

**Aufruf zum Ringversuch des National Institute of Standards and
Technology (NIST) 2005 zum Interlaboratory Comparison Exercise for
Trace Elements in Marine Mammals**

**Abschlussbericht der Abteilung Marine Bioanalytische Chemie der
GKSS, Geesthacht**

**Andreas Prange, Simone Griesel, Rudolf Pepelnik
Antje Kakuschke, Daniel Pröfrock**

Probenaufarbeitung und Analytik: Mai bis Oktober 2005
Veröffentlichung der Ergebnisse und des Abschlussberichtes des National Institute of
Standards and Technology im Juni 2006

1. Darstellung der geplanten Ziele und Ergebnisse

Mit der Analyse des Spurenelementgehaltes von Leberproben von marinen Säugetieren sollte die Fähigkeit des analytischen Labors bei der GKSS, Abteilung Marine Bioanalytische Chemie im internationalen Vergleich gezeigt werden. Ziel war die quantitative Bestimmung der Elemente Ag, As, Cd, Co, Cs, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Rb, Se, Sn, V und Zn (Einheit: mg/kg) in Leberproben von marinen Säugern. Die Teilnahme an diesem Ringversuch trug zu einer internen und externen Qualitätssicherung bei. Alle bei GKSS erzielten Messergebnisse liegen im von NIST/NOAA angegebenen Konsensbereich.

2. Bericht über die erzielten Ergebnisse

2.1. Material und Methoden

Bei der Probe mit bekannten Elementgehalten handelt es sich um eine Leberprobe eines Zwergpottwals (*Kogia breviceps*). Die in diesem Ringversuch zu untersuchende Probe war eine Leberprobe eines Weißseitendelphins (*Lagenorhynchus acutus*).

Es wurden drei Teil-Proben des Kontrollmaterials mit bekannten und bereits zertifizierten Elementkonzentrationen, sowie fünf Teil-Proben der unbekanntes Leberprobe untersucht.

Die Leberproben wurden mit einer Nasseinwaage von 300 - 800 mg und einer Mischung von Salpetersäure und Wasserstoffperoxid in einem Mikrowellensystem unter Druck aufgeschlossen. Anschließend wurden diese mit Reinstwasser verdünnt (MilliQ Ellix mit Milli-Q Element).

Die Messung der Elemente Ag, As, Cd, Co, Cs, Cu, Fe, Mn, Mo, Rb, Se, Sn, V, Zn erfolgte mit einem induktiv gekoppeltem Plasma Massenspektrometer (Agilent 7500c ICP-MS, Agilent Technologies, Tokyo, Japan). Zusätzlich wurden die Elemente Cu, Fe, Mn, Rb, Se und Zn auch mit einem Total-reflektierenden Röntgenfluoreszenz Spektrometer (Atomika TXRF 8030C, FEI Company, Oberschleissheim) gemessen.

Eine Messung von Hg wurde nicht durchgeführt, da aufgrund der Flüchtigkeit von Hg die durchgeführte Aufschlussmethode eine korrekte Analytik nicht zulässt.

2.2. Ergebnisse

Die in der bekannten Leberprobe analysierten Elemente liegen alle im von NIST/NOAA angegebenen Konsensbereich (Tab. 1). Dies trifft ebenfalls auf die Elementkonzentrationen der unbekanntes Leberprobe zu (Tab. 2 und 3).

Ein Abschlussbericht mit Darstellung aller Ergebnisse liegt als Draft Report vor (siehe Literaturzitat). Die GKSS hat die Nummer 3. Zur Verdeutlichung sind die Graphiken des Draft Reports mit Kennzeichnung unserer Messergebnisse im Anhang nocheinmal gesondert dargestellt.

Die erzielten Ergebnisse belegen, das im Labor der Abteilung Marine Bioanalytische Chemie der GKSS, Elementgehalte in biologischen Materialien mit analytischer Präzision bestimmt werden können. Die entwickelte Aufschlussmethode sowie die spektrometrischen Messungen eignen sich zur simultanen Multielementbestimmung im Spurenbereich.

Tabelle 1:

Elementkonzentrationen (mg/kg) des Kontrollmaterials QC03LH3 (Leberprobe Zwergpottwal), zertifizierte Werte sowie bei GKSS ermittelte Werte

Zertifiziertes Lebergewebe QC03LH3 (Pygmy Sperm, Whale Liver)

Element	Zertifiz.		Bereich		TXRF					ICP-MS					
	Wert	± std	Min	Max	1	2	3	mean	std	1	2	3	mean	std	± U
Ag	0,088	0,007	0,081	0,095						0,089	0,087	0,091	0,089	0,001	0,005
As	0,398	0,037	0,361	0,435						0,347	0,405	0,404	0,386	0,027	0,053
Cd	5,94	0,38	5,56	6,32						6,26	5,85	6,49	6,20	0,26	0,52
Co	0,071	0,003	0,068	0,074						0,067	0,071	0,076	0,072	0,004	0,007
Cs	0,0079	0,0003	0,0076	0,0082						0,0070	0,0080	0,0082	0,0077	0,0005	0,0008
Cu	2,74	0,19	2,55	2,93	2,76	2,81	2,79	2,78	0,02	2,61	2,75	2,89	2,75	0,12	0,21
Fe	694	45	649	739	687	674	675	679	6	693	709	623	675	37	72
Mn	1,43	0,1	1,33	1,53	1,43	1,36	1,32	1,37	0,04	1,41	1,52	1,27	1,40	0,10	0,16
Mo	0,211	0,015	0,196	0,226						0,213	0,206	0,207	0,209	0,003	0,012
Rb	1,61	0,07	1,54	1,68	1,67	1,66	1,61	1,65	0,03	1,55	1,62	1,71	1,63	0,07	0,14
Se	7,87	1,18	6,69	9,05	7,68	7,88	7,74	7,77	0,08	8,16	9,90	9,28	9,11	0,72	0,98
Sn	0,094	0,024	0,070	0,118						0,100	0,093	0,087	0,093	0,005	0,008
V	0,037	0,024	0,013	0,061						0,036	0,041	0,033	0,037	0,003	0,004
Zn	21,1	1,7	19,5	22,8	21,3	21,4	21,2	21,3	0,1	22,3	20,9	20,2	21,1	0,9	2,0

Tabelle 2:

Elementkonzentrationen (mg/kg) des unbekanntes Materials QC04LH4 (Leberprobe Weissseiten-Delphin), zertifizierte Werte sowie bei GKSS mit ICP-MS ermittelte Werte (**Unbekannte Leberprobe QC04LH4 (White-sided Dolphin Liver)**)

Element	Messungen					Ergebnisse NIST/NOAA							
	ICP-MS					ICP-MS			Mittelw	oberer	unterer	Konsensbereich	
	1	2	3	4	5	Mittelw	std	± U		95% C.L.	95% C.L.		
Ag	0,541	0,558	0,54	0,563	0,53	0,546	0,012	0,031	0,468	0,445	0,491	0,368	0,562
As	0,268	0,302	0,265	0,271	0,32	0,285	0,022	0,036	0,275	0,256	0,295	0,163	0,33
Cd	0,25	0,252	0,25	0,25	0,248	0,25	0,001	0,014	0,221	0,213	0,229	0,194	0,286
Co	0,0098	0,0111	0,0098	0,0108	0,0117	0,0106	0,0008	0,0012	0,011	0,01	0,012	0,006	0,028
Cs	0,0339	0,0339	0,0342	0,0342	0,0348	0,0342	0,0003	0,0024	0,029	0,028	0,03	0,026	0,034
Cu	4,68	5,3	4,86	5,42	5,93	5,24	0,44	0,57	5,2	5,06	5,34	4,46	5,84
Fe	314	377	292	336	376	339	34	40	356,6	348,2	364,9	312,2	402,1
Mn	2,82	3,39	2,62	3,06	3,32	3,04	0,29	0,35	3,13	3,05	3,2	2,77	3,52
Mo	0,473	0,463	0,425	0,469	0,424	0,451	0,022	0,026	0,388	0,378	0,399	0,356	0,451
Rb	1,35	1,37	1,2	1,12	1,25	1,26	0,09	0,13	1,19	1,16	1,22	1,1	1,23
Se	3,65	4,25	3,41	4,11	4	3,89	0,31	0,5	3,37	3,11	3,64	2,58	4,18
Sn	0,0736	0,0769	0,0735	0,0745	0,0712	0,0739	0,0019	0,0054	0,059	0,054	0,065	0,034	0,074
V	0,0406	0,04	0,0393	0,0423	0,0429	0,041	0,0013	0,0045	0,047	0,043	0,051	0,036	0,065
Zn	29,8	34,5	28,8	32,1	35	32	2,5	3,1	31,2	30,6	31,8	28,6	34,3

ICP-MS - Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie (Agilent 7500c ICP-MS)

Tabelle 3:

Elementkonzentrationen (mg/kg) des unbekanntes Materials QC04LH4 (Leberprobe Weißseiten-Delphin), zertifizierte Werte sowie bei GKSS mit TXRF ermittelte Werte (**Unbekannte Leberprobe QC04LH4 (White-sided Dolphin Liver)**)

Element	Messungen					Ergebnisse NIST/NOAA						
	TXRF					TXRF		Mittelw	oberer	unterer	Konsensbereich	
	1	2	3	4	5	Mittelw	std		95% C.L.	95% C.L.		
Ag								0,468	0,445	0,491	0,368	0,562
As								0,275	0,256	0,295	0,163	0,33
Cd								0,221	0,213	0,229	0,194	0,286
Co								0,011	0,01	0,012	0,006	0,028
Cs								0,029	0,028	0,03	0,026	0,034
Cu	5,35	5,42	5,16	5,41	5,1	5,29	0,13	5,2	5,06	5,34	4,46	5,84
Fe	341	338	336	347	337	340	4	356,6	348,2	364,9	312,2	402,1
Mn	2,9	2,86	2,92	2,8	2,8	2,86	0,05	3,13	3,05	3,2	2,77	3,52
Mo								0,388	0,378	0,399	0,356	0,451
Rb	1,19	1,24	1,18	1,21	1,23	1,21	0,02	1,19	1,16	1,22	1,1	1,23
Se	3,27	3,08	3,32	3,32	3,19	3,24	0,09	3,37	3,11	3,64	2,58	4,18
Sn								0,059	0,054	0,065	0,034	0,074
V								0,047	0,043	0,051	0,036	0,065
Zn	31,7	29,2	30,8	30,3	30,9	30,6	0,8	31,2	30,6	31,8	28,6	34,3

TXRF - Total-reflektierende Röntgenfluoreszenz Spektrometrie (Atomika TXRF 8030C)

3. Erläuterungen über die geplante Umsetzung der Ergebnisse zur Verbesserung des Schutzes der betroffenen Art

Anthropogene Einflüsse auf das Ökosystem, wie der Eintrag von Schadstoffen z.B. Metallen, werden über die Anreicherung in der Nahrungskette besonders in Top-Predatoren (z.B. Robben und Walen) akkumuliert. Die Elementbestimmung in Geweben mariner Säuger ist daher eine wichtige Untersuchung zur Beurteilung der Belastung des Ökosystems mit Metallen. In der Abteilung Marine Bioanalytischen Chemie liegt ein Forschungsschwerpunkt in der Untersuchung des Gesundheitszustandes mariner Säugetiere der Nordsee: des Seehundes (*Phoca vitulina*), der Kegelrobbe (*Halichoerus grypus*) und des Schweinswales (*Phocoena phocoena*). Im speziellen umfassen die Arbeiten auch die Auswirkung von Metallen auf verschiedene Parameter der zellulären und humoralen Immunität (Kakuschke et al., 2005, 2006). Die Multielementbestimmung ermöglicht im Rahmen dieser Studien eine grundlegende Aussage zur Körperbelastung mit toxischen Metallen, sowie zur Über- und Unterversorgung mit essentiellen Elementen (Griesel et al., 2006). International vergleichbare Meßmethoden ermöglichen einen Vergleich mit anderen mehr oder weniger belasteten Gebieten sowie einen Vergleich mit anderen Meeressäugern. Der Zwergpottwal, der immer wieder in der südlichen Nordsee anzutreffen ist, wie auch der häufiger in der Nordsee vorkommende Weißseitendelphin, die beide Untersuchungsobjekt in diesem Ringversuch waren, liefern einerseits Informationen über die Belastung dieser Spezies, aber andererseits auch wertvolle Vergleichsdaten zu weiteren geschützten Arten wie den heimischen Schweinswal sowie zu Seehunden. Letztere werden als Indikatoren im Trilateralen Monitoringabkommen der Wattenmeeranrainerstaaten Niederlande, Deutschland und Dänemark herangezogen (TMAP). Im daraus entstandenen Seehundmanagementplan wurde u.a. die Untersuchung der Auswirkungen von Schadstoffen, einschließlich Schwermetallen, gefordert, was eine internationale Vergleichbarkeit der Analytik voraussetzt.

Literatur :

DRAFT REPORT

Steven J. Christopher, Rebecca S. Pugh, Michael B. Ellisor, Elizabeth A. Mackey, Rabia O. Spatz, Barbara J. Porter, Kathie J. Bealer, John R. Kucklick, Paul R. Becker, Teri K. Rowles (2005)

National Marine Analytical Quality Assurance Program: Results and Description of the NIST/NOAA 2005 Interlaboratory Comparison Exercise for Trace Elements in Marine Mammals

Kakuschke, A.; Valentine-Thon, E.; Griesel, S.; Fonfara, S.; Siebert, U.; Prange, A. (2005)

The immunological impact of metals in Harbor Seals (Phoca vitulina) of the North Sea. Environmental Science & Technology. 2005. 39(19):7568-7575.

Kakuschke, A.; Valentine-Thon, E.; Fonfara, S.; Griesel, S.; Siebert, U.; Prange, A. (2006)

Metal sensitivity of marine mammals: a case study of a gray seal. Marine Mammal Science. 2006. 22(4):985-997.

Griesel, S.; Mundry, R.; Kakuschke, A.; Fonfara, S.; Siebert, U., Prange, A. (2006)

Mineral elements and essential trace elements in blood of seals of the North Sea measured by Total-reflection X-ray fluorescence analysis. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2006. 61(10-11): 1158-1165.

Anhang:
Unbekanntes Material: QC04LH4, Weißseitendelphin, Leber
Elementgehalte im Labor der GKSS gemessen (Dreieck) im Vergleich zum Mittelwert und
Werten der anderen Ringversuchteilnehmenden













