

Untersuchung der Isotopenvariation in Silbermöwen- eiern, Miesmuscheln und Aalmutter aus der Nordsee und Ostsee

Bestimmung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Zeitraum
von 1988 bis 2008



Untersuchungen im Auftrag des Umweltbundesamt

Mai 2010

Auftragnehmer:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Postanschrift: 12200 Berlin

Telefon: 030 8104-0

Telefax: 030 8112029

E-Mail: info@bam.de

Internet: www.bam.de

Bearbeitung: W. Pritzkow, J. Vogl, M. Rosner

Aufgabenstellung

Die in der Umweltprobenbank (UPB) archivierten biologischen Proben dienen dazu, den zeitlichen Trend der Belastung mit persistenten Chemikalien – insbesondere im retrospektiven Monitoring – zu beschreiben.

Im marinen Bereich werden zu diesem Zweck in der UPB hauptsächlich Móweneier genutzt, die als Endglieder des marinen trophischen Nahrungsnetzes fungieren sowie als relativ fettreiche Matrix besonders gut lipophile Substanzen akkumulieren.

Mittlerweile liegen Zeitreihen zu acht der in der Stockholm-Konvention geregelten POPs (persistent organic pollutants), zu verschiedenen Schwermetallen/Elementen und zu bromierten Flammschutzmitteln sowie zu perfluorierten Substanzen vor, die sich über einen Beobachtungszeitraum von mehr als 20 Jahren erstrecken.

Zur Interpretation dieser Trends werden Daten und Informationen bezüglich veränderter Gebrauchs- bzw. Emissionsmuster aber auch regulatorische oder freiwillige Anwendungsbeschränkungen einbezogen, wodurch sich in der Regel die beobachteten Konzentrationsänderungen plausibel deuten lassen.

Allerdings blieb bisher unberücksichtigt, inwieweit auch ein über die Zeit verändertes Ernährungsverhalten der Mówen die Konzentration von Schadstoffen in ihren Eiern beeinflussen könnte.

Aus der Literatur ist bekannt, dass in Vogeleiern insbesondere die Stoffe angereichert werden, die mit der Nahrung in den Wochen vor der Eiablage aufgenommen wurden. Silbermówen als „Allesfresser“ nutzen hierbei jedes Angebot, das sich ihnen bietet – von Muscheln über kleine Fische bis zur Nahrungssuche auf Mülldeponien.

Die in der Umweltprobenbank des Bundes gelagerten Proben aus marinen Küstenregionen – Miesmuscheln, Aalmutter und Móweneier – repräsentieren somit ein trophisches Nahrungsnetz und können als Beweismaterial dienen, ob und wenn ja in welchem Ausmaß in den letzten 20 Jahren Veränderungen im Trophie-Niveau dieser Organismen stattgefunden haben. Schwerpunkt der Fragestellung ist hierbei, ob das Mówenei die „richtige“ Position in diesem Nahrungsnetz einnimmt (das Muttertier sich also von marinen Organismen ernährt) und inwieweit es sich im Verlauf der Zeit von dieser „richtigen“ Position entfernt bzw. sich ihr angenähert hat (z.B. durch das Verbot offener Mülldeponien).

Die Methode der Wahl zur Beantwortung dieser Fragestellungen ist die analytische Bestimmung von stabilen Isotopen in den archivierten Proben.

Zahlreiche Untersuchungen belegen, dass mittels Bestimmung der Anteile stabiler Isotope in biotischen Proben Aussagen sowohl über die Position von Organismen im Nahrungsnetz als auch über zeitliche Veränderungen möglich sind, wenn sich z.B. das Nahrungsangebot verändert. Zudem wird der Nachweis stabiler Isotope genutzt, um den Energie-Fluss entlang der Nahrungsketten zu beschreiben und um Wechselwirkungen im Nahrungsnetz zu erklären

Dieses wird dadurch ermöglicht, dass während trophischer Interaktionen das schwerere ^{15}N -Isotop im Verhältnis zum leichteren ^{14}N -Isotop angereichert wird, was

in einem Anstieg des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes von 3-4 ‰ von einem trophischen Niveau zum nächsten resultiert. Dies trifft auch für Vogeleier zu; in der Literatur ist beschrieben, dass der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im Ei um ca. 3 ‰ über dem der Nahrung des brütenden Weibchens liegt.

Im Gegensatz zu $\delta^{15}\text{N}$ korreliert der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert weniger mit der Anreicherung im trophischen Nahrungsnetz sondern gibt vielmehr Auskunft darüber, aus welcher Quelle der Kohlenstoff in die Nahrungskette eingetragen wurde. Die Ursache dieses Befundes liegt darin, dass die stabilen ^{13}C - und ^{12}C -Isotope bei biogeochemischen Reaktionen zu unterschiedlichen Anteilen genutzt werden, was zu charakteristischen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der wichtigsten Kohlenstoffquellen führt.

Weitere Verhältnisse natürlich vorkommender stabiler Isotope, die zur Aufklärung hinsichtlich des Nahrungsspektrums von Vogeleiern beitragen können sind z.B. $\delta^{34}\text{S}$ und $\delta^{18}\text{O}$ – hiermit sind im Wesentlichen Aussagen zur Meeresnähe der Nahrung möglich. Die Bestimmung von $\delta^{34}\text{S}$ ist allerdings nicht trivial. Probleme sind hierbei in der Regel die niedrigen Schwefelgehalte in den Proben, Memory-Effekte und meist nur sehr kleine Unterschiede in den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten. Aus diesen Gründen gibt es auch nur sehr wenige Gruppen die sich damit beschäftigen. In diesem Fall ist die Bestimmung von $\delta^{34}\text{S}$ vielversprechend und es soll daher die Methodik dahingehend optimiert werden, dass eine zuverlässige und richtige Analytik möglich ist.

Zusammenfassung

Es wurden die in der UPB eingelagerten Proben von Silbermöweneiern, Miesmuscheln und Aalmutter bezüglich ihrer $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und $\delta^{15}\text{N}$ -Werte analysiert. Alle untersuchten Proben von 1988 bis 2008 zeigen einen Trend zu kleineren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte verkleinern sich im Mittel um 2 – 3 ‰. Die Trendkurven für die Miesmuschel(MM)- und Aalmutter(AM)proben verlaufen parallel mit einer Differenz von 2.8 ‰ und ebenso die Trendkurven für die Silbermöweneier aus Mellum und Trischen, wobei die Differenz bei 1.4 ‰ liegt.

Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zeigen ebenfalls einen Trend zu kleineren Werten für alle Proben mit Ausnahme der Silbermöweneier von Heuwiese die im Zeitraum von 2001 bis 2008 leicht steigen. Die Trendkurven der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte liefern ein ähnliches Ergebnis wie die der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Die Trendkurven der AM- und MM-Proben verlaufen parallel mit einer Differenz von 4.1 ‰. Die parallel laufenden Trendkurven der SMT- und SMM-Proben haben eine Differenz von 2.0 ‰.

Marine Nahrung führt zu größeren $\delta^{15}\text{N}$ -Werten als terrestrische Nahrung. Das gleiche gilt für die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, die durch marine Nahrung vergrößert werden. Fallende $\delta^{15}\text{N}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Silbermöweneier würden die Hypothese stützen, dass der Anteil an terrestrischer Nahrung in den betrachteten Zeitraum von 1988 bis 2008 zugenommen hat. Unter der Voraussetzung, dass sich die $\delta^{15}\text{N}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der marinen Nahrung in dieser Zeit nicht geändert haben. Aber genau das kann nicht bestätigt werden, weil die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Miesmuschel und der Aalmutter den gleichen Trend zeigen, wie die Silbermöweneier. Die Ergebnisse der

Miesmuschel und der Aalmutter zeigen, dass die Änderung der $\delta^{15}\text{N}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte nicht auf einen größeren Anteil an terrestrischer Nahrung bei den Silbermöweneiern zurückgeführt werden kann. Diese Ergebnisse unterstützen damit auch nicht die Hypothese, dass die Silbermöwen sich von Müll ernähren.

An fünf verschiedenen Proben wurden Strontium-Isotopenverhältnisse bestimmt, um abzuschätzen, ob weitere Messungen zusätzliche Informationen liefern.

Die Sr-Daten, die nur an wenigen Proben exemplarisch bestimmt wurden, unterstützen diese Ergebnisse. Die Sr-Isotopenverhältnisse $R(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$ der untersuchten Proben weisen keine Abweichung vom Isotopenverhältnis des Meerwassers auf, das bei $R(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}) = 0.70918$ liegt. Dies deutet auf Futterquellen marinen Ursprungs hin. Da die Werte sowohl in den Silbermöweneiern und der Aalmutter gefunden wurde, kann von fast ausschließlichen marinen Futterquellen ausgegangen werden. Eine geringe Abweichung würde bereits auf andere Futterquellen hinweisen.

EA-IRMS Messungen an UPB-Proben

Untersuchte Proben

Es wurden Silbermöweneier-, Miesmuschel- und Aalmutter-Proben aus der Umweltprobenbank des Bundes bezüglich der C-, N- und S-Isotopie analysiert. Zusätzlich wurden 5 Proben bezüglich ihrer Sr-Isotopie untersucht.

Probennahmegebiete

Silbermöweneier:

Wattenmeer, Jadebusen, Mellum
Wattenmeer, Meldorfer Bucht, Trischen
Vorpommersche Boddenlandschaft, Kubitzer Bodden, Heuwiese

Miesmuschel:

Wattenmeer, Jadebusen, Eckwarderhörne

Aalmutter:

Wattenmeer, Jadebusen, Transekt Varel-Mellum

Die Probennahmegebiete sind in den Abb. 4 und 5 dargestellt.

Silbermöwen, Ernährung

Die Silbermöwen ernähren sich hauptsächlich von Fischen. Außerdem ernähren sie sich von Muscheln, Krebstieren, Vögeln, Eier, Kleinsäugetern und Abfällen.

Miesmuschel, Ernährung

Die Miesmuschel ist ein Filtrierer und ernährt sich durch winzige Nahrungspartikel die an der Schleimschicht der Kiemen hängen bleiben. Miesmuscheln dienen See- stern, Walrössern, Fischen und Möwen als Nahrung.

Aalmutter, Ernährung

Die Nahrung der Aalmutter besteht aus den Sedimentbewohnern wie Würmern, Schnecken, Flohkrebse und kleinen Fischen, die oft mit viel Pflanzenmaterial aufgenommen werden. Stellt ein wichtiges Glied im trophischen Netzwerk dar und dient als Nahrung für Fische, Seevögel und Robben.

Probenbearbeitung

Alle an uns übergebenen Proben lagen in lyophilisierter Form vor. Einzelheiten zur Probennahme und Probenbearbeitung können den Standardarbeitsanweisungen (1, 2, 3, 4) entnommen werden.

Es wurde das gesamte Probenmaterial jeder Probe (2 bis 4 g) für die Entfettung eingesetzt. Die Proben wurden in einem Soxhlet-Extraktor (70 mL Extraktor, Extraktionshülse 28x120 mm) mit Petrolether 4 h extrahiert. Nach der Extraktion wurde die Petroletherphase, d.h. die Phase mit den Lipiden, verworfen und die im Rückstand enthaltenen Petroletherreste unter dem Abzug verdunstet (5). Diese Arbeiten wurden im Unterauftrag von der Isolab GmbH, Schweitenkirchen durchgeführt.

Bestimmung der Isotopenvariation (δ -Werte)

Die Isotopenvariationen in den Proben wurden mit einem Stablen Isotopen Massenspektrometer (IRMS: IsoPrime, GV Instruments) bestimmt, welches mit einem Elementaranalysator (EA: Vario EL III, Elementar Analysensysteme GmbH) gekoppelt ist. Das gesamte System wird als EA_IRMS abgekürzt.

Unter der Stabilisotopenanalyse wird die Bestimmung der Isotopenhäufigkeiten der Elemente H, C, N, O und S in verschiedensten Materialien verstanden. Dabei wird ein entsprechendes Isotopenverhältnis der Probe $R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Probe}}$ mit dem Isotopenverhältnis einer international festgelegten Referenzsubstanz $R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Standard}}$ verglichen. Dieser Unterschied im Isotopenverhältnis, ausgedrückt als δ -Wert in ‰, wird für die weitere Interpretation verwendet. Der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Kohlenstoff wird nach der folgenden Formel berechnet.

$$\delta^{13}\text{C} = ((R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Probe}} / R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Standard}}) - 1) \cdot 10^3$$

Analog werden die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte mit $R(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})$ und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte mit $R(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})$ berechnet.

Der EA arbeitet nach dem Prinzip der katalytischen Rohrverbrennung unter Sauerstoffzufuhr und hohen Temperaturen. Die Verbrennungsgase werden von störenden Fremdgasen gereinigt. Die jeweils gewünschten Messkomponenten (N_2 , CO_2 , SO_2 , H_2) werden mit Hilfe von spezifischen Adsorptionssäulen voneinander getrennt und nacheinander mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) bestimmt. N_2 wird sofort gemessen, ohne Adsorption auf einer Trennsäule. Die Komponenten CO_2 , H_2 und SO_2 werden in dieser Reihenfolge durch Erwärmung der Adsorptionssäulen herunter gespült. Als Spül- und Trägergas dient Helium (He).

Die Messkomponenten gelangen nacheinander in das IRMS, wo die Ionen einer Messkomponente mit einem Multikollektor-System (drei Faraday-Cups) gemessen

werden. Das bedeutet, dass alle Isotope einer Messkomponente gleichzeitig gemessen werden. Zwischen den einzelnen Messkomponenten wird immer das entsprechende Referenzgas gemessen. Die Isotopie der Referenzgase wurde zuvor mit einer internationalen Referenzsubstanz bestimmt.

Als Kontrollprobe zur Überprüfung des Verbrennungsprozesses im EA wurde Casein verwendet. Gleichzeitig wurde es als Qualitätskontrollprobe für die δ -Wert des IRMS verwendet.

Verwendete international Referenzsubstanz als Bezug für die δ -Werte:

USGS40 (L-glutamic acid):	$\delta^{13}\text{C}$: -26.39 ‰ _{VPDB} ;	SD: 0.04 ‰ _{VPDB}
	$\delta^{15}\text{N}$: -4.50 ‰ _{air N₂} ;	SD: 0.10 ‰ _{air N₂}
IAEA-S-1 (silver sulfide):	$\delta^{34}\text{S}$: -0.30 ‰ _{CVDT}	SD: - (Wert per Definition)

Bemerkungen:

- $\delta^{13}\text{C}$: $\delta^{13}\text{C}$ versus VPDB; Basis ist VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite)-Skala, Maßeinheit: ‰_{VPDB} ;
- $\delta^{15}\text{N}$: $\delta^{15}\text{N}$ versus Air N₂; Basis ist Atmosphärenluftstickstoff-Skala, Maßeinheit: ‰_{air N₂}
- $\delta^{34}\text{S}$: $\delta^{34}\text{S}$ versus CVDT; Basis ist CVDT (Vienna Canon Diablo Meteorite)-Skala, Maßeinheit: ‰_{CVDT}

Beobachtete Isotopenvariationen in den Proben

Die Silbermöweneier-Proben von Trischen und Mellum stammten aus den Jahren 1988 bis 2008 und die von Heuwiese von 1993 bis 2008. Die Miesmuschel-Proben aus dem Jadebusen und die Aalmutter-Proben von Varel-Mellum waren aus den Jahren 1994 bis 2008.

Zur Überprüfung des Einflusses der Entfettung auf die δ -Werte wurden jeweils zwei nicht entfettete und zwei entfettete Proben gemessen. Durch die Entfettung werden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Silbermöweneier-Proben um ca. 2 ‰ kleiner. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Aalmutter-Proben werden um ca. 0.6 ‰ kleiner und die der Miesmuschel-Proben um ca. 0.3 ‰. Auf die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte hat die Entfettung der Proben keinen Einfluss. Die Abweichungen lagen im Bereich der Messunsicherheit. In der Tabelle 1 sind die gemessenen Werte dargestellt.

Durch die Entfettung der Proben wird der Kohlenstoffanteil in den Proben verringert: Silbermöweneier von 48.4(3)% auf 45.7(2)%, Aalmutter von 48.4(3)% auf 45.7(2)% und Miesmuschel von 35.7(3.7)% auf 34.4(1.7)%. Dadurch vergrößert sich der Stickstoffanteil: Silbermöweneier von 8.1 (1)% auf 11.6(1)%, Aalmutter von 13.8(1)%

auf 14.4(2)% und Miesmuschel von 8.1(7)% auf 8.3(4)%. In Klammern sind sie Standardabweichungen des Einzelwerts angegeben. Die Miesmuschel zeigt eine deutlich größere Streuung bezüglich des Kohlenstoff- und Stickstoffanteils der einzelnen homogenisierten Jahresproben. Der Kohlenstoff- und Stickstoffanteil in den Silbermöweneiern von Trischen, Mellum und Heuwiese sind nicht signifikant unterschiedlich. Der Schwefelanteil ist bei den Silbermöweneiern mit <0.5% am kleinsten und beträgt bei der Aalmutter ca. 1.0% und bei der Miesmuschel 1.5%.

Tab. 1: Vergleich zwischen nicht entfetteten und entfetteten Proben

In der Abb. 1 und 2 sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in Abhängigkeit vom Jahr der Probennahme dargestellt. Alle untersuchten Proben von 1988 bis 2008 zeigen einen Trend zu kleineren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten und $\delta^{15}\text{N}$ -Werten. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der SMT-Proben (Silbermöweneier, Trischen) verkleinern sich von -16 ‰ auf -19 ‰, die der SMM-Proben (Silbermöweneier, Mellum) verkleinern sich von -18 ‰ auf -20 ‰ und die der SMH-Proben (Silbermöweneier, Heuwiese) verkleinern sich von -20 ‰ auf -22 ‰, wobei die SMH-Probe von 2002 und eine Probe von 2008 von dem Trend abweichen. Die Verkleinerung des $\delta^{13}\text{C}$ -Werts bedeutet eine Anreicherung von ^{12}C Atomen bzw. eine Abreicherung von ^{13}C Atomen in den Proben.

Die Streuung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von den SMT- und SMM-Proben um die Trendlinie ist größer als die Streuung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von den SMT-Proben verkleinern sich von 19 ‰ auf 16 ‰ und die der SMM-Proben von 17 ‰ auf 15 ‰. Der Trendverlauf der SMH-Proben ist von 1993 bis 2001 fallend von 14 ‰ auf 13 ‰ und steigt dann bis 2008 wieder an auf 15 ‰.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der AM-Proben (Aalmutter, Varel-Mellum) zeigen die kleinste Streuung um die Trendkurve, wobei die Werte von -14 ‰ im Jahr 1994 auf -16 ‰ im Jahr 2008 fallen. Bei den MM-Proben (Miesmuschel, Jadebusen) verkleinert sich der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von -17 ‰ auf -19 ‰. Die Trendkurven der SMT-Proben und der MM-Proben laufen von 2000 bis 2008 parallel.

Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der AM-Proben steigen von 18 ‰ im Jahr 1994 bis 19 ‰ im Jahr 2000 an und fallen dann auf 17 ‰ im Jahr 2008. Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der MM-Proben zeigen einen ähnlichen konvexen Trendverlauf mit kleineren $\delta^{15}\text{N}$ -Werten, wie die AM-Proben. Die Werte fallen von 14 ‰ auf 13 ‰ und steigen dann wieder auf 15 ‰. In den Tabellen 2 bis 5 sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, $\delta^{15}\text{N}$ -Werte, C/N-Verhältnisse und die Einwaagen der Proben zusammengestellt.

Tab. 2 bis 5: $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{15}\text{N}$ von SMT, SMM, SMH, MM, AM

Die Messunsicherheit für die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegt bei $U(\delta^{13}\text{C}) = 0.05$ ‰ und die für die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte liegen bei $U(\delta^{15}\text{N}) = 0.15$ ‰ ($U = k \cdot u_c$, mit $k = 1$).

Die Trendverläufe der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und $\delta^{15}\text{N}$ -Werte, die in den Abb. 1 und 2 gezeigt werden, wurden als Polynom 1.Grades an die Messwerte gefittet. Die beiden

Trendkurven der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von den AM- und MM-Proben verlaufen parallel mit einer Differenz von 2.8 ‰ in den Jahren 1994 bis 2008. Das gleiche gilt für die Trendkurven der SMT- und SMM-Proben, wo die Differenz bei 1.4 ‰ in den Jahren 1986 bis 2008 liegt.

Für die Trendkurven der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte kommt man zu ähnlichen Ergebnissen. Auch hier verlaufen die Trendkurven der AM- und MM-Proben parallel mit einer Differenz von 4.1 ‰. Die parallel laufenden Trendkurven der SMT- und SMM-Proben haben eine Differenz von 2.0 ‰.

Abb. 1: $\delta^{13}\text{C} = f(\text{Jahr})$ für SMT, SMM, SMH, MM, AM

Abb. 2: $\delta^{15}\text{N} = f(\text{Jahr})$ für SMT, SMM, SMH, MM, AM

In der Abb. 3 sind die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in Abhängigkeit von den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten dargestellt. Man erkennt den deutlichen Trend zu kleineren $\delta^{15}\text{N}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten. Wobei die Werte von Trischen über Mellum nach Heuwiese kleiner werden. Die Werte von Trischen aus den Jahren 1988 bis 1994 und die aus den Jahren 1995 bis 2008 bilden zwei unterschiedliche Gruppen. Die $\delta^{15}\text{N}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Aalmutter sind größer als die Werte der Miesmuschel und bilden zwei unterschiedliche Gruppen, die sich auch von den Werten der Silbermöweneier unterscheiden.

Abb. 3: $\delta^{13}\text{C} = f(\delta^{15}\text{N})$ für SMT, SMM, SMH, MM, AM

Die durch die Nahrung (Proteine, Kohlenhydrate, Fette) aufgenommene Isotopenzusammensetzung wird durch den Konsumenten verändert.

Die marinen Nahrungsnetze bestehen meist aus mehr Stufen (Trophiestufen), als die terrestrischen Nahrungsnetze. Dadurch werden höhere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und $\delta^{15}\text{N}$ -Werte beobachtet, als im terrestrischen Ökosystem. Die Veränderung der Isotopenzusammensetzung, die sich in den δ -Werten widerspiegelt, kann durch Nahrungsnetze und Trophiestufen interpretiert werden.

Um genaue Aussagen über die Nahrungsgrundlage der Konsumenten zu bekommen, muss der Fraktionierungsfaktor des Konsumenten bekannt sein. Dieser Fraktionierungsfaktor des Konsumenten ist für verschiedene Bestandteile (z.B. Kollagen, Fleisch, Fett) unterschiedlich. Im Allgemeinen erfolgt eine Vergrößerung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von der Vegetation über die Herbivoren (Pflanzenfresser, Primärkonsumenten) zu den Karnivoren (Fleischfresser, Sekundärkonsument).

Je nach Berücksichtigung der verschiedenen Randbedingungen des Nahrungsnetzes und die Rückkopplung verschiedener Trophiestufen, wird eine Isotopenanalyse sehr komplex.

Der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von marinen C_3 -Pflanzen liegt im Durchschnitt bei -19‰ . Dieser Wert variiert je nach Kohlenstoffquelle und Pflanzentyp im marinen Biotop. Er ist positiver im Vergleich zum Durchschnittswert der terrestrischen C_3 -Pflanzen, der bei -26.5‰ liegt.

Da Kohlenhydrate und Fette keinen Stickstoff aufweisen, stehen die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Konsumentengewebe in direkter Beziehung zum Nahrungsprotein zuzüglich des Fraktionierungseffekts der Trophiestufe. Diese Anreicherung von ^{15}N kann auf die Fraktionierung während der Transaminierung und Desaminierung der nicht essentiellen Aminosäuren zurückgeführt werden.

Pflanzen in marinen Biotop weisen wesentlich höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte auf als terrestrische Pflanzen.

Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte können ein Indikator für die trophische Position der Silbermöwen während der Eientwicklung sein. Aus den Abb. 1 und 2 ist zu erkennen, dass die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Silbermöweneier von den drei Inseln (Trischen, Mellum, Heuwiese) signifikant unterschiedlich sind in dem betrachteten Zeitraum von 1988 bis 2008.

Ein unterschiedlicher Anteil von Fisch in der Nahrung der Silbermöwen kann zu diesen $\delta^{15}\text{N}$ -Werte führen. Marine Nahrung führt zu größeren $\delta^{15}\text{N}$ -Werten als terrestrische Nahrung. Das gleiche gilt für die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, die durch marine Nahrung vergrößert werden (positivere Werte). Die $\delta^{15}\text{N}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Silbermöweneier würden die Hypothese stützen, dass der Anteil an terrestrischer Nahrung bei den Silbermöwen von Trischen und Mellum in den betrachteten Zeitraum von 1988 bis 2008 zugenommen hat. Unter der Voraussetzung, dass sich die $\delta^{15}\text{N}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der marinen Nahrung in dieser Zeit nicht geändert haben. Aber genau das kann nicht bestätigt werden, weil die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Miesmuschel (Eckwarderhörne) und der Aalmutter (Varel-Mellum) den gleichen Trend zeigen, wie die Silbermöweneier. Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Miesmuschel und der Aalmutter zeigen einen konvexen Verlauf, so dass die Werte in den letzten Jahren auch kleiner werden. Einen etwas anderen Trend zeigen die $\delta^{15}\text{N}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Silbermöweneier von Heuwiese. Von diesen Proben werden beide Werte in den letzten Jahren wieder größer.

Die Ergebnisse der Miesmuschel und der Aalmutter zeigen, dass die Änderung der $\delta^{15}\text{N}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte nicht auf einen größeren Anteil an terrestrischer Nahrung bei den Silbermöweneiern zurückgeführt werden kann. Miesmuschel und Aalmutter nehmen nur marine Nahrung auf. Diese Ergebnisse unterstützen damit auch nicht die Hypothese, dass die Silbermöwen sich von Müll ernähren.

Der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte, der als informativer Wert mit bestimmt wurde, liegt bei den Silbermöweneiern aus Trischen und Mellum zwischen 8‰ und 10‰ . Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von Heuwiese waren etwas höher und lagen zwischen 11‰ und 12‰ . Bei der Aalmutter liegen die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen 13‰ und 14‰ und bei der

Miesmuschel zwischen 16 ‰ und 18 ‰. Bei allen Proben könnte ein leichter Trend bezüglich des $\delta^{34}\text{S}$ -Wertes von 1988 bis 2008 interpretiert werden.

An fünf verschiedenen Proben wurden Strontium-Isotopenverhältnisse bestimmt, um abzuschätzen, ob weitere Messungen zusätzliche Informationen liefern.

Die Isotopenvariation des Sr wird als Isotopenverhältnis $R(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$ angegeben. International hat man sich noch nicht durchgerungen auch für Sr δ -Werte zu verwenden, obwohl es einen Isotopenstandard gibt. Das Sr wurde von der Probenmatrix chemisch durch Ionenaustauscher-Chromatographie abgetrennt. Die Bestimmung der Isotopenverhältnisse erfolgte mit dem TIMS (Thermionenmassenspektrometer, Sector54). Die Massenfraktionierung wurde mit dem Isotopenstandard NIST 987 korrigiert.

Für die Silbermöweneier wurden folgende Werte bestimmt:

$$R(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}) = 0.70912(6) - \text{Mellum 1988}$$

$$R(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}) = 0.70915(6) - \text{Mellum 2007}$$

$$R(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}) = 0.70919(6) - \text{Heuwiese 2007}$$

$$R(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}) = 0.70918(6) - \text{Varrel-Mellum 2007}$$

Die Aalmutter Probe lieferte den folgenden Wert:

$$R(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}) = 0.70917(6) - \text{Mellum 1988}$$

Der in Klammern angegebene Wert ist die Gesamtunsicherheit U
($U = k \cdot u_c$, mit $k = 2$)

Diese Isotopenverhältnisse $R(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$ deuten auf Futterquellen marinen Ursprungs hin. Da keine Abweichung vom Isotopenverhältnis des Meerwassers (**6**), das bei $R(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}) = 0.70918$ liegt, in den Silbermöweneiern und der Aalmutter gefunden wurde, kann von fast ausschließlichen marinen Futterquellen ausgegangen werden. Eine geringe Abweichung würde bereits auf andere Futterquellen hinweisen.

Der Einfluss von ökologischen Verunreinigungen und die Veränderung der Struktur des Nahrungsnetzes wurde an Silbermöweneiern untersucht (**7, 8**)

Des weiten wurde versucht, die räumlichen und zeitlichen Unterschiede in der Ernährung von Silbermöwen mit Hilfe der Stabilisotopen Analyse zu interpretieren (**9**). Dazu wurden entfettete Silbermöweneier aus Laurentian Great Lakes, Kanada aus dem Jahre 1974 bis 1995 dafür untersucht. Nach der Korrektur der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte bezüglich der Basisline wurde versucht zu zeigen, dass es Unterschiede in einer Möwen-Kolonie gibt. Das Ergebnis wurde mit unterschiedlichen Fischanteilen in der Nahrung der Möwen begründet.

Der Rückgang des Fischanteils und die Vergrößerung des terrestrischen Anteils der Nahrung der Möwen müsste zu einer Erhöhung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes und einer Verkleinerung des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes führen (**9**). Diese Aussage ist begrenzt richtig. Wenn

sich Möwen teilweise von terrestrischen Pflanzen ernähren, so müsste der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte kleiner werden im Vergleich zu Möwen, deren Nahrung nur marinen Ursprungs ist. Der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte müsste aber auch kleiner werden, wenn der terrestrische Nahrungsanteil durch Pflanzen (C_3 -Pflanzen) steigt. Da die Nahrung der Möwen auch aus Vögeln, Eiern, Kleinsäugetern und Abfällen besteht kann, sind auch andere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte möglich. Eine Vergrößerung ist jedoch sehr unwahrscheinlich. Das könnte nur durch die Aufnahme von C_4 -Pflanzen erfolgen bzw. Nahrung, die durch C_4 -Pflanzen beeinflusst wurden.

Ein anderer, aber durchaus bedeutender Parameter ist das Wasser. Durch das Wasser nimmt die Möwe auch CO_2 auf. Das CO_2 in der Atmosphäre wird durch das Wasser gebunden. Des weiteren können auch Strömungen im Meer von Bedeutung sein.

Bei genauer Betrachtung der Nahrungsketten müsste die gesamte Biomasse berücksichtigt werden. Auch die gelösten organischen Nährstoffe und abgestorbenen Organismen von denen sich die Bakterien ernähren. Das bedeutet, dass es sich um einen Nahrungskreislauf handelt. Der so entstehende Kreislauf mit verzweigten Strukturen und Rückkopplungen geht über die einfache Modellvorstellung eines einfachen Nahrungskreislaufs deutlich hinaus und wird deshalb als Nahrungsnetz bezeichnet. Die verschiedenen Nahrungsnetze greifen ineinander, so dass eine Interpretation der beobachteten Isotopenvariationen unter der Berücksichtigung aller Randbedingungen fast unmöglich ist. Es kann versucht werden einzelne Nahrungsnetze mit dominierenden Nahrungsketten zu erkennen und zu interpretieren.

Die mikroskopisch kleinen Organismen des Planktons sind essentiell und die dominierende Antriebskraft für den Stoffkreislauf im Meer und beeinflussen dadurch auch den Austausch klimatischer Gase wie CO_2 mit der Atmosphäre.

Literatur

1. Martin Paulus, Martina Bartel, Roland Klein, Mechthild Neitzke, Kathrin Nentwich, Markus Quack, Gerhard Wagner
Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung Silbermöwe (*Larus argentatus*)
Umweltprobenbank des Bundes, 2003, Standardarbeitsanweisungen (SOP)
<http://www.umweltprobenbank.de/de/documents/publications>
2. Gerhard Wagner, Martina Bartel, Roland Klein, Mechthild Neitzke, Kathrin Nentwich, Martin Paulus, Markus Quack
Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung Dreikantmuschel (*Dreissena polymorpha*)
Umweltprobenbank des Bundes, 2003, Standardarbeitsanweisungen (SOP)
<http://www.umweltprobenbank.de/de/documents/publications>
3. Heinz Rüdell, Martin Weingärtner
Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung: Transport von Umweltproben unter Cryobedingungen
Umweltprobenbank des Bundes, 2009, Standardarbeitsanweisungen (SOP)
<http://www.umweltprobenbank.de/de/documents/publications>
4. Heinz Rüdell, Sonja Uhlig, Martin Weingärtner
Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung: Zerkleinerung und Homogenisierung von Umweltproben durch Cryomahlung
Umweltprobenbank des Bundes, 2009, Standardarbeitsanweisungen (SOP)
<http://www.umweltprobenbank.de/de/documents/publications>
5. Andreas Rossmann und Klaus Schlicht
Stabilisotopenanalytik zur Herkunftsbestimmung tierischer Produkte
Fleischwirtsch, 2007, 87(8), 104-109
6. Martin Rosner
Geochemical and instrumental fundamentals for accurate and precise strontium isotope data of food samples: Comment on "Determination of the strontium isotope ratio by ICP-MS ginseng as a tracer of regional origin"
Food Chemistry, 2010, 121(3), 918-921
7. Craig E. Hebert, Michael T. Arts and D.V. Chip Weseloh
Ecological Tracers Can Quantify Food Web Structure and Change
Environ. Sci. Technol. 2006, 40(18), 5618-5623
8. Craig E. Hebert, Keith A. Hobson and J. Laird Shutt
Changes in Food Web Structure Affect Rate of PCB Decline in Herring Gull (*Larus argentatus*) Eggs

Environ. Sci. Technol. 2000, 34(9), 1609-1614

9. Craig E. Hebert, J. Laird Shutt, Keith A. Hobson, and DV Chip Weseloh
Spatial and temporal differences in the diet of Great Lakes herring gulls (*Larus
argentatus*): evidence from stable isotope analysis
Can. J. Fish. Aquat. Sci. 1999, 56(2), 323–338

Tabellen und Abbildungsanhang

Tab. 1: Vergleich zwischen nicht entfetteten und entfetteten Proben

Probe	nicht entfettet		entfettet		Differenz (nicht entfet. - entfet.)	
	$\delta^{15}\text{N}$ in ‰ _{airN2}	$\delta^{13}\text{C}$ in ‰ _{VPDB}	$\delta^{15}\text{N}$ in ‰ _{airN2}	$\delta^{13}\text{C}$ in ‰ _{VPDB}	$\delta^{15}\text{N}$ in ‰ _{airN2}	$\delta^{13}\text{C}$ in ‰ _{VPDB}
SMT-7	18.33	-18.44	18.35	-16.49	-0.03	-1.96
SMT-21	16.31	-20.89	15.93	-18.73	0.38	-2.16
SMM-8	14.81	-21.70	14.43	-19.57	0.37	-2.13
SMM-23	14.83	-21.36	14.85	-19.20	-0.02	-2.15
SMH-1	13.98	-22.03	14.15	-20.20	-0.16	-1.83
SMH-12	14.07	-23.32	14.07	-21.57	0.00	-1.76
AM-1	17.62	-14.86	17.52	-14.39	0.10	-0.47
AM-8	16.53	-16.61	16.64	-15.91	-0.12	-0.70
MM-1	14.20	-17.43	14.30	-16.98	-0.10	-0.45
MM-8	12.80	-18.95	12.60	-18.78	0.19	-0.17

Die Standardabweichungen für die $\delta^{15}\text{N}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen bei 0.1 ‰_{airN2} und 0.04 ‰_{VPDB};

Tab. 2: $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der entfetteten Silbermöweneier-Proben von Trischen (Wattenmeer, Meldorfer Bucht, Trischen)

Probe	Jahr	$\delta^{15}\text{N}$ in ‰ _{airN₂}	$\delta^{13}\text{C}$ in ‰ _{VPDB}	C/N	Einwaage in mg
SMT-1	1988	19.14	-17.14	4.25	2.0
SMT-2	1989	18.75	-17.04	4.18	2.0
SMT-3	1990	18.61	-16.24	4.18	2.0
SMT-4	1991	18.08	-16.50	4.12	2.1
SMT-5	1992	18.38	-16.71	4.20	2.3
SMT-6	1993	16.97	-16.70	4.26	2.2
SMT-7	1994	18.35	-16.49	4.14	2.5
SMT-8	1995	16.86	-18.35	4.15	2.2
SMT-9	1996	15.81	-18.40	4.21	2.0
SMT-10	1997	16.20	-17.68	4.23	1.7
SMT-11	1998	16.80	-18.16	4.34	2.2
SMT-12	1999	16.68	-18.13	4.40	2.0
SMT-13	2000	17.06	-18.59	4.28	2.0
SMT-14	2001	16.13	-18.17	4.18	2.1
SMT-15	2002	16.21	-18.65	4.16	1.9
SMT-16	2003	15.25	-19.87	4.21	2.1
SMT-17	2004	16.47	-18.19	4.29	2.1
SMT-18	2005	15.80	-18.64	4.30	2.5
SMT-19	2006	16.83	-18.52	4.18	2.3
SMT-20	2007	16.31	-18.54	4.28	2.3
SMT-21	2008	15.93	-18.73	4.21	2.5
SMT-22	2008	16.20	-18.70	4.26	2.2

Tab. 3: $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der entfetteten Silbermöweneier-Proben von Mellum (Wattenmeer, Jadebusen, Mellum)

Probe	Jahr	$\delta^{15}\text{N}$ in ‰ _{airN₂}	$\delta^{13}\text{C}$ in ‰ _{VPDB}	C/N	Einwaage in mg
SMM-1	1988	17.17	-18.21	4.12	1.9
SMM-2	1988	17.43	-18.28	4.23	2.3
SMM-3	1989	15.66	-19.21	4.23	1.9
SMM-4	1990	16.28	-17.90	4.21	2.4
SMM-5	1991	14.87	-18.62	4.29	2.2
SMM-6	1992	15.91	-18.98	4.33	2.9
SMM-7	1993	16.15	-17.91	4.15	2.0
SMM-8	1994	14.43	-19.57	4.16	2.2
SMM-9	1995	16.21	-18.74	4.31	2.0
SMM-10	1996	13.56	-19.73	4.19	2.3
SMM-11	1997	14.19	-20.00	4.32	2.2
SMM-12	1998	15.45	-18.96	4.29	2.5
SMM-13	1998	15.66	-18.89	4.23	1.9
SMM-14	1999	15.97	-19.46	4.31	2.0
SMM-15	2000	15.55	-19.15	4.15	2.4
SMM-16	2001	13.87	-20.30	4.18	2.7
SMM-17	2002	13.51	-20.24	4.25	1.8
SMM-18	2003	14.36	-19.26	4.17	2.0
SMM-19	2004	13.02	-20.33	4.23	2.2
SMM-20	2005	13.13	-21.20	4.26	2.2
SMM-21	2006	14.48	-21.16	4.21	2.4
SMM-22	2007	14.89	-19.88	4.22	2.0
SMM-23	2008	14.85	-19.20	4.19	2.2
SMM-24	2008	15.10	-19.20	4.20	2.6

Tab. 4: $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der entfetteten Silbermöweneier-Proben von Heuwiese (Vorpommersche Boddenlandschaft, Kubitzer Bodden, Heuwiese)

Probe	Jahr	$\delta^{15}\text{N}$ in ‰ _{airN₂}	$\delta^{13}\text{C}$ in ‰ _{VPDB}	C/N	Einwaage in mg
SMH-1	1993	14.15	-20.20	4.22	2.4
SMH-2	1996	14.08	-20.72	4.21	1.8
SMH-3	1999	13.72	-21.49	4.27	2.2
SMH-4	2000	12.95	-21.78	4.21	2.4
SMH-5	2001	13.52	-21.71	4.23	2.2
SMH-6	2002	13.04	-18.11	4.28	2.0
SMH-7	2003	13.33	-21.61	4.23	2.3
SMH-8	2004	12.77	-21.77	4.25	2.7
SMH-9	2005	13.41	-21.74	4.23	1.9
SMH-10	2006	14.14	-21.17	4.17	2.2
SMH-11	2007	14.48	-20.72	4.16	2.4
SMH-12	2008	14.07	-21.57	4.21	2.2
SMH-13	2008	15.66	-18.89	4.22	1.8

Tab. 5: $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der entfetteten Miesmuschel-Proben (Wattenmeer, Jadebusen, Eckwarderhörne) und der entfetteten Aalmutter-Proben (Wattenmeer, Jadebusen, Transekt Varel-Mellum)

Probe	Jahr	$\delta^{15}\text{N}$ in ‰ _{airN₂}	$\delta^{13}\text{C}$ in ‰ _{VPDB}	C/N	Einwaage in mg
MM-1	1994	14.30	-16.98	4.19	3.5
MM-2	1996	13.73	-16.52	4.40	3.0
MM-3	1998	14.89	-17.62	3.96	3.6
MM-4	2000	14.00	-19.24	4.32	2.4
MM-5	2002	14.15	-18.33	4.08	3.7
MM-6	2004	13.04	-18.11	4.11	3.9
MM-7	2006	12.76	-18.50	4.18	3.0
MM-8	2008	12.60	-18.78	4.24	3.5
AM-1	1994	17.52	-14.39	3.25	2.9
AM-2	1996	18.68	-14.48	3.19	3.0
AM-3	1998	18.31	-15.10	3.26	2.8
AM-4	2000	19.44	-15.47	3.21	2.8
AM-5	2002	18.43	-15.77	3.12	2.5
AM-6	2004	17.18	-15.71	3.20	3.2
AM-7	2006	17.79	-15.93	3.22	2.6
AM-8	2008	16.64	-15.91	3.27	3.0

Abb. 1: $\delta^{13}\text{C} = f(\text{Jahr})$ für SMT, SMM, SMH, MM, AM

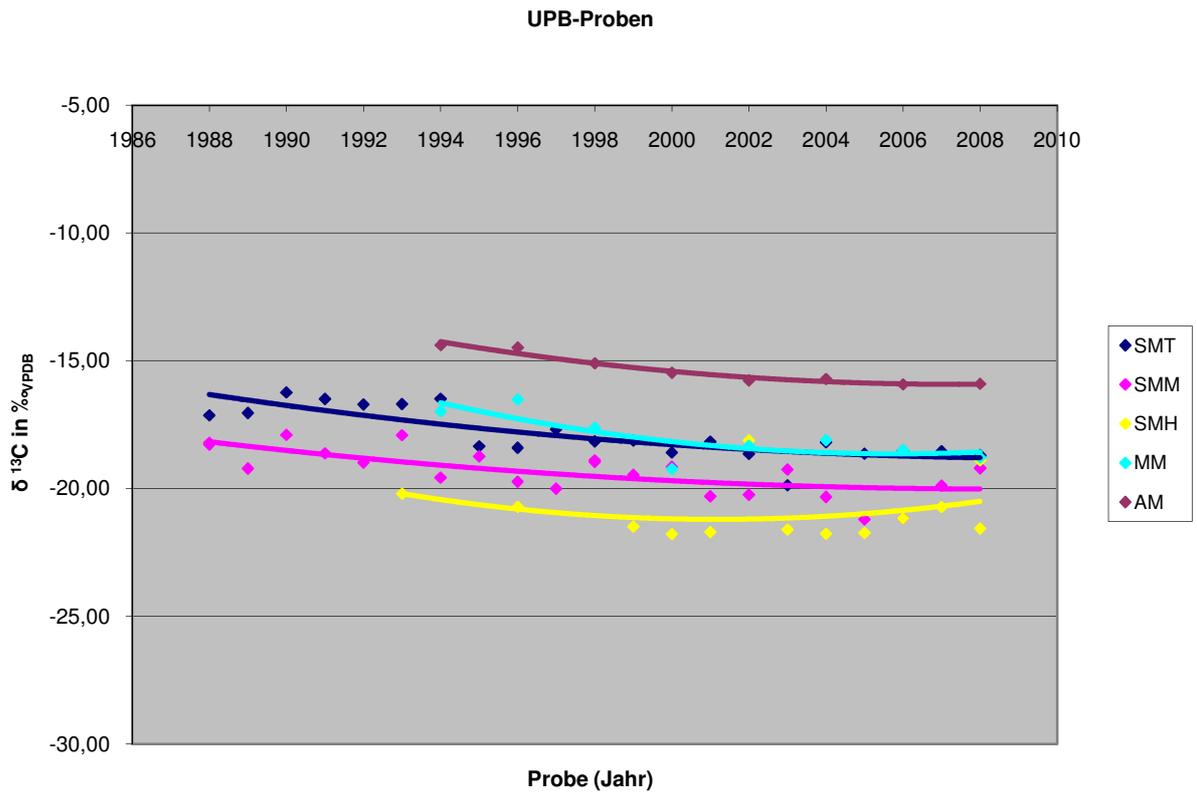


Abb. 2: $\delta^{15}\text{N} = f(\text{Jahr})$ für SMT, SMM, SMH, MM, AM

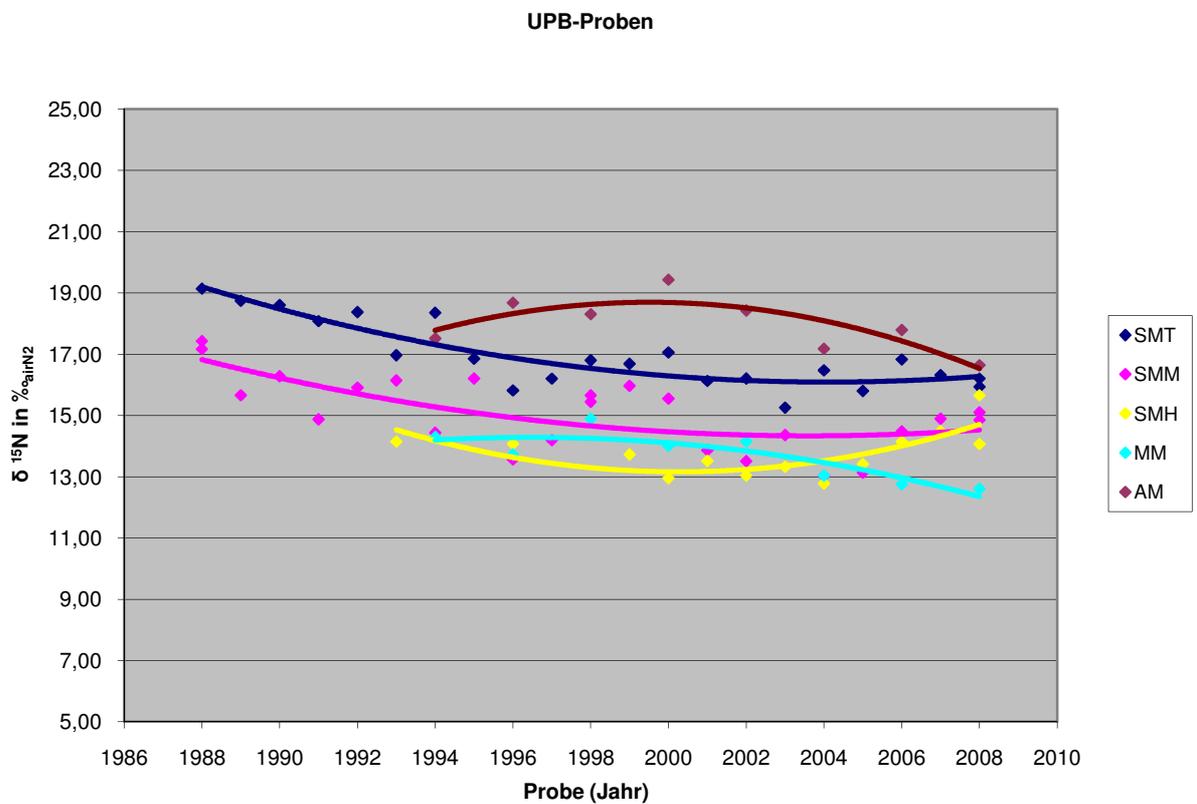


Abb.3: $\delta^{13}\text{C} = f(\delta^{15}\text{N})$ für SMT, SMM, SMH, MM, AM

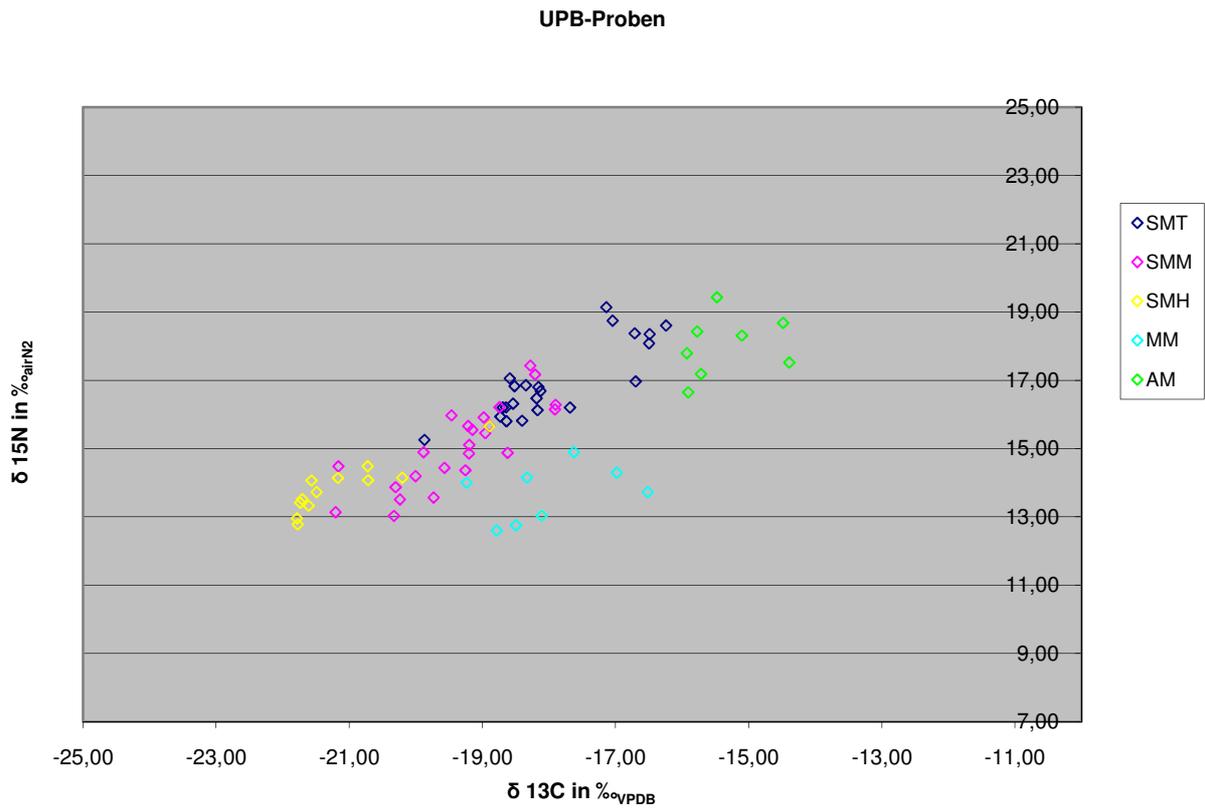
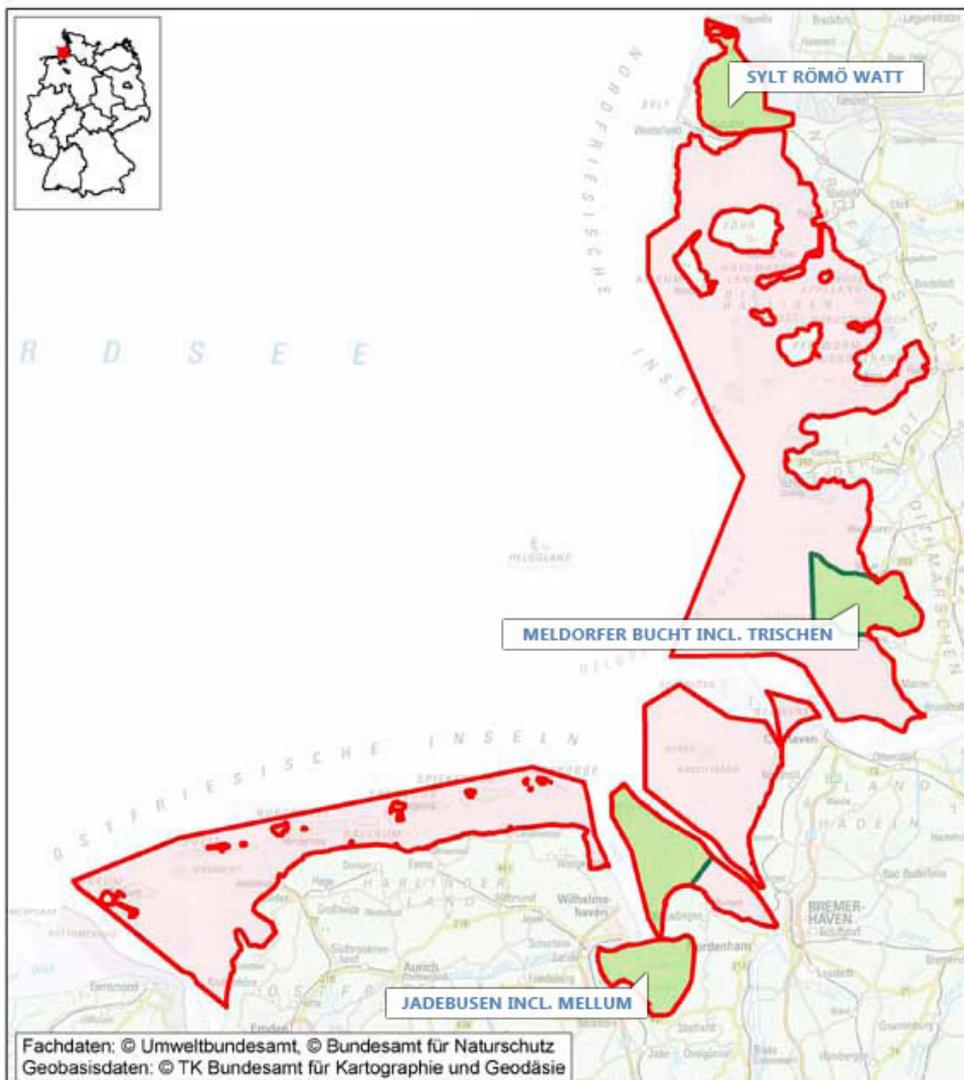


Abb.4: Nationalpark Wattenmeere



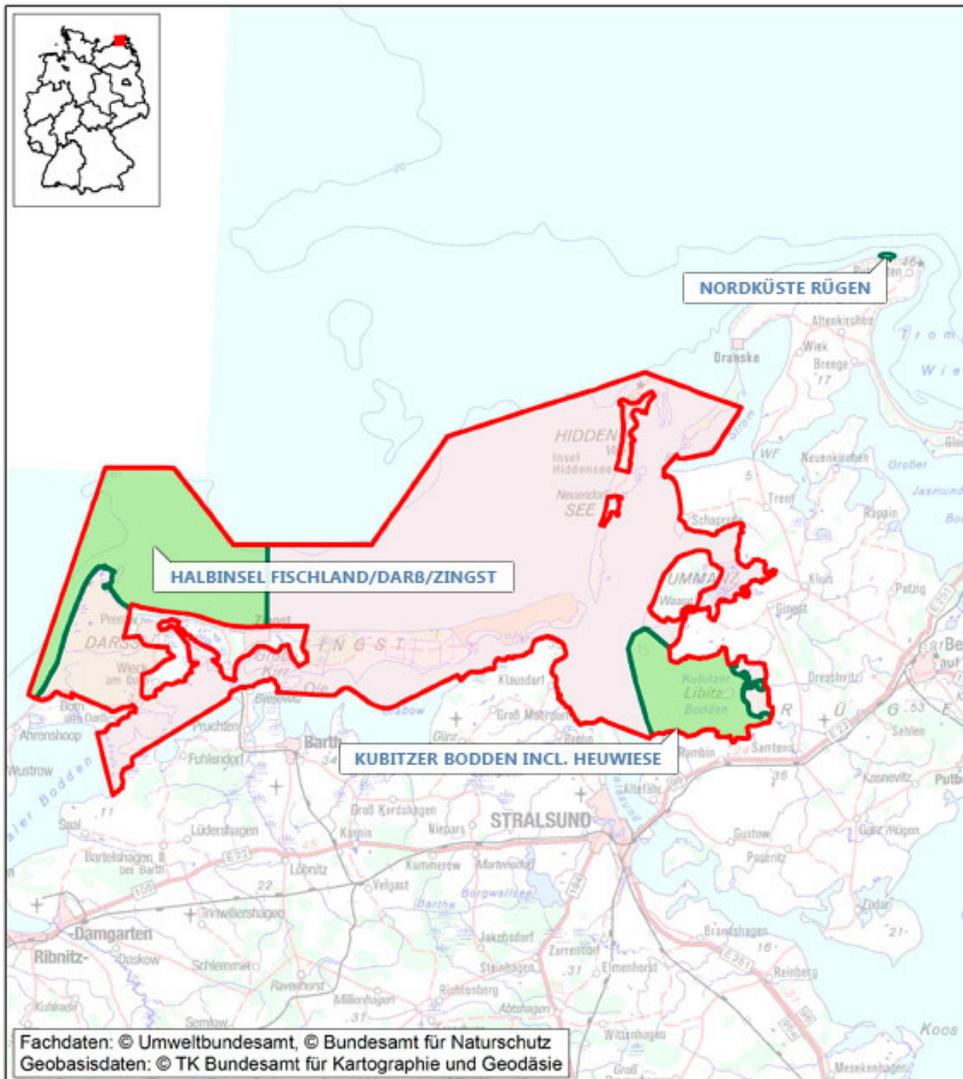
Legende

-  Probenahmegebiet
-  Gebietsausschnitt

Quelle:

http://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/sampling_areas/10176

Abb.5: Nationalpark Vorpommersche Boddenlandschaft



Legende

-  Probenahmegebiet
-  Gebietsausschnitt

Quelle:

http://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/sampling_areas/10162