kap. 6.
- [17] L. Friberg, G. F. Nordberg, V. B. Vouk: *Handbook on the Toxicology of Metals*, Elsevier, Amsterdam 1977.

- [18] T. D. Luckey, B. Venugopal, D. Hutcheson: *Heavy Metal Toxicity, Safety and Hormology*, Thieme, Stuttgart 1975.
- [19] G. Tölg in W. Baltes, P. B. Czeldik-Eisenberg, W. Pfannhauser: *Recent Developments in Food Analysis*, Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 335–355.
- [20] M. Geldmacher-von Mallinckrodt, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 317 (1984) 427.
- [21] S. E. Raptis, G. Kaiser, G. Tölg, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316 (1983) 105.
- [22] K. Schwarz in S. S. Brown: *Clinical Chemistry and Chemical Toxicity of Metals*, Elsevier, Amsterdam 1977.
- [23] G. Schwedt in R. Bock, W. Fresenius, H. Günzler, W. Huber, G. Tölg: *Analytiker-Taschenbuch*, Bd. 2, Springer, Berlin 1981, S. 255–266.
- [24] W. Stumm, L. Kelter in E. Merian: *Metalle in der Umwelt*, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 21–33.
- [25] Zur Einführung der Technologie zur Kraftfahrzeug-Abgasreinigung auf der Basis von Pt-Trägerkatalysatoren vgl. z. B. F. Zimmermann, *Umwelt* 98 (1983) 9.
- [26] H. Renner in E. Merian: *Metalle in der Umwelt*, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 501–510.
- [27] E. Weinig, P. Zink, *Arch. Toxicol.* 22 (1967) 255.
- [28] T. Stiefel, K. Schulze, H. Zorn, G. Tölg, *Arch. Toxicol.* 45 (1980) 81.
- [29] T. Stiefel, K. Schulze, G. Tölg, unveröffentlicht.
- [30] ACS Committee on Environmental Improvement, D. Mac Dougall et al., *Anal. Chem.* 52 (1980) 2242.
- [31] G. Koch, P. D. La Fleur, G. H. Morrison, E. Jackwerth, E. Townshend, G. Tölg, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1565.
- [32] G. H. Morrison, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 8 (1979) 287.
- [33] G. Tölg, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1989.
- [34] G. Tölg in B. Welz: *Fortschritte in der atomspektroskopischen Spurenanalytik*, Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 5–21.
- [35] P. Tschöpel, G. Tölg, *J. Trace Microprobe Tech.* 1 (1982) 1.
- [36] P. Tschöpel, L. Kotz, W. Schulz, M. Veber, G. Tölg, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 302 (1980) 1.
- [37] A. Mizuiki: *Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis*, Springer, Berlin 1983.
- [38] G. Revel, *Analisis* 12 (1984) 506.
- [39] M. L. Parsons, S. Major, A. R. Forster, *Appl. Spectrosc.* 37 (1983) 411.
- [40] B. Griepink in: *Analytiker-Taschenbuch*, Bd. 6, Springer, Berlin 1985, im Druck.
- [41] R. Cornelis, J. Versieck in S. S. Brown, J. Savory: *Chemical Toxicology and Clinical Chemistry of Metals*, Academic Press, London 1983, S. 81–84.
- [42] Errors in trace analysis, *Talanta* 29 (1982) 963–1055.
- [43] G. Kaiser, G. Tölg in O. Hutzinger: *Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 3/A, Springer, Berlin 1980, S. 1–58.
- [44] M. R. Greenwood, R. Von Burg in E. Merian: *Metalle in der Umwelt*, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 511–539.
- [45] G. Kaiser, G. Tölg, E. Schlichting in: *Daten Dok. Umweltschutz* 22 (1978) 43.
- [46] R. Bock, *Aufschlußmethoden der anorganischen und organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1972; *A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*, International Textbook, Edinburg 1979.
- [47] P. Tschöpel in H. Kelker (Band-Hrsg.): *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, Bd. 5, Verlag Chemie, Weinheim 1980, S. 27–40.
- [48] G. Kaiser, D. Götz, G. Tölg, G. Knapp, B. Maichin, H. Spitz, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 291 (1978) 278.
- [49] D. Kollotzek, D. Oechsle, G. Kaiser, P. Tschöpel, G. Tölg, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 318 (1984) 485.
- [50] G. Tölg in P. Brätrer, P. Schramel: *Trace Element-Analytical Chemistry in Medicine and Biology*, Vol. 3, de Gruyter, Berlin 1984.
- [51] H. J. Einbrodt, S. Michels in E. Merian: *Metalle in der Umwelt*, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 541–560.
- [52] J. Piwonka, G. Kaiser, G. Tölg, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 321 (1985), im Druck.
- [53] F. Alt, J. Messerschmidt, G. Tölg, G. Kaiser, J. Piwonka, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 317 (1984) 658.
- [54] H. H. Sky-Peck, B. J. Joseph in S. S. Brown, J. Savory: *Chemical Toxicology and Clinical Chemistry of Metals*, Academic Press, London 1983, S. 159–163.
- [55] A. J. J. Bos, C. C. A. H. van der Stappen, R. D. Vis, V. Valkovic, *Spectrochim. Acta B* 38 (1983) 1209.
- [56] G. Tölg, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 294 (1979) 1.
- [57] H. W. Werner, R. P. H. Garten, *Rep. Prog. Phys.* 47 (1984) 221.
- [58] M. Grasserbauer, *Mikrochim. Acta* 1983, 415.
- [59] H. W. Werner, R. P. H. Garten, *Trends Anal. Chem. (Pers. Ed.)* 4 (1985) 11.
- [60] T. M. Florence, *Talanta* 29 (1982) 345.
- [61] G. N. Schrauzer in H. H. Draper: *Trace Elements in Carcinogenesis; Advances in Nutritional Research* 2, Plenum Publishing Corporation, New York 1979.
- [62] J. Versieck, R. Cornelis, *Anal. Chim. Acta* 116 (1980) 217.
- [63] J. M. Wood, *Naturwissenschaften* 22 (1975) 357.
- [64] D. Oechsle, Dissertation, Universität Stuttgart 1982.