

DIE REPRÄSENTATIVE PROBENAHME PFLANZLICHER MATRIZES ALS GRUNDVORAUSETZUNG FÜR STOFFFLUSSBETRACHTUNGEN IN ÖKOSYSTEMEN

Bernd Markert

ABSTRACT

A major consideration in the reliability of any analytical step of environmental inorganic chemistry is sample quality. This means: does the collected sample really represent the whole; is it selected in such a way as to be truly representative of the whole or the question in mind. The analyst often reports only results obtained on a particular test specimen which may not provide the information desired or needed. This may be because of uncertainties in the sampling process. The sampling plan itself is often so poorly established and makes relations to the analytical results to the population from which the sample was drawn difficult. In this article different parameters influencing the inorganic (and organic) composition of plant material is discussed and procedures for representative sampling within terrestrial ecosystems are described.

keywords: *representative sampling, ecosystem, environmental chemistry, element fluxes, chemical analysis, plant material*

1. EINLEITUNG

Stoffflußbetrachtungen in Ökosystemen setzen, soweit sie nicht rein theoretischen Charakter haben sollen, eine experimentelle Ermittlung von Basisdaten voraus, die als Grundlage für Modellentwicklungen dienen bzw. bei deduktiver Modellentwicklung zur Validierung oder Falsifizierung eines Modells eingesetzt werden können (MARKERT et al. 1989, NRIAGU und PACYNA 1988). Obwohl das Sammeln von Untersuchungsmaterial im Freiland seit jeher zum Rüstzeug jeglichen naturwissenschaftlichen Arbeitens gehört, ist es erstaunlich, welche Fehler auch heutzutage bei diesen Arbeiten gemacht werden können.

Durch die ständig wachsende Nachfrage nach analytischen Daten und die sprunghafte Verlagerung der Probleme in den Spuren- und Ultraspurenbereich - d.h. also in das Grenzgebiet des Möglichen - leidet zwangsläufig die Qualität der Aussagen über Vorkommen, Verteilung und Anreicherung einzelner Stoffe (TÖLG 1976). Dies wird insbesondere durch Ringanalysen, die in den letzten Jahren von verschiedensten Institutionen organisiert und durchgeführt wurden, mehr und mehr deutlich. Tab. 1 gibt einige Beispiele für Schwankungsbreiten einzelner Elemente in unterschiedlichen Matrices nach gleichzeitiger quantitativer Erfassung in verschiedenen Laboratorien wieder. Die hierbei erzielten "Hausnummern" mögen zunächst erschrecken, stellen aber weniger die Ausnahme als vielmehr die Regel in der chemischen Umweltanalytik dar.

Dies dem Analytiker bekannte Problem ist dem eigentlichen Konsumenten analytischer Daten meist nicht bewußt. Es ist seit Jahren festzustellen, daß von hochmodernen Analysenapparaturen erzeugte Daten oft kritiklos übernommen, bewertet und publiziert werden. Diese neuen,

Tab. 1: Schwankungsbreiten analytischer Daten im Ringversuch für verschiedene Matrizes und verschiedene Spurenelemente (KNAPP 1989).

RESULTS OF INTERLABORATORY ANALYSIS					
MATRIX	ELEMENT	NUMBER OF LABORATORIES	CONCENTRATION RANGE (ng/g)	YEAR OF ANALYSIS	LITERATURE
SOIL	Hg	6	2300 _____ 4400	1973	1
MILK-POWDER	Hg	9	0.5 _X_____ 136	1973	1
COAL	Tl	21	< 0.75 _____ 67.2	1982	2
DUST	Tl	23	2.6 _____ 77.1	1982	2
SEDIMENT	Hg	5	100 _X_____ 2225	1986	3
CABBAGE	Hg	3	2 _____ X _____ 8	1986	3
CABBAGE	Cd	30	197 _____ X _____ 13900	1986	3

LITERATURE:
 1) G. Tölg; Naturwiss. 63 (1976) 99
 2) F. W. Locher, W. Reckenberg; Atomspektrometrische Spurenanalytik (Herausgeber B. Welz), Verlag Chemie, Weinheim, (1982), 249
 3) M. Grasserbauer, W. Pfannhauser, W. Wegscheider; Ö. Chem. Z. 1987/6, 130

G. KNAPP	Institute for Analytical Chemistry, Micro- and Radiochemistry Technical University Graz, Austria
-----------------	---

oft sehr teuren Analysensysteme, die vom Hersteller mit kaufmännischem Geschick vertrieben und vom Kunden nur allzugerne gekauft werden, liefern in wenigen Minuten hunderte von Einzeldaten, die bei unzureichender Überprüfung aus wirtschaftlicher und politischer Sicht eine nicht zu unterschätzende Gefahr darstellen. Es muß befürchtet werden, daß die schon vorhandene, nicht unerhebliche Anzahl falscher Daten in den nächsten Jahren durch eine Schwemme falscher Ergebnisse rapide anwächst. Da die richtigen Resultate in der Minderheit wären, besteht die Gefahr, daß sie für eine gewisse Zeitspanne im Rauschpegel falscher Daten untergehen. Gravierende Poenalen in ökologischer, ökochemischer, gesellschaftlicher und wirtschaftlicher Hinsicht können die schlimmen, langfristig wirkenden Folgen einer solchen Fehlentwicklung sein (NUERNBERG 1984). Geht man heute davon aus, daß sich der Verlust an Volksvermögen in der Bundesrepublik Deutschland, der durch falsche chemische Analysen verursacht wird, auf drei bis vier Milliarden Mark jährlich beläuft (ANONYMUS 1989), heißt das Schlagwort "Qualitätskontrolle" (LIETH und MARKERT 1988, 1990, MARKERT 1991). Nur durch eine kritische Überprüfung eines jeden Analysenwertes läßt sich einer oben beschriebenen Negativentwicklung ernsthaft entgegenreten.

Im folgenden sollen einige Grundprobleme zur wissenschaftlichen Datengewinnung vorgestellt werden. Dabei werden - aufgrund des Arbeitsgebietes des Autoren - im wesentlichen Erkenntnisse aus der chemischen Schwermetall- bzw. Elementanalytik benutzt. Die dabei aufgezeigten Schwierigkeiten können aber meist mühelos auf angrenzende Gebiete übertragen werden.

2. REPRODUZIERBARKEIT, RICHTIGKEIT UND KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT IN DER CHEMISCHEN ANALYTIK

Innerhalb der chemisch analytischen Forschung hat sich in den letzten Jahren eine strenge Unterscheidung der Begriffe Reproduzierbarkeit (engl. precision) und Richtigkeit (engl. accuracy) ergeben, deren Umsetzung dazu beitragen soll, den "wahren", d.h. den realen Gehalt eines

Stoffes "X" in einer Probe "Y" zu ermitteln. Die Ermittlung der Datenreproduzierbarkeit durch wiederholende Messung des Analysensignals kann innerhalb weniger Sekunden, aber auch innerhalb mehrerer Tage bzw. noch größerer Zeitabstände erfolgen. Erfolgen Wiederholungsmessungen an der gleichen Probe in größeren Zeitabständen, so ist mitunter eine schlechtere Reproduzierbarkeit als bei unmittelbarer Wiederholung des Meßvorgangs festzustellen, was auf Dejustierungen und den damit verbundenen Eichproblemen des Meßinstrumentes bzw. individuelle Arbeitsmethoden wechselnden Personals zurückzuführen sein kann. Bei nicht zu komplexen Analysengängen liegt die Reproduzierbarkeit oft in Größenordnungen von 1 bis 5 % und kann dann als ausreichend genau bezeichnet werden.

Allerdings muß deutlich betont werden, daß aus einem gut reproduzierbaren Signal nicht auf seine Richtigkeit geschlossen werden kann (Abb. 1). Auch gut reproduzierbare Meßdaten können vom "wahren" Gehalt einer Probe weit entfernt liegen, was in der Praxis aber häufig nicht genügend Berücksichtigung findet. Richtige Analysenergebnisse können nur dann erhalten werden, wenn der gesamte Analysengang einer gezielten Qualitätskontrolle, d.h. einer Überprüfung in bezug auf Richtigkeit und Reproduzierbarkeit eines jeden erhaltenen Ergebnisses, gewährleistet ist (KATEMAN und PIPJERS 1981).

Die Richtigkeit von Analysenergebnissen wird heute im wesentlichen durch 2 Verfahren überprüft:

1. durch den Einsatz von Referenzmaterialien und
2. durch den Einsatz unabhängiger Analysenverfahren.

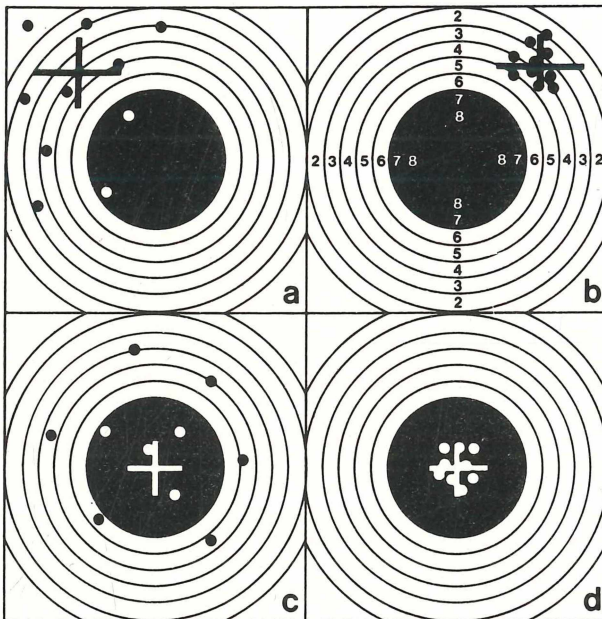


Abb. 1: Veranschaulichung der Begriffe Reproduzierbarkeit und Richtigkeit in der analytischen Chemie nach dem Zielscheibenprinzip (aus SANSONI 1981).

- a. schlechte Reproduzierbarkeit und schlechte Richtigkeit
- b. gute Reproduzierbarkeit und schlechte Richtigkeit
- c. schlechte Reproduzierbarkeit und gute Richtigkeit
- d. gute Reproduzierbarkeit und gute Richtigkeit

Besonders die Entwicklung und Herstellung von Referenzmaterialien (käufliche Proben, deren Stoffzusammensetzung mehr oder weniger gut bekannt ist) sowie die Durchführung von Ringanalysen verschiedenster Laboratorien haben in den letzten Jahren dazu geführt, auch weniger erfahrenen Laboratorien die Möglichkeit zu geben, ihre gesamte Analytik kritisch zu hinterfragen.

Abb. 2 zeigt die Ergebnisse einer Zertifizierungsanalyse des Community Bureau of Reference, Brüssel, für das Element Kupfer in Rye grass (CRM 281). Der Kupfergehalt in diesem Material wurde mit 9,65 mg/kg Trockengewicht zertifiziert und kann nun analytisch arbeitenden Instituten als Kontrollstandard insbesondere für die Analyse pflanzlicher Matrices dienen.

Certification of Copper ($\mu\text{g/g}$) in rye grass (BCR/CRM 281)

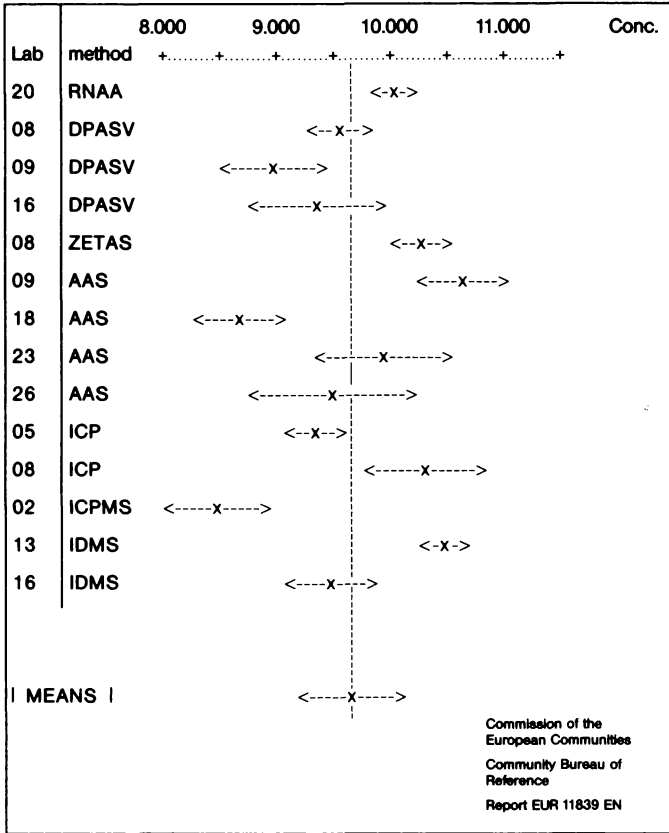


Abb. 2: Ergebnisse der Zertifizierungsanalyse für Kupfer in Rye grass (BCR-CRM 281) nach GRIEPINK und MUNTAU (1988).

- RNAA Neutronenaktivierungsanalyse mit radiochemischer Abtrennung
- DPASV Differentielle Pulsvoltammetrie
- ZETAS Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie mit Zeeman-Untergrundkorrektur
- AAS Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie
- ICP Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
- ICPMS Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
- IDMS Isotopenverd nnungsmassenspektrometrie

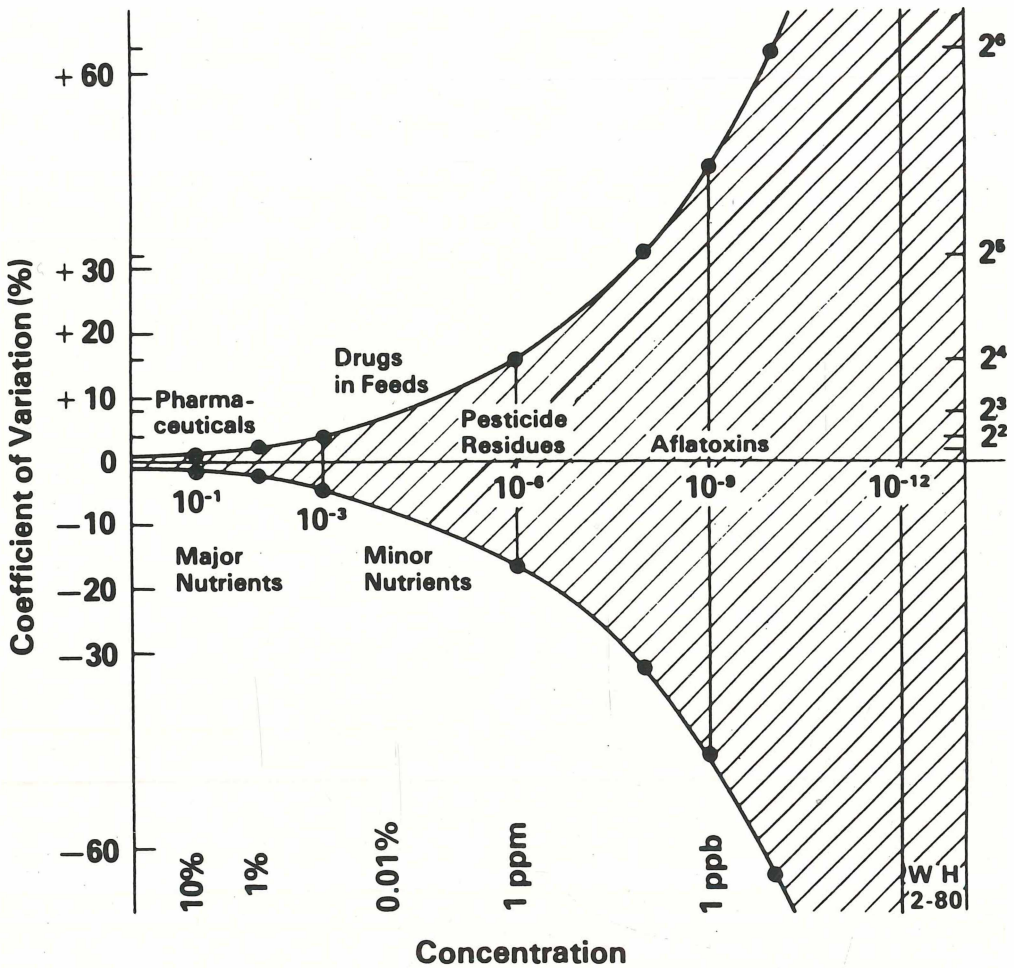
Durch Einsatz verschiedener Referenzstandards als Kontrollproben in der gleichen Analysencharge kann ein hohes Maß an Zuverlässigkeit für den gesamten Analysengang erreicht werden. Allerdings muß ausdrücklich betont werden, daß für eine Vielzahl von chemischen Elementen und für eine noch größere Anzahl von Matrices keine geeigneten Referenzproben mit ausreichenden Konzentrationsbereichen zur Verfügung stehen. Hier muß an die Hersteller von Standardreferenzmaterialien appelliert werden, schneller wie bisher geeignete Standards zur Verfügung zu stellen und analytische Methoden, die fast für das gesamte Periodensystem der Elemente Daten liefern - wie etwa die ICP/MS - nicht ohne Kontrollstandards für seltener untersuchte Elemente betreiben zu lassen. Derzeit besteht ein Trend nach hauseigenen Laborstandards, die keiner echten Zertifizierung unterliegen, aber in vielen Fällen die Lücken an nicht vorhandenem Referenzmaterial schließen (ZIMMERMANN 1989).

Eine zweite und nicht von jedem Institut zu bewältigende Aufgabe zur Überprüfung der Richtigkeit eigener Labordaten ist die Kontrollanalyse durch unabhängige Methoden, meist ausgeführt in externen Labors, wenn unabhängige Methoden im eigenen Institut nicht zur Verfügung stehen. Stimmen Analysendaten, die mit unabhängigen Methoden ermittelt wurden, weitgehend überein, so kann das Analyseergebnis mit hoher Wahrscheinlichkeit als richtig betrachtet werden (JAYASEKERA und MARKERT 1989, ZEISLER et al. 1988). Bei dieser Kontrollmethode ist es keinesfalls notwendig, alle zu analysierenden Proben einer 2. bzw. 3. unabhängigen Doppelbestimmung zu unterwerfen, sondern durch eine stichprobenartige Auswahl von Einzelproben ist ein hohes Maß an Zuverlässigkeit der Analysendaten zu erreichen.

Neben der Überprüfung der Richtigkeit und Reproduzierbarkeit einzelner Analysendaten ist insbesondere der Konzentrationsbereich, in dem eine zu analysierende Substanz quantitativ erfaßt werden soll, ein erster Hinweis auf den Schwierigkeitsgrad der bevorstehenden Analyse. Der Schwierigkeitsgrad und damit auch die Fehlerträchtigkeit jeder analytischen Bestimmung steigt mit abnehmender Konzentration des zu bestimmenden Stoffes in der Probe. Lassen sich Prozentbereiche und häufig auch parts per million noch weitgehend mühelos bestimmen, wird die Analyse von Elementen und anderen Substanzen im ppb-Bereich und darunter problematisch (Abb. 3). Meist steigt der analytische Fehler exponentiell an. Dies liegt zum einen daran, daß die Begleitmatrix die instrumentelle Messung der zu bestimmenden Substanz schwerwiegender stören kann (deshalb wird die Begleitmatrix vor der eigentlichen Analyse häufig abgetrennt), zum anderen die Kontaminationsgefahr der Probe durch unsachgemäße Probenbehandlung größer wird. So kann die Quecksilberkonzentration der Laborluft solch hohe Konzentrationen annehmen, daß eine kontaminationsfreie Bestimmung des Quecksilbers in Körperflüssigkeiten häufig nur unter Reinraumbedingungen möglich ist. In der extremen Spurenanalyse sollte daneben streng darauf geachtet werden, daß möglichst indifferente Gerätewerkstoffe (PTFE, Quarz, etc.) und hochgereinigte Reagentien verwendet werden (TÖLG 1989).

Aus dem oben Gesagten wird deutlich, mit welcher Vorsicht analytische Daten erzeugt und vor allem beurteilt werden müssen.

Die in Abb. 4 dargestellten Analysenschritte haben unterschiedliche Bedeutung hinsichtlich ihres Einflusses auf die Reproduzierbarkeit und Richtigkeit des Analyseergebnisses. Von Außenstehenden wird dies häufig falsch eingeschätzt (SANSONI 1986). Meist wird die physikalische Messung des Analysesignals als der wichtigste, oft sogar als einziger Analysenschritt gesehen. Dies ist zwar grundsätzlich insofern richtig, als ohne die Messung und ihren Bezug auf tatsächliche Konzentrationen kein quantitatives Analysenergebnis zu erhalten ist. Hinsichtlich der Fehlermöglichkeiten ist die physikalische Messung aber einer der genauesten und am besten reproduzierbaren Analysenschritte (SANSONI 1986). Der mit Abstand störanfälligste Schritt ist die Probenahme. Wird hier der erste Hauptsatz der chemischen Analyse - die im Meßgerät gemessene Analysenteilprobe sollte exakt die gleiche mittlere Zusammensetzung wie die zu beurteilende Gesamtmenge der Analysenprobe haben - verletzt, so können Analysefehler von bis zu 1000 % auftreten (KRATOCHVIL und TAYLOR 1982, SANSONI 1986, MARKERT und KLAUSMEYER 1990, MARKERT 1991, SANSONI und IYENGAR 1978). Demgegenüber ist die chemische Probenvorbereitung, die Arbeitsschritte zwischen Probenahme und instrumenteller Messung wie Waschung, Trocknung, Homogenisierung, Aliquotierung, Veraschung und Aufschluß weniger störanfällig, stellt aber die zweitgrößte Fehlerquelle



Interlaboratory coefficient of variation as a function of concentration.

Abb. 3: Abbildung des prozentualen Variationskoeffizienten analytischer Ergebnisse von der Konzentration des zu quantifizierenden Stoffes ("Horwitz-Trompete" aus HORWITZ et al. 1980).

dar. Veraschung und Aufschlüsse können Fehler in der Größenordnung zwischen 100 und 300 % bewirken (SANSONI 1986). Aber selbst bei der Datenverarbeitung und Datenbeurteilung kann es Probleme geben. Man nimmt gemeinhin an, daß die Datenverarbeitung fehlerlos sei. Betrachtet man jedoch z. B. nicht den Typ der Verteilung der erhaltenen Analysendaten und nimmt für die statistische Datenkonzentrierung eine Gaußsche Normalverteilung an, während tatsächlich eine logarithmische Verteilung vorliegt, so können bei niedrigen Spurenelementkonzentrationen die Mittelwerte eines Datenkollektivs Fehler von bis zu 50 % aufweisen (ALLEN 1974, COCHRAN 1977, GOMEZ et al. 1986, MILLER und MILLER 1984, SANSONI 1986, WAGNER 1987).

Somit kommt der repräsentativen Probenahme als dem fehlerträchtigsten Schritt während der gesamten Analysenprozedur eine besondere Stellung zu (KEITH 1988, IYENGAR 1982, MARKERT und KLAUSMEYER 1989;). Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die aus dem

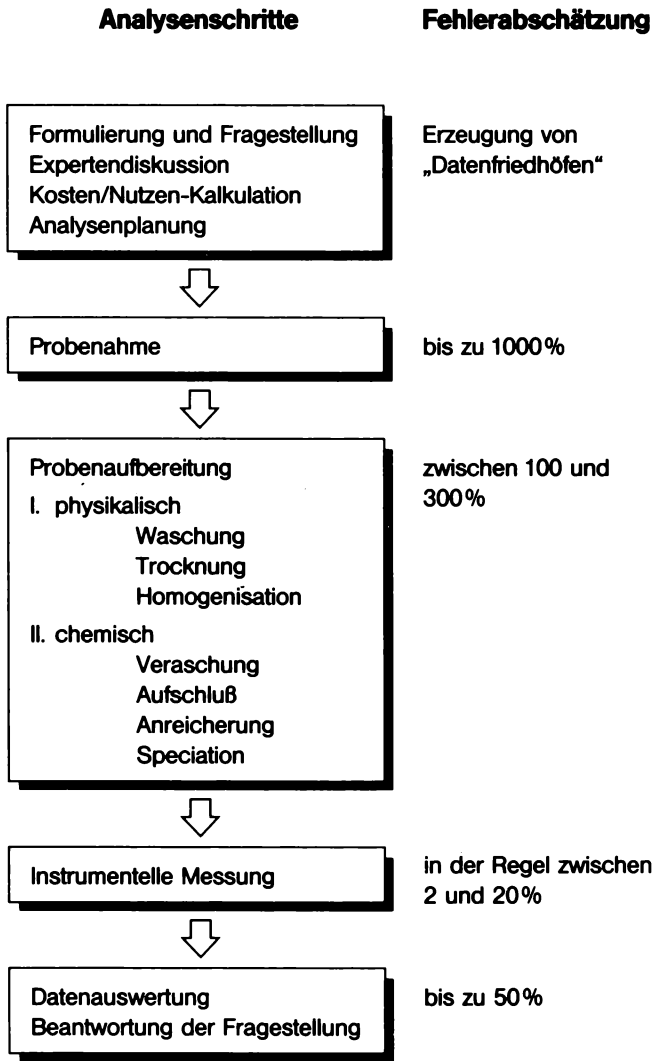


Abb. 4: Vereinfachtes Analysenschema für die instrumentelle Multielementanalytik von Umweltproben (nach MARKERT 1991).

System gezogene Probe niemals exakt die gleiche chemische Zusammensetzung wie die in der Natur vorkommende Matrix haben kann. Trotzdem kann man sich durch ein entsprechend angelegtes Probenahmeprogramm der mittleren Zusammensetzung der Urprobe nähern. Folgende Grundsätze sollten hierfür beachtet werden (MARKERT 1991):

- Vermeidung jeglicher Kontamination der Probe durch Probenentnahmegерäte, Probenbehälter oder Probennehmer.
- Vermeidung jeglicher Verflüchtigung von Elementen durch mikrobiologische Aktivitäten, Wandabsorption an Probenaufbewahrungsgefäßen oder Überhitzung der Proben während Transport und Lagerung.

- Entnahme nicht zu geringer Probenmengen, wenn von der zu untersuchenden Matrix genügend Material im System vorhanden ist und nicht unter Naturschutz steht.
- Beachtung grundsätzlicher saisonaler Schwankungen in der Zusammensetzung der Gesamtprobe und weiterer den Elementgehalt beeinflussenden Parameter wie Temperatur, Feuchte, Licht, Exposition etc..
- zufällige Einteilung der Untersuchungsfläche.

3. SYSTEMATISCHE KLASSIFIZIERUNG BIOLOGISCHER SCHWANKUNGEN IM ELEMENTHAUSHALT VON PFLANZEN

Bevor auf die Entnahme von Pflanzenproben eingegangen wird, soll erläutert werden, an welchen Stellen und zu welchem Zeitpunkt mit besonderen Konzentrationsunterschieden und -schwankungen im Elementhaushalt der Pflanzen gerechnet werden muß. Die Analyse einer Pflanzenprobe kann nur eine Momentaufnahme widerspiegeln, die die Quantität irgendeines Elementes in irgendeiner Pflanze zu irgendeinem Zeitpunkt wiedergibt (MARKERT 1989). Aufgrund der Vielfältigkeit von natürlich auftretenden Konzentrationsunterschieden und Schwankungen im Elementhaushalt von Pflanzen ist eine strenge Systematisierung der Ebenen notwendig, auf denen diese - hervorgerufen durch verschiedenste Faktorenkonstellationen - auftreten können. Tab. 2 zeigt den Versuch einer systematischen Klassifizierung, wie er bereits mehrfach beschrieben wurde (MARKERT 1989, LIETH und MARKERT 1990, MARKERT und KLAUSMEYER 1990). Die natürlichen Schwankungen im Elementhaushalt von Pflanzen können dabei innerhalb 5 unterschiedlicher Stufen auftreten: 1. zwischen verschiedenen Pflanzenarten, 2. zwischen Populationen, 3. zwischen Individuen der gleichen Art innerhalb des gleichen Ökosystems, 4. zwischen gleichen Individuen und demselben Standort innerhalb des Systems und 5. innerhalb des gleichen Individuums aufgrund der Kompartimentierung der Pflanze in Organe, Gewebe, Zellen und Organellen. Die Ursachen für die natürlichen Schwankungen innerhalb der einzelnen Ebenen können jeweils zurückgeführt werden auf 1. genetische Unterschiede, 2. unterschiedliche klimatische und edaphische Gegebenheiten, 3. unterschiedliche mikroklimatische und mikroedaphische Bedingungen und leichte genetische Variabilitäten, 4. das Alter der Pflanze (Entwicklungszustand), der Exposition zu bestimmten Umweltfaktoren wie Licht, Wind etc., den saisonalen Schwankungen im jahreszeitlichen Verlauf und 5. den Transport und die Lagerung innerhalb verschiedener Pflanzenkompartimente wie Pflanzenorgane, Gewebe, Zellen oder Organellen. Die in Tab. 2 erwähnten natürlichen Schwankungen der Elementkonzentrationen in Pflanzenmaterialien müssen bei der Aufstellung eines repräsentativen Sammelprogramms für Pflanzen berücksichtigt werden.

4. ENTWICKLUNG EINER PROBENAHMESTRATEGIE

Generell muß bei der repräsentativen Entnahme von Pflanzenproben aus einem System unterschieden werden zwischen dem zufälligen Sammeln von Proben (engl. random sampling) und dem systematischen Sammeln von Proben (engl. systematic sampling). In beiden Fällen müssen sich wissenschaftliche Fragestellung und Art der Probenahme ergänzen. Bei beiden Methoden des Sammeln wird versucht, eine oder mehrere Proben dem Ökosystem zu entnehmen, die es erlauben, die eingangs gestellte wissenschaftliche Fragestellung hinreichend zu beantworten (Abb. 4).

Die zufällige Entnahme von Pflanzenproben - beispielsweise zur Ermittlung des Gesamt-Kalzium-Gehaltes in den Nadeln eines Fichtenforstes - setzt voraus, daß jede Fichte, jede Nadel die gleiche Chance hat, beprobt zu werden. Unter dieser Anfangsprämisse dürften neben den rein technischen Schwierigkeiten methodische Probleme im Vordergrund stehen. Bei der systematischen Probenahme stehen auch systematische Fragestellungen im Vordergrund, beispielsweise die Änderung des Bleigehaltes eines Moores im Lauf des Jahres.

Bei beiden Beispielen ist zunächst eine systematische Einteilung der Untersuchungsfläche in Rasterquadrate notwendig, um jedem Individuum (jeder Fichte, jedem Moos) die Chance zu geben, in die Untersuchung miteinbezogen zu werden. Somit ist eine zufällige Einteilung der

Tab. 2: Schema für die systematische Klassifizierung natürlicher biologischer Schwankungen im Elementgehalt von Pflanzen auf unterschiedlichen Ebenen. Der Elementgehalt innerhalb des Pflanzenkörpers oder ganzer pflanzlicher Systeme kann auf allen Stufen durch anthropogene Eingriffe beeinflusst werden (aus MARKERT 1989).

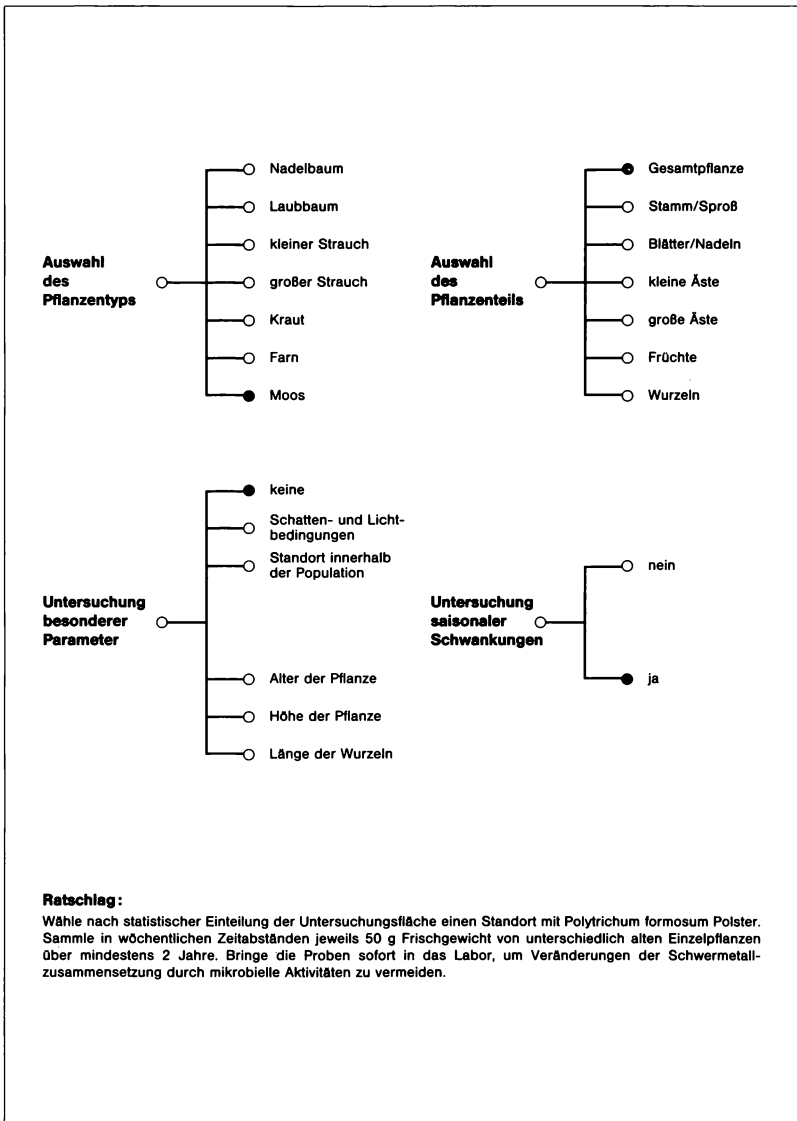
Biologische Ebene	Beispiele		Mögliche Ursachen für das Auftreten biologischer Schwankungen im Elementhaushalt
1. Pflanzenart	Gesamtes Pflanzenreich Pflanzenart A Pflanzenart B		Genetische Unterschiede
2. Population	Pflanzenart A Population I (z. B. in Schweden) Population II (z. B. in Deutschland)		Unterschiedliche Klimatische und edaphische Bedingungen, genetische Unterschiede
3. Herd (unterschiedliche Standorte innerhalb eines Ökosystems)	Population II (z. B. in Deutschland) Herd 1 (z. B. auf Torfboden) Herd 2 (z. B. auf Podsolboden)		Unterschiedliche edaphische und mikroklimatische Bedingungen, leichte genetische Unterschiede
4. Individuum	Herd 1 Pflanze 1 Pflanze 2		Unterschiedliche mikroklimatische und mikroedaphische Bedingungen, Entwicklungsstufe (Alter der Pflanze), saisonale Schwankungen, Exposition, leichte genetische Variabilitäten
5. Pflanzenkompartimente	Pflanze 1 Organe (Blatt, Sproß, Wurzel) Gewebe Zelle Organelle		Transport-, Delokalisations- und Speicherungsprozesse von Substanzen innerhalb des Pflanzenkörpers

Untersuchungsfläche unumgänglich. Die gesamte Untersuchungsfläche wird dabei nach NEWBOULD (1967) in 4 Zonen aufgeteilt (LIETH und MARKERT 1988). Zone 1 sollte eine Mindestgröße von 40 x 40 m² haben. In dieser Zone finden keine Entnahmen von Pflanzenproben statt, vielmehr ist dieses Gebiet zur Bestimmung gängiger Umweltparameter wie Licht, Temperatur, Niederschlag und Wind gedacht. Die Meßstellen müssen an geeigneten Stellen in Zone 1 eingerichtet werden. Zone 2 (Pufferzone) dient dazu, einen Schutzgürtel um Zone 1 zu bilden und Zone 3 von Zone 1 räumlich abzugrenzen. Mechanische Veränderungen, die in Zone 3 vorgenommen werden (etwa das Fällen von Bäumen), dürfen keinen Einfluß auf Zone 1 ausüben, da dies die Meßergebnisse in Zone 1 verfälschen würde. Die Pufferzone sollte eine Mindestbreite von 20 - 30 Metern haben. Aus Zone 3 werden diejenigen Proben entnommen, die für die anschließende chemische Analytik benötigt werden. Zone 4 kann zur Entnahme von zoologischen Proben dienen und Ausmaße von mehreren Quadratkilometern aufweisen.

Um statistisch zufällige Pflanzenproben aus Zone 3 zu erhalten, wird diese in mindestens 100 Einzelquadrate aufgeteilt und 10 von 100 mit einem Zufallsgenerator ausgewählt. Innerhalb der ausgewählten Quadrate kann nun mit der Probenahme begonnen werden. Falls, wie es in der Praxis häufiger der Fall ist, innerhalb des ausgewählten Quadrates keine für die Untersuchung wichtigen Pflanzen wachsen, werden die benachbarten Quadrate in Uhrzeigerichtung schrittweise abgesucht.

Nach statistischer Einteilung der Untersuchungsfläche wird ausgehend von den in Tabelle 3 aufgeführten Wahlmöglichkeiten eine Kombination von Einzelparametern gewählt, die letztendlich zum entsprechenden Hinweis innerhalb einer Methodensammlung führt. Die Beratertexte der Methodensammlung können hier aus Platzgründen nicht wiedergegeben werden. Sie umfassen etwa 300 Seiten einzelner Beratertexte für alle möglichen Einzelkombinationen und können beim Autor eingesehen werden. Ein Beispiel für einen Beratertext für die Entnahme von Moosproben unter Berücksichtigung von saisonalen Schwankungen im Schwermetallhaushalt ist ebenfalls in Tab. 3 wiedergegeben. Die dabei ermittelten experimentellen Daten für Blei und Cadmium in einem 2-jährigen Dauerversuch sind in Abb. 5 dargestellt (MARKERT und WECKERT 1989a und b).

Tab. 3: Menüleiste zur Auswahl einer Faktorenkonstellation für die systematische bzw. zufällige Auswahl von Pflanzenproben. Der Beratertext (unten) gilt für die Entnahme von Moosproben aus der Kombination der Einzelparameter (aus MARKERT und KLAUSMEYER 1990).



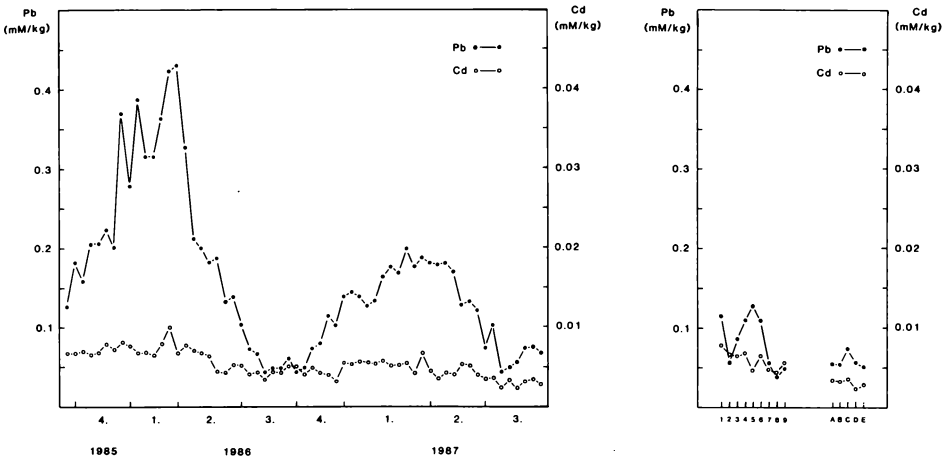


Abb. 5: Konzentrationen von Blei und Cadmium in oberirdischen Teilen von *Polytrichum formosum*, die von Herbst 1985 bis Herbst 1987 gesammelt wurden. Die Ziffern 1 - 4 (linke Graphik) geben jeweils die Quartale des Jahres an. Die Ziffern 1 - 9 (rechte Graphik) zeigen die Durchschnittsgehalte für 9 unterschiedliche Standorte von *Polytrichum formosum* eines Fichtenforstes ("inter-stand variations"). A-E (ganz rechts) gibt die analytischen Schwankungen von 5 Einzelbestimmungen aus einer Mischprobe nicht homogenisierter Moose wieder (analytical variance) (aus MARKERT und WECKERT 1989a).

ZUSAMMENFASSUNG

Die experimentelle Untersuchung von Stoffflüssen in Ökosystemen setzt innerhalb der instrumentellen Datengewinnung oft eine repräsentative Probenentnahme aus dem Freiland voraus. Am Beispiel der instrumentellen Multielementanalytik von pflanzlichen Matrices wird gezeigt, daß es sich bei der quantitativen Erfassung eines Elementes "X" häufig um eine "Momentaufnahme" handelt, die die Quantität irgendeines Elementes in irgendeiner Pflanze zu irgendeinem Zeitpunkt an irgendeinem Ort wiedergibt. Die Eigendynamik des pflanzlichen Organismus oder ganzer pflanzlicher Systeme hinsichtlich des Ortes und der Zeit und die damit einhergehende heterogene Verteilung chemischer Substanzen in der Umwelt können dazu führen, daß eine unzureichende Probenahme zum entscheidenden Fehler im Gesamtanalytengang wird. Um vergleichbare und interpretierbare Daten aus verschiedenen Instituten zu erhalten, ist somit eine Harmonisierung in der Probenahmestrategie notwendig. Dazu können nach systematischer Klassifizierung der biologischen Schwankungen im Elementhaushalt der Pflanze und der diese Schwankungen hervorruhenden Parameter (Licht, Klima, Exposition etc.) ausgearbeitete Methodensammlungen beitragen. Aufgrund der Mächtigkeit der anfallenden Methodensammlungen - hervorgerufen durch die Kombination einer Vielzahl den Elementgehalt beeinflussenden Parameter - kann der Einsatz von computergestützten Probenahmeprogrammen die Suche nach einem geeigneten Probenahmeverfahren erleichtern.

Danksagung

Ich danke allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Ökologie und Systemforschung der Universität Osnabrück, die an der Ausarbeitung einer Probenahmestrategie mitgearbeitet haben, insbesondere meinen Studenten der Vorlesung "Ökologische Chemie" und des "Ökotoxikologischen Seminars" für ihr Engagement während der Probenahme.

LITERATUR

- ALLEN S.E., (Hrsg.), 1974: Chemical analysis of ecological materials. - Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- ANONYMUS, 1989: Schäden in Milliardenhöhe durch falsche Analysen. - Chemische Rundschau, 15: 132.
- COCHRAN W.G., 1977: Sampling techniques. - 3rd ed., Wiley, New York.
- GOMEZ A., LESCHBER R., L'HERMITE P., 1986: Sampling problems for the chemical analysis of sludge, soils and plants. - Elsevier, London.
- GRIEPINK B., MUNTAU H., 1988: The certification of the contents (mass fractions) of As, B, Cd, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se and Zn in rye grass. - Commission of the European Communities, BCR information, Report EUR 11839 EN.
- HORWITZ W., KAMPS L.R., BOYER K.W., 1980: Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents. - J. Assoc. Off. Anal. Chem., 63: 1344-1354.
- IYENGAR V., 1982: Presampling factors in the elemental composition of biological systems. - Anal. Chem., 54: 554A-560A.
- JAYASEKERA R., MARKERT B., 1989: Multi-laboratory chemical characterization of ecological samples. - Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 334: 226-230.
- KATEMAN G., PIJPERS F.W., 1981: Quality control in analytical chemistry. - John Wiley and Sons, New York.
- KEITH L.H., (Hrsg.), 1988: Principles of environmental sampling, ACS Professional Reference Book. - American Chemical Society.
- KNAPP G., 1989: Probenvorbereitung für die Bestimmung von Spurenelementen. - Workshop und Fortbildungskurs vom 10. - 14. April 1989 in Graz, Österreich.
- KRATOCHVIL B., TAYLOR J.K., 1981: Sampling for chemical analysis. - Anal. Chem., 53: 924A-938A.
- LIETH H., MARKERT B., 1988: Aufstellung und Auswertung ökosystemarer Element-Konzentrations-Kataster. - Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- LIETH H., MARKERT B., (Hrsg.), 1990: Element concentration cadasters in ecosystems. Methods of assessment and evaluation. - VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim und New York.
- MARKERT B., 1991: Instrumentelle Multielementanalyse von Pflanzenproben. - VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim und New York, in Vorbereitung.
- MARKERT B., 1989: Klassifizierung biologischer Varianzen im Elementhaushalt von Pflanzen. - Verhdlg. Ges. für Ökologie (Göttingen 1987), Band XVII.
- MARKERT B., KLAUSMEYER N., 1990: Variations in the elemental compositions of plants and computer aided sampling in ecosystems. - Toxicological and Environmental Chemistry, 25: 200-212.
- MARKERT B., PIEHLER H., LIETH H., SUGIMAE, 1989: Normalization and calculation of lanthanide element concentrations in environmental samples. - Radiat. Environ. Biophys., 28: 213-221.
- MARKERT B., WECKERT V., 1989a.: Fluctuations of element concentrations during the growing season of *Polytrichum formosum* (Hedw.). - Water, Air, and Soil Pollution, 43: 177-189.
- MARKERT B., WECKERT V., 1989b.: Use of *Polytrichum formosum* (moss) as biomonitor for heavy metal pollution - (Cd, Cu, Pb, Zn). - Science of the Total Environment, 86: 289-294.
- MILLER J.C., MILLER J.A., 1984: Statistics for analytical chemistry. - John Wiley and Sons.
- NEWBOULD P.J., 1967: Methods of estimating the primary production of forests. - Blackwell, Oxford, Edinburgh.
- NRIAGU J.O., PACYNA J.M., 1988: Quantitative Assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. - Nature, 333: 134-139.
- NUERNBERG H.W., 1984: Editorial to inorganic analysis in environmental research and protection. - Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 317: 197-199.
- SANSONI B., 1981: Die Zuverlässigkeit von Umweltanalysen. - Kernforschungsanlage Jülich, Zentralabteilung für chemische Analysen.

- SANSONI B., 1986: Fortgeschrittener chemischer Analysendienst für Elemente, Radionuklide und Phasen, das Jülicher Baukastensystem für Analysenschritte. - Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 323: 573-600.
- SANSONI B., IYENGAR V., 1978: Sampling and sample preparation methods for the analysis of trace elements in biological materials. - Nuclear Research Center Jülich, Jül. Spez., 13.
- TÖLG G., 1976: Spurenanalyse der Elemente - Zahlenlotto oder exakte Wissenschaft. - Naturwissenschaften, 63: 99-110.
- TÖLG G., 1989: Analytical chemistry and the quality of life. - Kontakte, Darmstadt: 20-29.
- WAGNER G., 1987: Entwicklung einer Methode zur großräumigen Überwachung mittels standardisierter Pappelblattproben von Pyramidenpappeln (*Populus nigra* "Italica") am Beispiel von Blei, Cadmium und Zink. - In: STOEPLER M., DÜRBECK H.W., (Hrsg.), Beiträge zur Umweltprobenbank, Nr.5, Jül. Spez., 412.
- ZEISLER R., STONE S.F., SANDERS R.W., 1988: Sequential determination of biological pollutant elements in marine bivalves. - Anal. Chem., 60: 2760-2765.
- ZIMMERMANN R.D., 1989: Erste Ergebnisse einer Ringanalyse zur Erstellung eines internen Buchenblatt-Referenzmaterials für Ökosystemuntersuchungen. - Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 334: 323-325.

ADRESSE

Dr. Bernd Markert
 Arbeitsgruppe Ökologie
 Universität Osnabrück
 Postfach 4469
 D-W-4500 Osnabrück

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen der Gesellschaft für Ökologie](#)

Jahr/Year: 1991

Band/Volume: [19 3 1991](#)

Autor(en)/Author(s): Markert Bernd

Artikel/Article: [Die repräsentative Probenahme pflanzlicher Matrices als Grundvoraussetzung für Stoffflussbetrachtungen in Ökosystemen 349-361](#)