



Spurenelemente für und wider das Leben

Walter Goessler





- Kurzvorstellung der SeminarteilnehmerInnen
- Spurenelemente eine Einleitung
- Moderne Probenvorbereitung für die Spurenelementanalytik

Kaffeepause

- Atomspektrometrie zur Spurenelementbestimmung
- Das induktiv gekoppelte Plasma in der Analytik

Mittagspause mit Brötchen und Getränken

- Speziationsanalyse eine neue Disziplin
- Spurenelemente in unserer Umwelt und Nahrung

Kaffeepause

Praktischer Teil





Internetrecherche

Spurenelement 15100000 Treffer "Trace elements" 19200000 Treffer

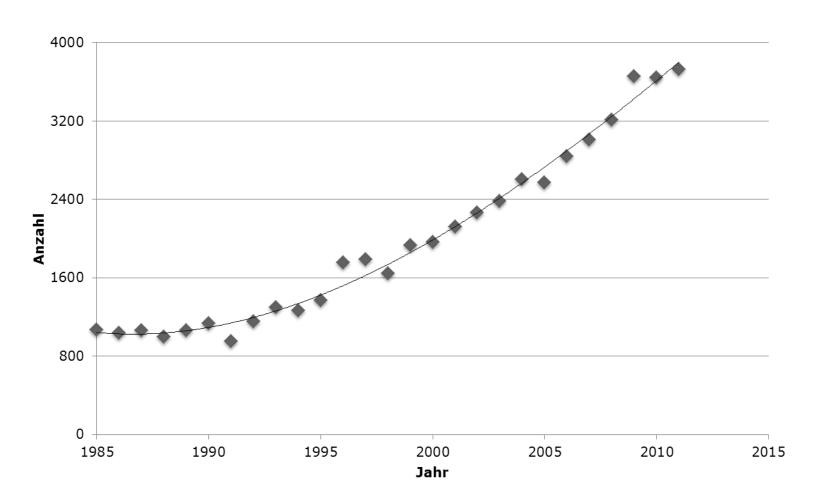
Normalwerte/Referenzbereich

Es gibt nicht einen einzelnen Normalwert, sondern einen bestimmten Schwankungsbereich, innerhalb dessen alle Werte als normal gelten. Diesen Bereich nennt man den Referenz- oder Normalbereich





"Trace elements"







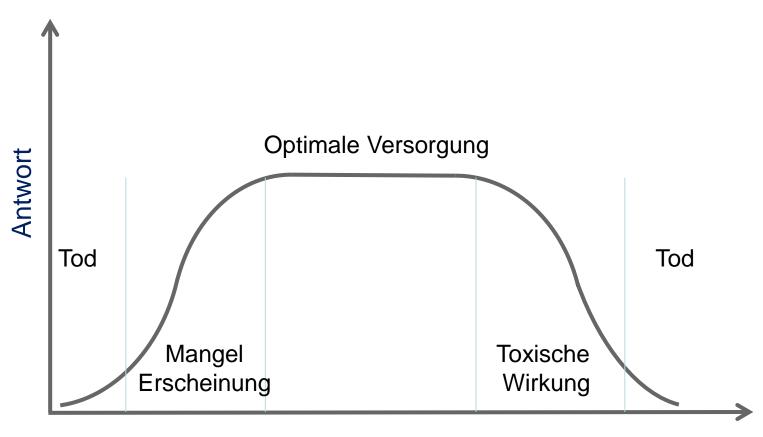


Essentielles (Spuren)element

- Ist in allen Geweben regelmäßig nachzuweisen
- II. Entzug führt zu Mangelerscheinungen
- III. Mangel wird durch Zugabe geheilt
- IV. Mangelerscheinungen müssen einen biochemischen Defekt zugeordnet werden können
- V. Es muss in physiologischen Mengen in unserer Nahrung enthalten sein







Elementkonzentration





























Sie hatte das Gift von 4000 Selentabletten im Körper

Die Angehörigen von Doris Schlögl erlebten den ersten Prozesstag mit.

■ VON DORIS PIRINGER

If Stunden lang hat am Donnerstag Einzelrichter Bodo Grygar im Straflandesgericht Graz verhandelt, elf Stunden lang den beschuldigten Arzt, Zeugen und Gutachter zum Thema Selen befragt. Am späten Abend hat er den Prozess schließlich vertagt, er will doch noch einen weiteren Gutachter zu Rate ziehen. Bekanntlich ist die 31-jährige Hartbergerin Doris Schlögl einige Stunden nach einer Seleninjektion gestorben. Die Vermutung des Staatsanwaltes: Der Arzt hat die Spritze selbst zusammengemischt und dabei irrtümlich die 1000-fache Dosis verwendet.

Vom Anfang bis zum Ende sind die nächsten Angehörigen von Doris Schlögl im Gerichtssaal gesessen. Sie haben, wenn man so will, die wissenschaftliche Aufarbeitung dieses Sterbens miterlebt, im Detail erfahren, warum und wie "ihre Doris" gestorben ist. Richard Brodnik, der beschuldigte Arzt, bestreitet jeden Zusammenhang mit dem Tod von Doris Schlögl. Erst nach vielen Stunden Verhandlung meint er in einem Nebensatz, seiner Meinung nach wäre seine Patientin an einem Nierenabszess gestorben. Für ihn sind alle anderen Argumente nicht relevant: Doris Schlöglzeigte alle typischen Symptome einer Selenvergiftung, darunter ein extrem starker Geruch nach Knoblauch. "Es gibt andere Erklärungen dafür", kontert er, und das klingt besonders zynisch, "man braucht nur Knoblauch zu essen". Doch das hat Doris Schlögl vor ihrem Tod nachweislich nicht getan.

Das ist aber nur ein Punkt von vielen, der für eine akute Vergiftung spricht, in ihrer Galle fand man 5300 Mikrogramm Selen pro Kilo. Der Normalwert liegt bei maximal 77 Mikrogramm. Nach einer Berechnung des Grazer Pharmakologen Eckhard Beubler hätte Frau Schlögl 4000 handelsübliche Selentabletten nehmen müssen, um diese Werte zu erreichen. Weltweit gilt dieser Fall in der Literatur als einzigartig.





н																		Не
Li	Ве												В	С	N	0	F	Ne
Na	Mg												ΑI	Si	P	S	CI	Ar
K	Ca	Sc		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y		Zr	Nb	Мо	Тс	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Те	I	Xe
Cs	Ва	La	*	Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Ро	At	Rn
Fr	Ra	Ac	**															

* Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

** Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

Die vier organischen Grundelemente

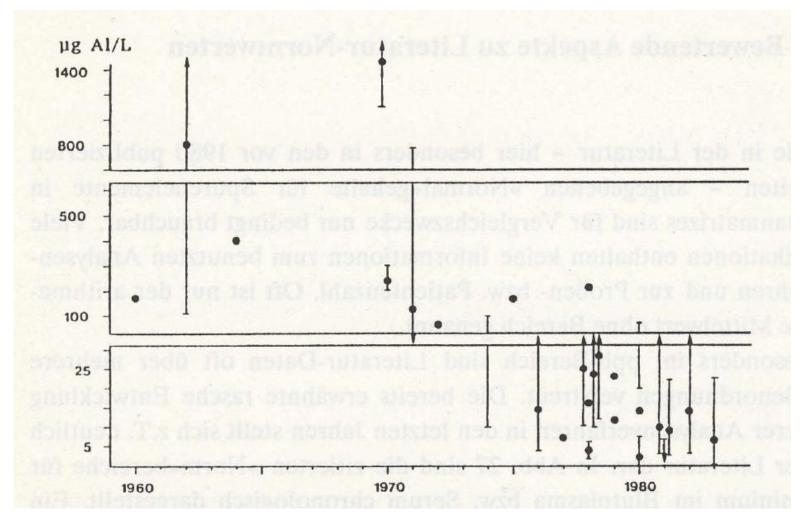
Mengenelemente

essentielle Spurenelemente wahrscheinlich essentielle Spurenelemente





Al Normalwerte im Urin







Spurenelemente im Serum

Element	Normalbereich	Einheit		
Aluminium	max. ca. 2.0 (10)	μg Al/L		
Barium ^a	(30) 50-90	μg Ba/L		
Chrom	(0.05) 0.1-0.5 (1.0)	μg Cr/L		
Cobalt ^a	(0.02) 0.05-0.10 (0.35)	μg Co/L		
Eisen	(0.45) 0.80-1.40 (1.70)	mg Fe/L		
Fluor ^a	5-20 (200)	μg F/L		
Jod ^a	(30) 50-70 (100)	μg J/L		
Kupfer	(0.60) 0.75-1.30 (1.70)	mg Cu/L		
Mangan	(0.2) 0.3-1.0	μg Mn/L		
Molybdän ^a Nickel Rubidium ^a	(0.20) 0.30-1.20 (1.50) < 0.1-1.0 (1.5) 0.10-0.30	μg Ni/L		
Selen Silber ^a Strontium	(50) 60-120 (150) 0.4-1.2 (10) 20-70 (100)	μg Ag/L		
Vanadium ^a	0.015-1.0 (1.3)	μg V/L		
Zink	(0.55) 0.70-1.10 (1.30)	mg Zn/L		

Aus: Spurenelemente Analytik, ökotoxikologische und medizinisch klinische Bedeutung





Element	Normalbereich	Einheit	
Aluminium	1-20	μg Al/L	
Antimon	< 0.05-1 (3)	μg Sb/L	
Arsen	< 0.5-15 (30)	μg As/L	
Barium	(0.5) 1.5-5.0 (10.0)	μg Ba/L	
Beryllium ^a	0.4-1.0	μg Be/L	
Blei	(0.20) 1.0-15.0 (30.0)	μg Pb/L	
Cadmium Chrom Cobalt	(0.02) 0.1-1.5 Nichtraucher 0.03-5.0 (10.0) Raucher (< 0.05) 0.1-1.5 (2.0) < 0.1-1.0 (2.0)	μg Cd/L μg Cd/L μg Cr/L μg Co/L	
Eisen	(< 10) 10-25 (100)	μg Fe/L	
Fluor ^a	< 500	μg F/L	
Gold ^a	0.0001-0.1	μg Au/L	
Kupfer	(0.5) 2.0-25 (40)	μg Cu/L	
Lithium ^a	2-10	μg Li/L	
Mangan	0.1-1.5	μg Mn/L	
Nickel ^a	0.5-2.0 (5.0)	μg Ni/L	
Palladium ^a	< 0.3	μg Pd/L	
Platin ^a	< 1.0	μg Pt/L	
Quecksilber	< 0.1-2.0 (5.0)	μg Hg/L	
Rubidium ^a	1.0-2.5	mg Rb/L	
Selen	(2.5) 15-45 (75)	μg Se/L	
Silber ^a	0.3-1.0 (3.0)	μg Ag/L	
Silicium	(2.5) 5.0-25 (40)	mg Si/L	
Strontium	(20) 30-250 (350)	μg Sr/L	
Thallium	< 0.1-1.0 (1.5)	μg Tl/L	
Vanadium ^a	< 0.2-1.0 (2.0)	μg V/L	
Wismut ^a	< 1.0-2.5	μg Bi/L	
Zink	(50) 100-600 (1200)	μg Zn/L	
Zinn ^a	0.5-1.5	μg Sn/L	

Spurenelemente im Urin

Aus: Spurenelemente Analytik, ökotoxikologische und medizinisch klinische Bedeutung





Element	Normalbereich	Einheit		
Aluminium	1.0-10 (20)	μg Al/g		
Antimon	0.005-1.0	μg Sb/g		
Arsen	0.005-0.10 (0.50)	μg As/g		
Barium	0.20-1.0 (5.0)	μg Ba/g		
Beryllium ^a	0.005-0.010	μg Be/g		
Blei	(0.05) 0.1-5.0 (15)	μg Pb/g		
Bor ^a	0.1-3.5 (7.5)	μg B/g		
Cadmium	(0.02) 0.05-0.25 (0.50)	μg Cd/g		
Chrom	(0.01) 0.1-2.0 (5.0)	μg Cr/g		
Cobalt	(0.01) 0.05-0.5 (1.0)	μg Co/g		
Eisen	(3.0) 5.0-25 (75)	μg Fe/g		
Fluor ^a	10-200	μg F/g		
Gold ^a	< 0.0005-0.2	μg Au/g		
Kupfer	(5.0) 7.5-80 (150)	μg Cu/g		
Lithium ^a	0.01-0.25	μg Li/g		
Mangan	(0.05) 0.1-1.0 (2.0)	μg Mn/g		
Molybdän ^a	0.02-0.15 (0.5)	μg Mo/g		
Nickel ^a	(< 0.05) 0.1-2.0 (5.0)	μg Ni/g		
Phosphor	(50) 75-200 (300)	μg P/g		
Platin ^a	< 0.05	μg Pt/g		
Quecksilber	(< 0.01) 0.05-2.0 (5.0)	μg Hg/g		
Rubidium ^a	0.5-1.5	μg Rb/g		
Selen	(0.2) 0.5-1.5 (2.5)	μg Se/g		
Silber ^a	0.005-0.2 (2.0)	μg Ag/g		
Strontium	(0.25) 0.50-5.0 (15)	μg Sr/g		
Thallium	max. 0.01 (0.02)	μg Tl/g		
Vanadium ^a	0.005-0.5 (2.0)	μg V/g		
Zink	(50) 100-250 (400)	μg Zn/g		
Zinn ^a	0.05-1.5	μg Sn/g		
Zirkonium ^a	< 1.0-1.5	μg Zr/g		

Spurenelemente im Haar

Aus: Spurenelemente Analytik, ökotoxikologische und medizinisch klinische Bedeutung





Amerikanische Bevölkerung



Centers for Disease Control and Prevention

CDC 24/7: Saving Lives. Protecting People. Saving Money through Prevention.™





Urinary Total Arsenic

Geometric mean and selected percentiles of urine concentrations (in µg As/L) for the U.S. population from the National Health and Nutrition Examination Survey.

		Geometric	Selected percentiles						
	Survey	mean	(95% confidence interval)				Sample		
	years	(95% conf. interval)	50th	75th	90th	95th	size		
Total	03-04	8.30 (7.19-9.57)	7.70 (6.90-8.90)	16.0 (14.1-18.7)	37.4 (31.6-43.5)	65.4 (48.7-83.3)	2557		
	05-06	9.29 (8.05-10.7)	8.65 (7.48-9.99)	17.1 (14.9-20.6)	41.1 (33.3-49.7)	66.7 (53.7-87.0)	2576		
	07-08	8.11 (7.44-8.84)	7.50 (6.90-8.15)	14.9 (13.2-17.0)	33.3 (29.7-38.8)	50.8 (42.3-65.1)	2605		
Age group									
6-11 years	03-04	7.08 (5.66-8.84)	6.80 (5.90-7.70)	10.9 (8.90-14.2)	24.6 (13.8-61.8)	46.9 (17.5-178)	290		
	05-06	7.19 (5.81-8.90)	6.96 (5.32-8.88)	11.5 (9.19-16.0)	19.6 (13.1-51.5)	34.1 (19.6-58.5)	355		
	07-08	6.83 (5.98-7.81)	6.40 (5.74-7.23)	10.8 (9.59-12.3)	22.5 (16.9-34.7)	41.0 (20.9-52.8)	390		
12-19 years	03-04	8.55 (7.34-9.97)	8.10 (6.80-9.40)	15.2 (12.2-17.8)	30.5 (23.1-40.4)	46.1 (32.9-62.5)	725		
•	05-06	8.19 (6.87-9.77)	7.92 (6.37-9.50)	14.0 (11.6-18.1)	28.2 (22.9-32.9)	41.9 (32.7-48.0)	701		
	07-08	7.07 (6.14-8.14)	6.87 (5.88-7.96)	11.4 (9.41-13.7)	20.4 (16.1-26.6)	38.2 (21.6-53.3)	373		
20 years and older	03-04	8.41 (7.25-9.77)	7.90 (7.00-9.10)	17.0 (15.0-19.7)	40.5 (34.9-46.2)	66.2 (51.2-93.1)	1542		
	05-06	9.76 (8.43-11.3)	9.12 (7.85-10.4)	18.9 (15.8-22.9)	44.2 (35.2-56.1)	71.4 (57.7-98.3)	1520		
	07-08	8.44 (7.72-9.23)	7.94 (7.09-8.67)	16.2 (14.5-18.6)	35.2 (30.4-42.3)	61.7 (44.2-75.6)	1842		
Gender									
Males	03-04	9.50 (8.34-10.8)	8.90 (7.70-9.80)	17.6 (15.2-20.1)	41.6 (32.5-52.8)	65.8 (48.7-95.4)	1281		
	05-06	10.1 (8.61-11.8)	8.95 (8.05-10.0)	18.3 (15.5-22.9)	40.8 (31.0-52.6)	63.7 (46.4-78.7)	1271		
	07-08	9.25 (8.29-10.3)	8.50 (7.37-9.53)	17.0 (14.6-19.3)	36.4 (32.2-44.2)	63.6 (44.8-86.9)	1318		
Females	03-04	7.30 (6.02-8.84)	6.90 (5.90-8.30)	15.0 (11.3-19.5)	33.4 (26.5-41.7)	60.5 (40.8-77.1)	1276		
	05-06	8.60 (7.38-10.0)	8.18 (6.64-9.97)	15.9 (13.7-19.9)	41.5 (32.2-53.7)	72.6 (54.8-122)	1305		
	07-08	7.14 (6.52-7.82)	6.54 (6.10-7.14)	12.7 (11.7-14.4)	30.1 (26.0-34.0)	49.1 (40.1-56.6)	1287		
Race/ethnicity									
Mexican Americans	03-04	9.29 (8.12-10.6)	9.20 (8.10-10.3)	16.2 (13.5-19.9)	34.4 (24.0-60.5)	68.2 (41.3-111)	618		
	05-06	9.55 (8.54-10.7)	9.11 (7.99-10.3)	15.6 (14.0-17.1)	29.2 (21.4-56.8)	67.6 (41.7-81.4)	652		
	07-08	8.94 (8.09-9.89)	8.79 (7.62-9.48)	15.3 (12.3-19.3)	33.5 (22.3-46.0)	53.0 (43.4-77.4)	510		
Non-Hispanic blacks	03-04	11.6 (9.50-14.1)	10.4 (7.90-11.8)	21.5 (14.9-34.4)	43.5 (36.2-61.8)	78.0 (43.6-141)	722		
	05-06	11.0 (8.60-14.0)	9.55 (6.99-13.3)	21.9 (14.9-28.9)	44.9 (31.1-71.4)	82.3 (49.2-164)	692		
	07-08	10.5 (9.40-11.7)	9.21 (8.22-10.4)	18.4 (16.1-21.5)	42.4 (32.9-52.8)	65.6 (45.5-112)	585		
Non-Hispanic whites	03-04	7.12 (6.13-8.27)	7.00 (6.10-7.90)	13.7 (11.3-15.8)	29.0 (22.6-35.9)	53.1 (38.4-65.6)	1074		
	05-06	8.66 (7.20-10.4)	8.05 (6.52-9.66)	16.3 (13.4-20.6)	40.8 (29.4-50.2)	58.5 (46.0-88.0)	1041		
	07-08	6.98 (6.31-7.72)	6.46 (5.93-7.29)	12.5 (11.3-14.3)	28.3 (21.6-32.8)	42.1 (32.3-50.0)	1088		
Limit of detection (LOD, see Da	to Analysis so	etion) for Cum is a posso 00 0	1 05 00 and 07 00 are 0 7	4 0 74 and 0 74 respective	di i				

Limit of detection (LOD, see Data Analysis section) for Survey years 03-04, 05-06, and 07-08 are 0.74 0.74, and 0.74 respectively.





Strong Heart Study 1988 - present



Epidemiologische Studie ~4500 Indianer (Oklahoma, Arizona, Dakota), 45-74 Jahre

Einflussfaktoren auf Herzkreislauferkrankungen

Zusammenhang von Arsen und anderen Schwermetallen und Herz-Kreislauferkrankungen

Laufzeit Graz: 2 Jahre

Schwierigkeit < 0.5-1.0 mL Urin





Hypothesen

- Erhöhte Arsenkonzentrationen im Urin sind für vermehrte Herzkreislauferkrankungen und Diabetes verantwortlich
- Die Fähigkeit anorganisches Arsen zu methylieren spielt dabei eine wichtige Rolle
- Das Risiko durch Arsen wird noch zusätzlich durch Rauchen beeinflusst
- · Finfluce von Schwormstallen auf



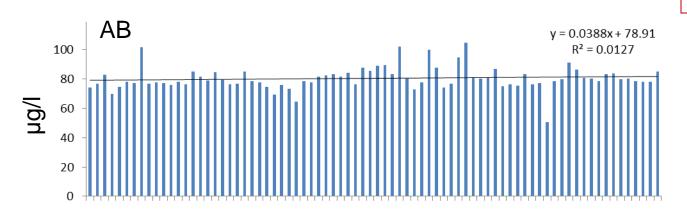


Wer viel misst, misst viel Mist!



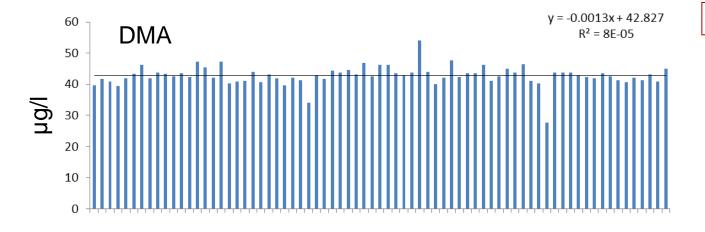


CRM NIES No 18 Urin



certified 69 ± 12

min 50.6 max 105 mean 80.4



certified 36 ± 9

min 27.7 max 54.1 mean 42.8





Wichtige Beobachtungen

Bei der Lieferung der 5000 Urinproben sind verschiedene Gefäßmaterialien aufgefallen: insgesamt 10 Gefäßtypen.







Verschiedene Röhrchen







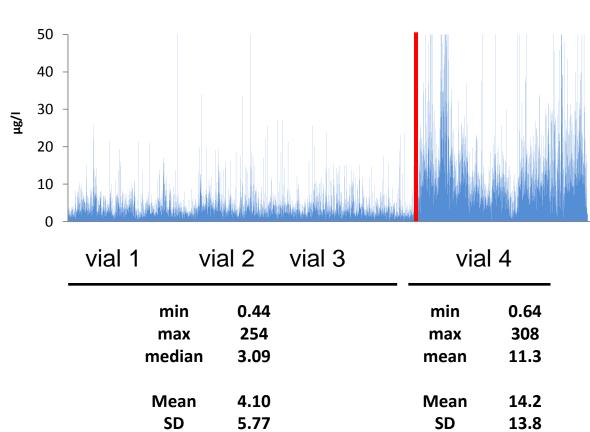


Vial code 1 2 3 4





Blei

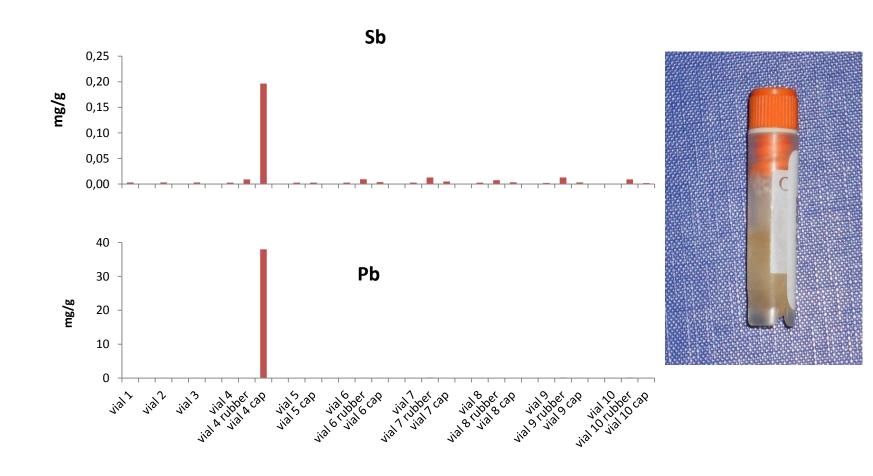








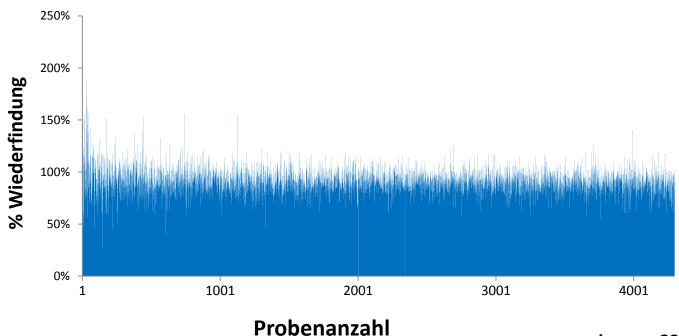
Elementkonzentrationen







Wiederfindung [%]

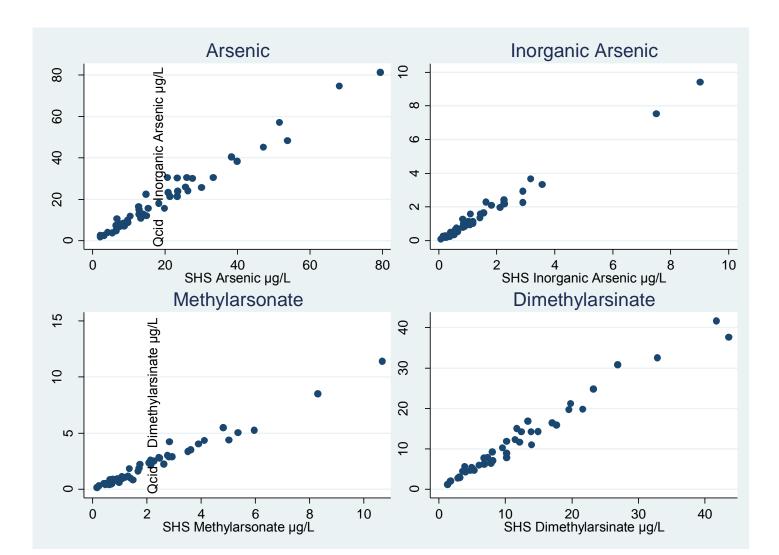


Wiederfindung wurde berechnet durch Division der Summe Anionenspezies durch Total-Arsen. Ergebnisse sind aufsteigend nach Total-As sortiert. min 28 %
max 161 %
median 91 %
mean 91 %
SD 12 %





Blindkontrollen







Publikationen der Studie

- Arsenic species and selected metals in human urine: validation of HPLC/ICPMS and ICPMS procedures for a long-term population-based epidemiological study.
 - → Anal. Methods, 2012, 4, 406
- Cadmium Exposure and Incident Cardiovascular Disease: The Strong Heart Study.
 - → Submitted to Circulation
- Arsenic Exposure, Diabetes Prevalence and Diabetes Control in the Strong Heart Study
 - →American J. Epidemiol. 2012 accepted





Bedeutung der Analytischen Chemie

 Die analytische Chemie liefert Daten für Politik, Medizin, Wissenschaft und Wirtschaft

 Trends sind schnellere, kleinere, preisgünstigere Geräte (Sensoren); Bioanalytik, Kopplungstechniken, Chromatographie, Massenspektrometrie