Spurenelemente in unserer Umwelt und Nahrung

- Kurzvorstellung der SeminarteilnehmerInnen
- Spurenelemente eine Einleitung
- 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

- **Feinstaub für "trockene Augen" mitverantwortlich**
  Der Standard 04.12.2009

- **Graz gerät bei Feinstaub unter Druck**
  Kleine Zeitung 24.11.2009

- **Graz bleibt Feinstaub-Hochburg**
  orf@steiermark.at, 09.01.2009

- **Feinstaub-Hoch: Dicke Luft hat das Land im Griff**
  Kleine Zeitung 01.02.2010

- **Feinstaub-Studie: Allein in Graz 40 vorzeitige Todesfälle**
  Kleine Zeitung 10.01.2008

- **Greenpeace errichtet Friedhof für Feinstaubopfer vor Grazer Rathaus, Greenpeace 2005**

Graz könnte Feinstaubziele erreichen
Die Maßnahmen gegen den Feinstaub scheinen langsam zu greifen. Über die Jahre sank die Belastung in Graz deutlich ab. 05.01.2010 Kleine Zeitung

Was tun gegen Feinstaub
In weiten Teilen der Steiermark ist die Feinstaubbelastung enorm - und keine Besserung in Sicht. Die *Kleine Zeitung* zeigt, was jeder von uns machen kann. 24.11.2010 Kleine Zeitung

Feinstaub: Stadt Graz kritisiert Maßnahmen des Landes
Die Stadtregierung beanstandet die Maßnahmen zur Feinstaub-Bekämpfung des Landes: In einer Stellungnahme zur Luftreinhalteverordnung hat der Stadtsenat am Freitag darin nur "einen bescheidenen Beitrag" gesehen. 18.11.2011 Kleine Zeitung

Ärzte warnen vor Feinstaubfolgen
Lungenfachärzte warnen vor den gesundheitlichen Folgen des Feinstaubes, besonders Kinder seien gefährdet; Grund zur Panik gebe es aber nicht. Eine mögliche Freifahrt mit öffentlichen Verkehrsmitteln stößt unterdessen auf Ablehnung. ORF23.11.2011

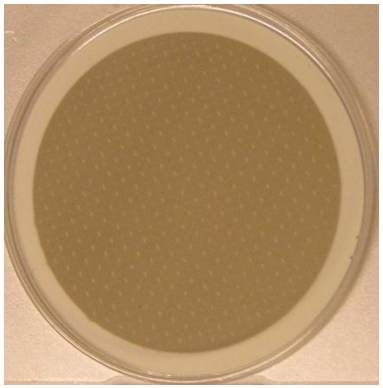
Jahreszeitliche Änderung von Grazer Feinstaub in Hinblick auf die anorganische Zusammensetzung

oder

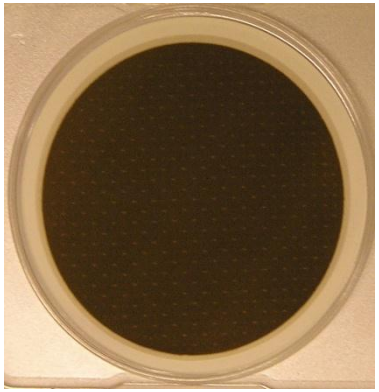
Feinstaub ist nicht gleich Feinstaub

Diplomarbeit von Marcella Johanna Hartl Graz, 2009

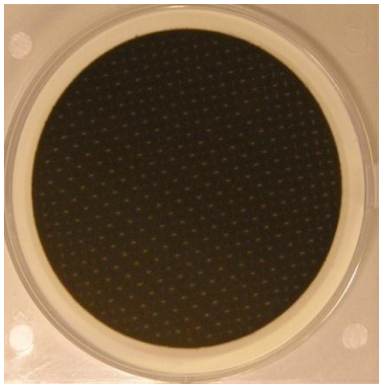
Leer



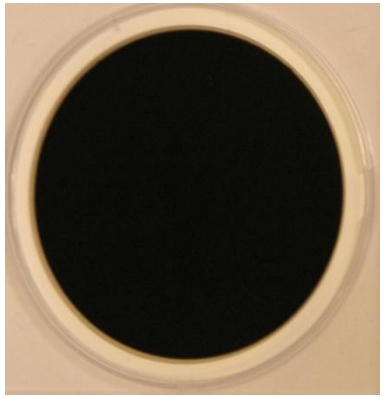
Pleschkogel



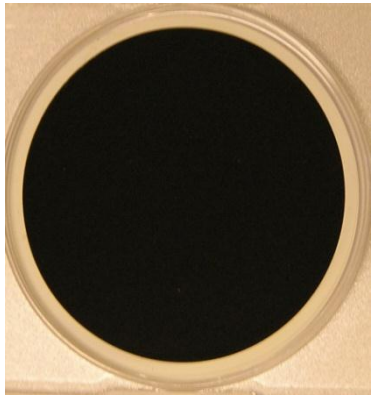
Ruckerlberg



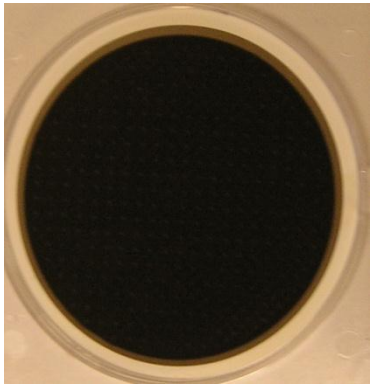
Gratwein



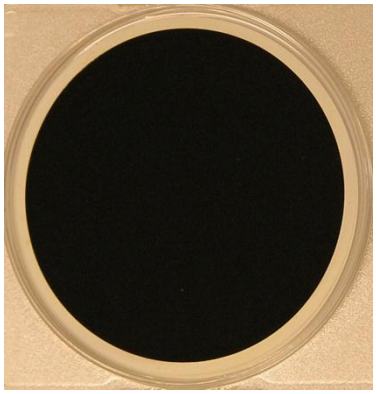
Gösting



Kalvariengürtel



Autobahn



Werkstatt, 8h

Graz - Don Bosco

- Offizielle Messstelle der steirischen Landesregierung seit 2000
- Sammler: FH62 I-R / High-Volume Sampler
- Wöchentlich ein Filter

Graz-Wall

4. Stock

Wohngebiet

Probenahme

- September 2006
- November 2006
- Jänner 2007
- Mai 2007

Medium volume samplers

- $PM_{1,0}$ / $PM_{2,5}$ / PM_{10}

Staubspektrometer

- PM, PN

Die Proben

Graz-Don Bosco PM10

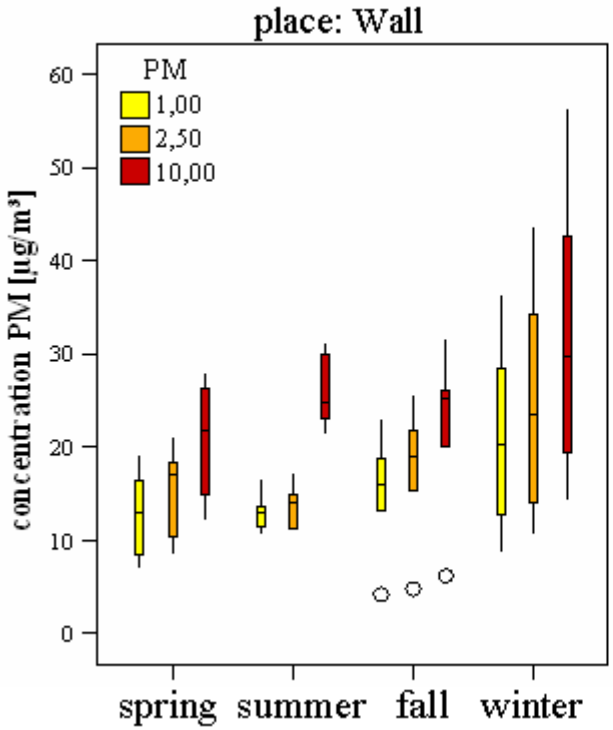
Graz-Wall

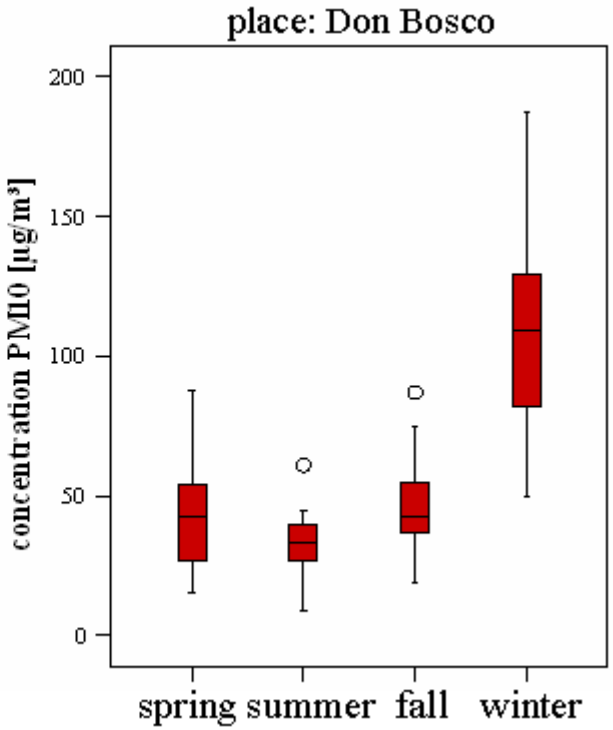
$PM_{1,0}$

$PM_{2,5}$

PM_{10}

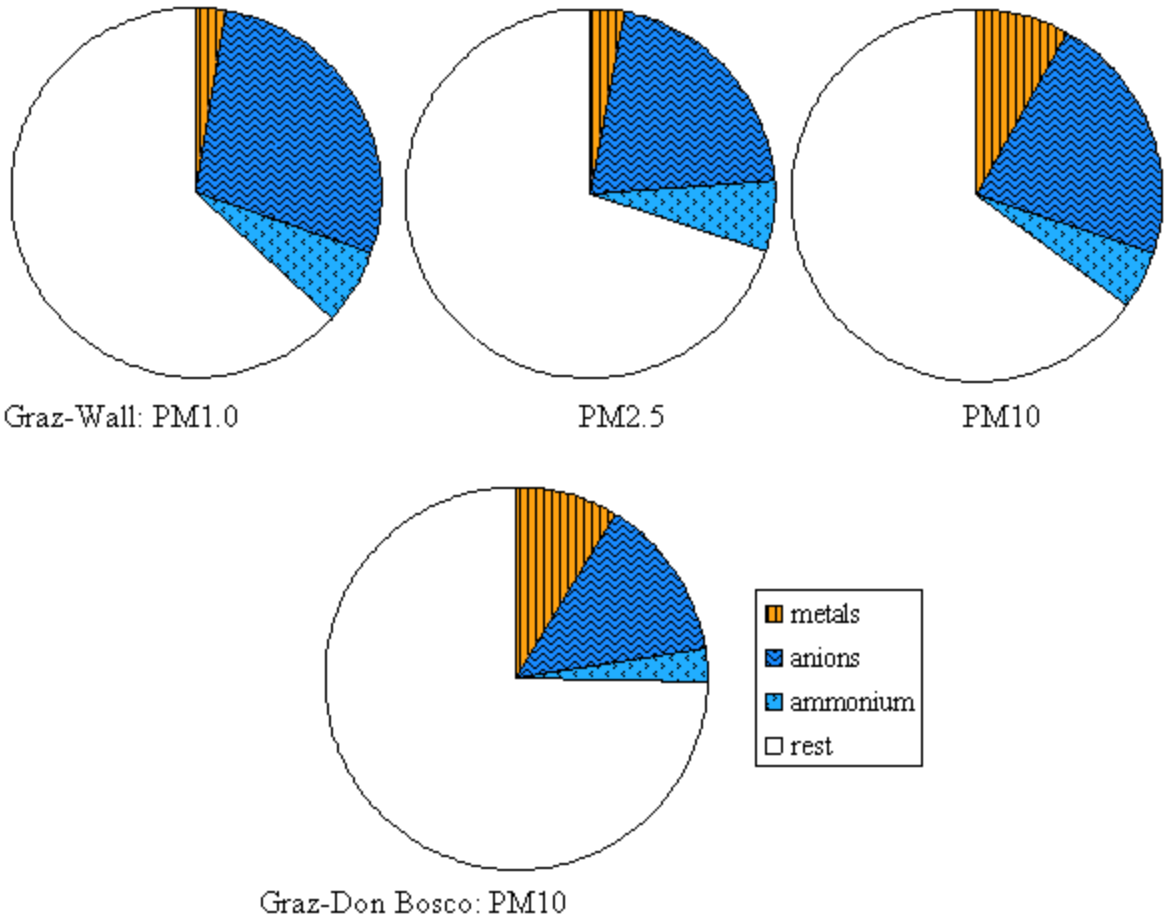
PM Konzentration [µg/m³]





→ **am niedrigsten im Sommer**
→ **Während Inversionswetterlagen Anreicherung**
→ **Don Bosco deutlich höher belastet**

Bestimmter Anteil in PM von Graz-Wall und Graz-Don Bosco



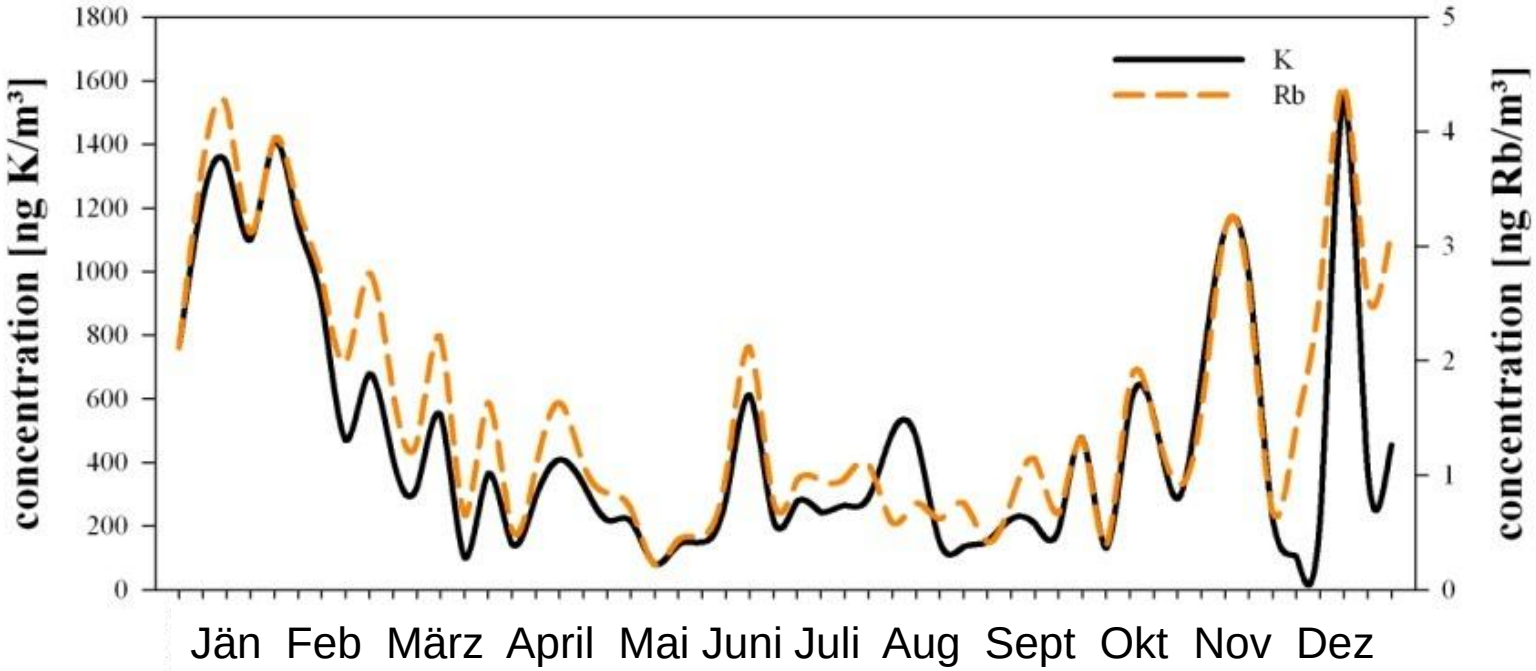
Die Messung

Zerstäubung

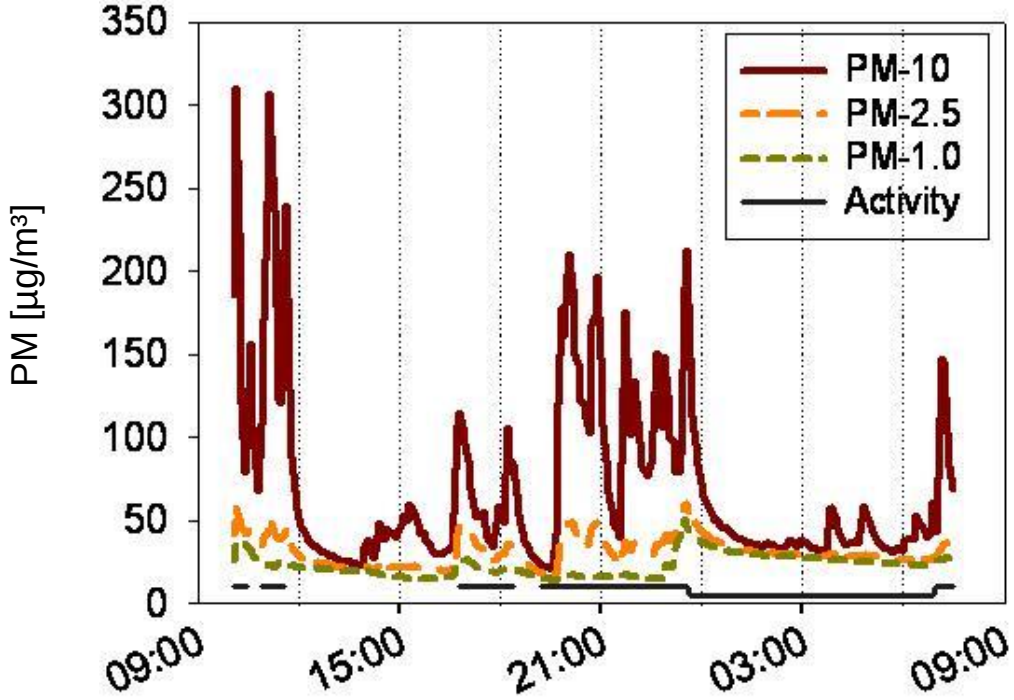
Laserablation

Gaschromatographie
Hydridgeneration

Jahreszeitlicher Verlauf von K und Rb

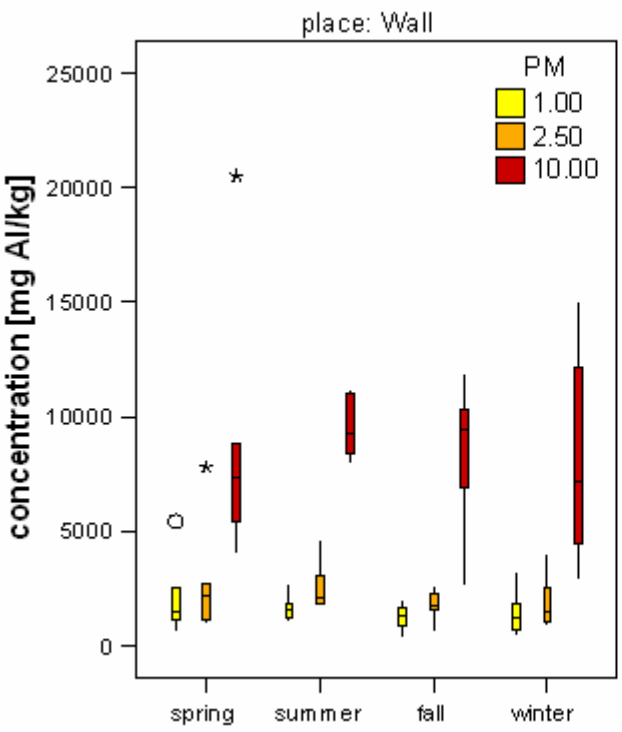


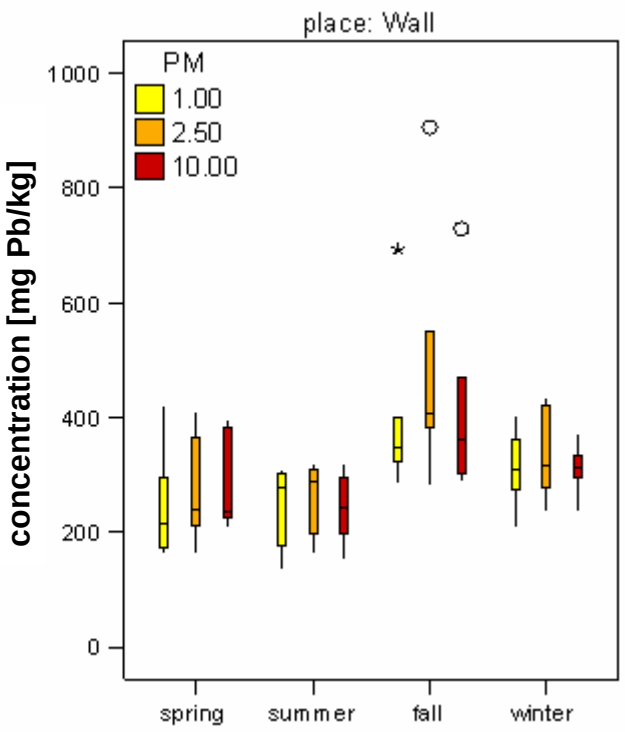
PM – Innen in 24h



→ Aufwirbelung von $PM_{2.5}$ und PM_{10}
→ $PM_{1.0}$ relativ konstant
→ Teilweise Korrelation der Elemente Innen und Außen

Größenverteilung





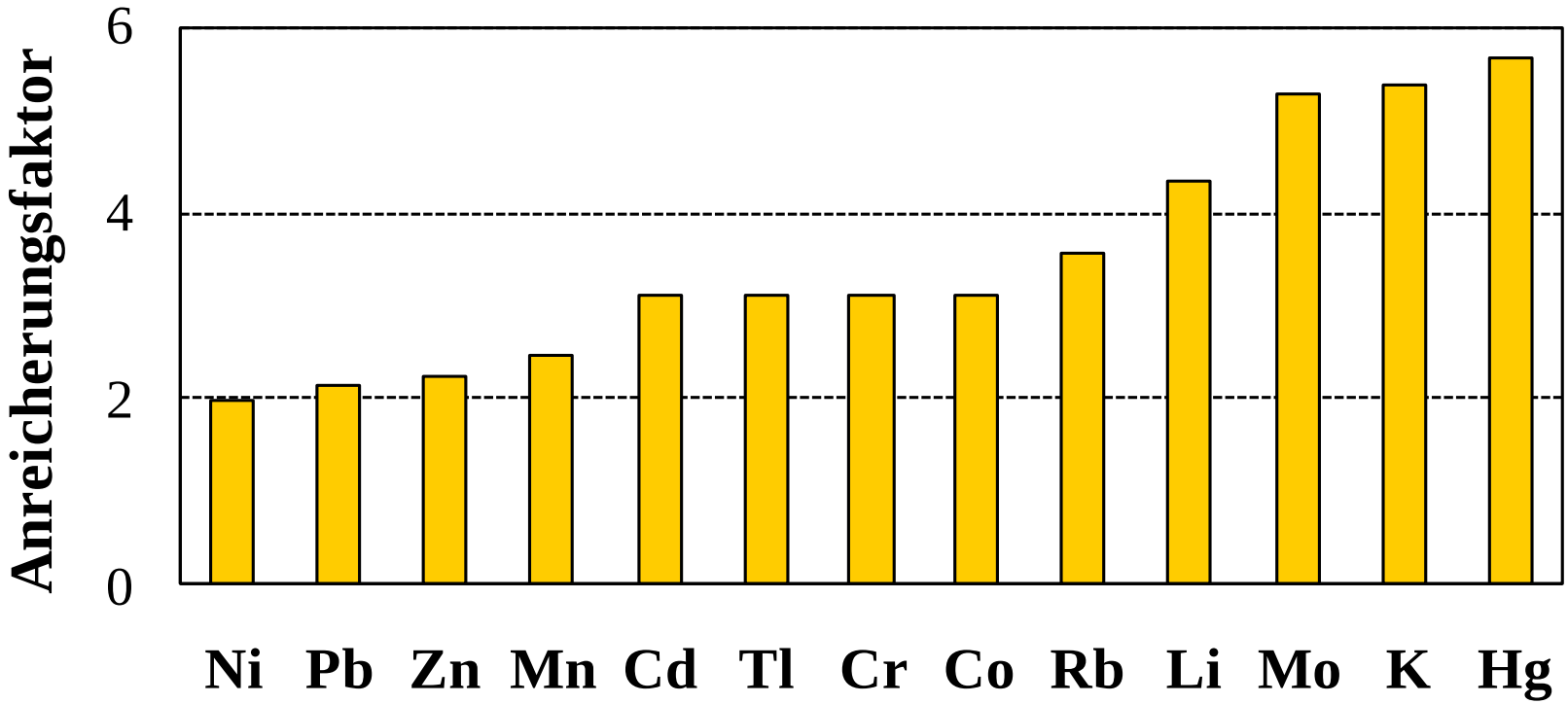
Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Na, Sb, Sn, Sr, Ti, U

→ **Abrieb…**

Ag, As, Bi, Cd, Hg, K, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Tl, V, Zn

→ **Verbrennung**

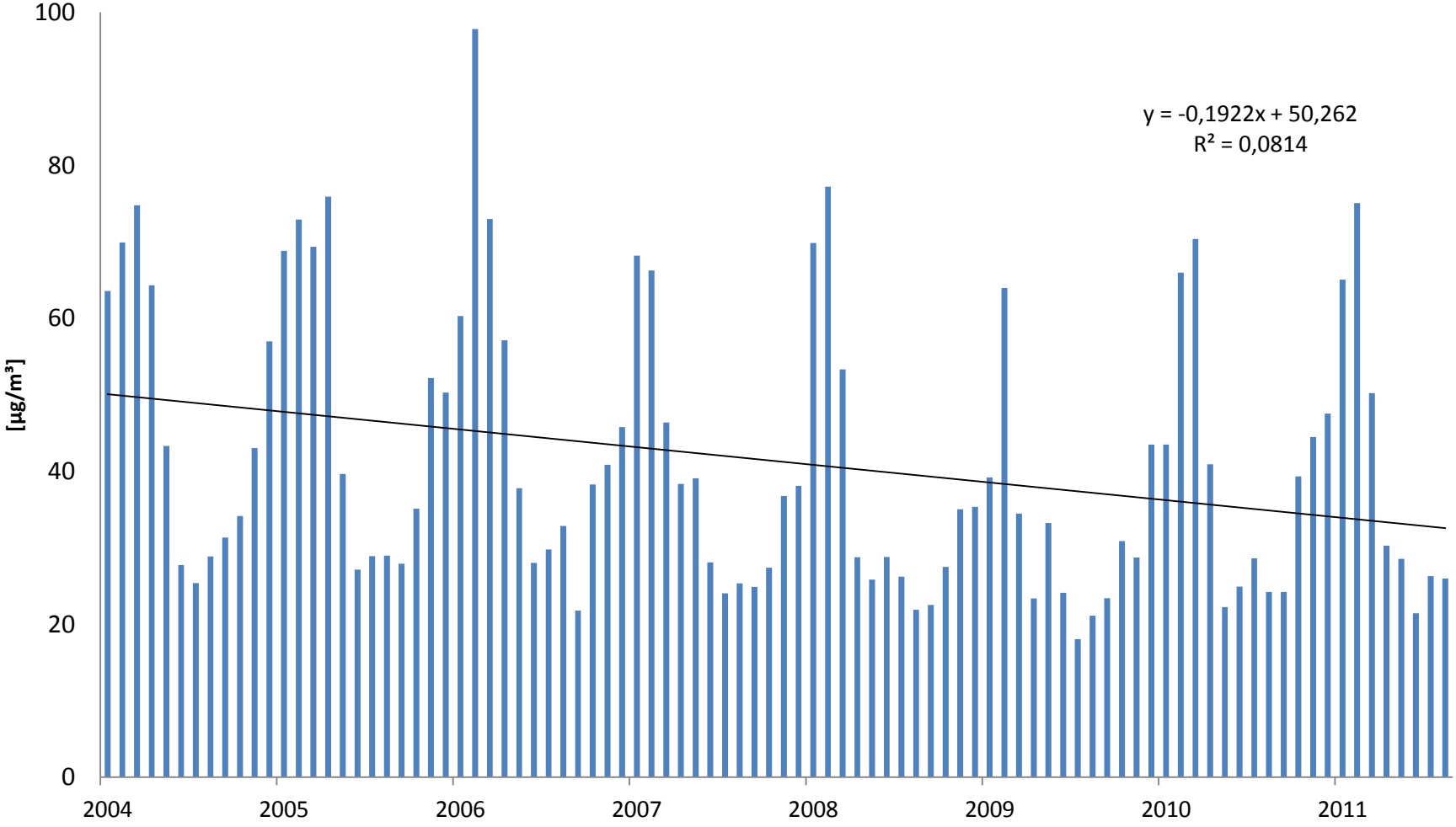
Anreicherung von Metallen im Winter



→ Anreicherung im Herbst und Winter [µg/m³]

→ Verbrennungsprozesse (Holz, Kohle, Gas…)

Monatsmittelwerte PM_{10} Don Bosco



http://www.umwelt.steiermark.at/cms/ziel/2060750/DE/ am 20.11.2011

BfR
Risiken erkennen – Gesundheit schützen

BUNDESINSTITUT FÜR RISIKOBEWERTUNG

Risikobewertung von Cadmium in Schokolade

Helmut Schafft, Heike Itter

BfR-Statusseminar
Cadmium – Neue Herausforderungen für die Lebensmittelsicherheit?

07.07.2009

Agens

- **Cadmium**
  - Geogen oder anthropogen

- **Schokolade**
  - Kakaomasse
  - Kakaobohnen = Samen der Kakaofrucht
  - Samen der Kakaobäume unterscheiden sich je nach Herkunft in der Qualität
    - Afrika
      - „Konsumschokolade“ (ca. 80% der Welternte)
    - Mittel-/Südamerika, Asien
      - „Edelschokolade“ (ca. 20% der Welternte)

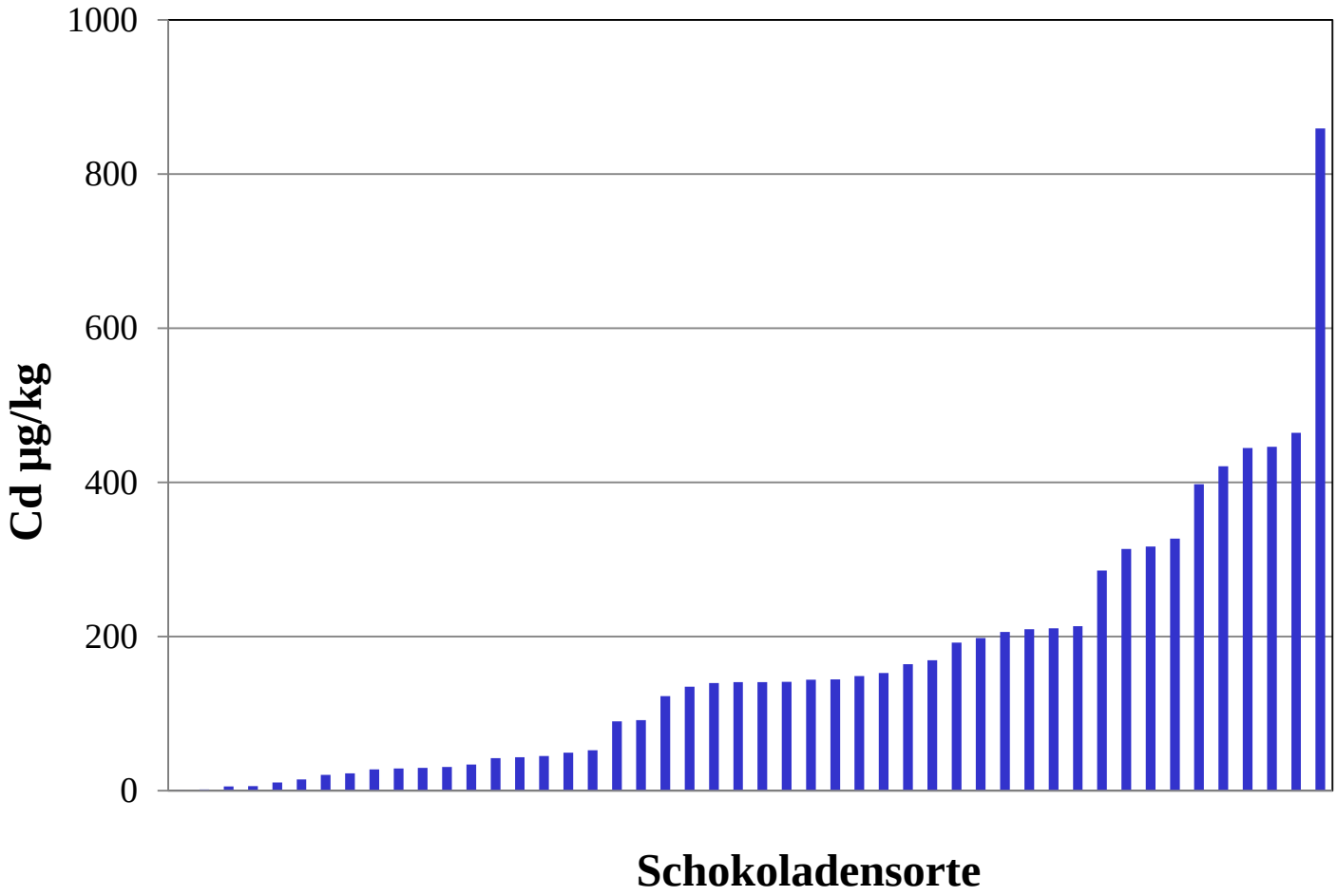
Risikocharakterisierung

2/2

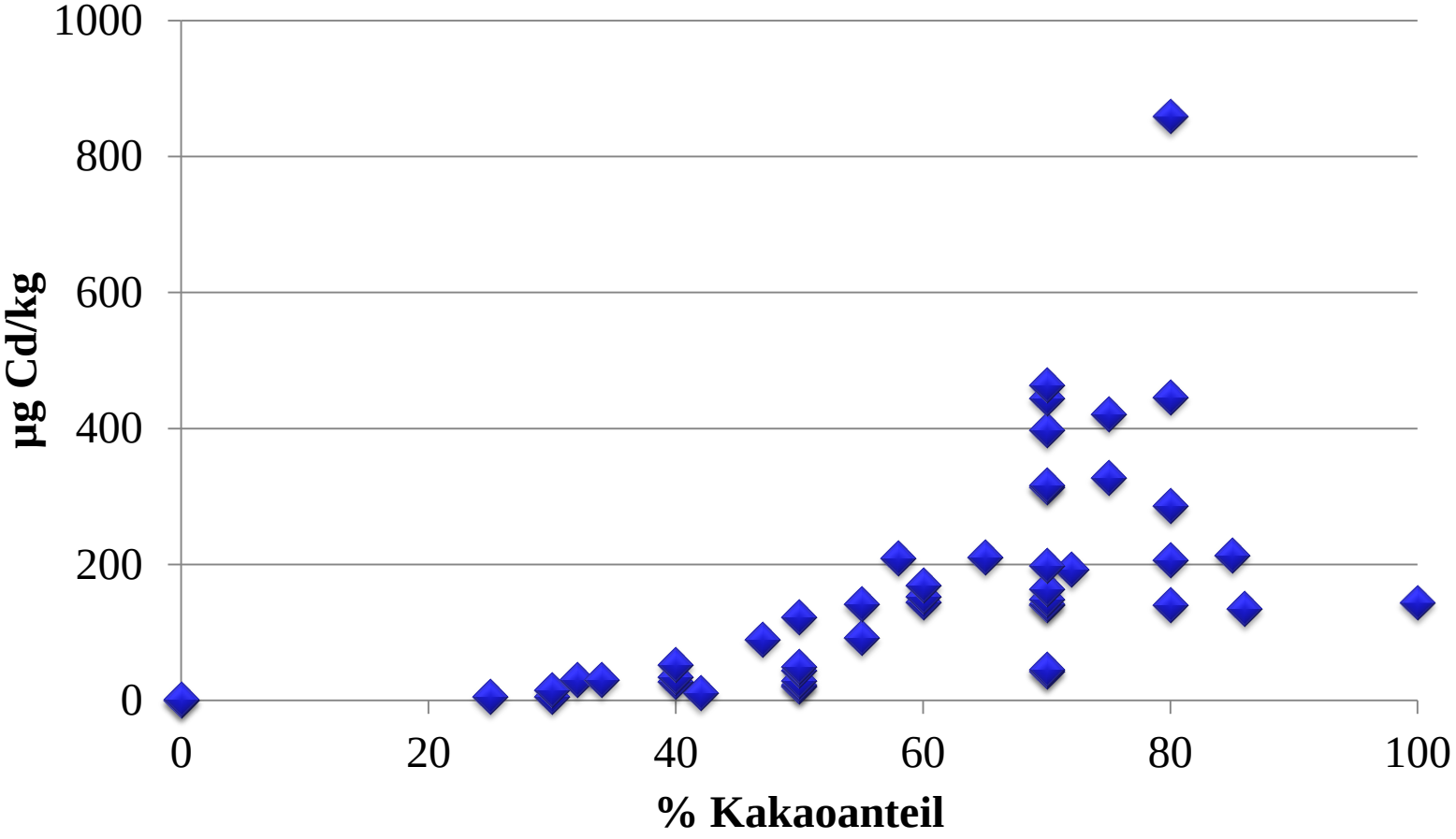
- **Empfehlungen**
  - **BfR empfiehlt die Einführung von Höchstgehalten für Cadmium in Schokolade um Belastungsspitzen abzuschneiden:**
    - **0,3 mg Cd/kg Schokolade:**

      um hohes Maß an gesundheitlichem Verbraucherschutz zu gewährleisten (Kinder):
    - **0,1 mg Cd/kg Schokolade:**
      - PTWI-Auslastung bei diesem Höchstgehalt im Bereich anderer bereits geregelter Lebensmittel
      - Kinder wären besser geschützt

Cd in 40 Schokoladen



Helle – Dunkle Schokoladen

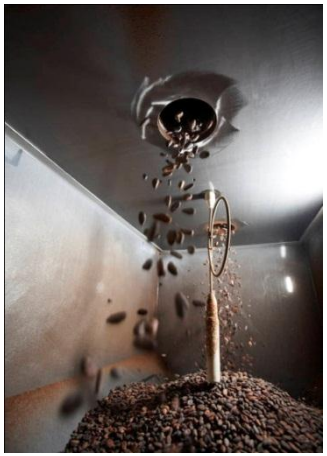


Nicht nur Cadmium!

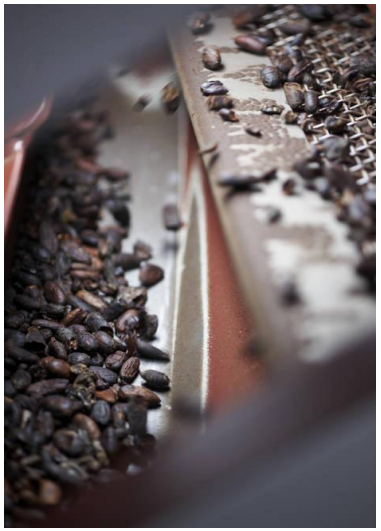
	Median mg/kg
Kalium	4600
Magnesium	1400
Kalzium	597
Eisen	**415**
Natrium	170
Zink	**27**
Mangan	**11**
Kupfer	**11**
Rubidium	10
Strontium	4.6
Barium	**4.1**
Nickel	**2.7**

	Median µg/kg
Chrom	**336**
Kobalt	**226**
Molybdän	**160**
Cadmium	**141**
Selen	43
Vanadium	**30**
Arsen	18
Blei	15
Zinn	5.2
Silber	4.5
Antimon	4.0
Thallium	3.5
Bismut	2.9
Uran	0.9

Reinigen



Rösten



Brechen – Schale entfernen

Mahlen

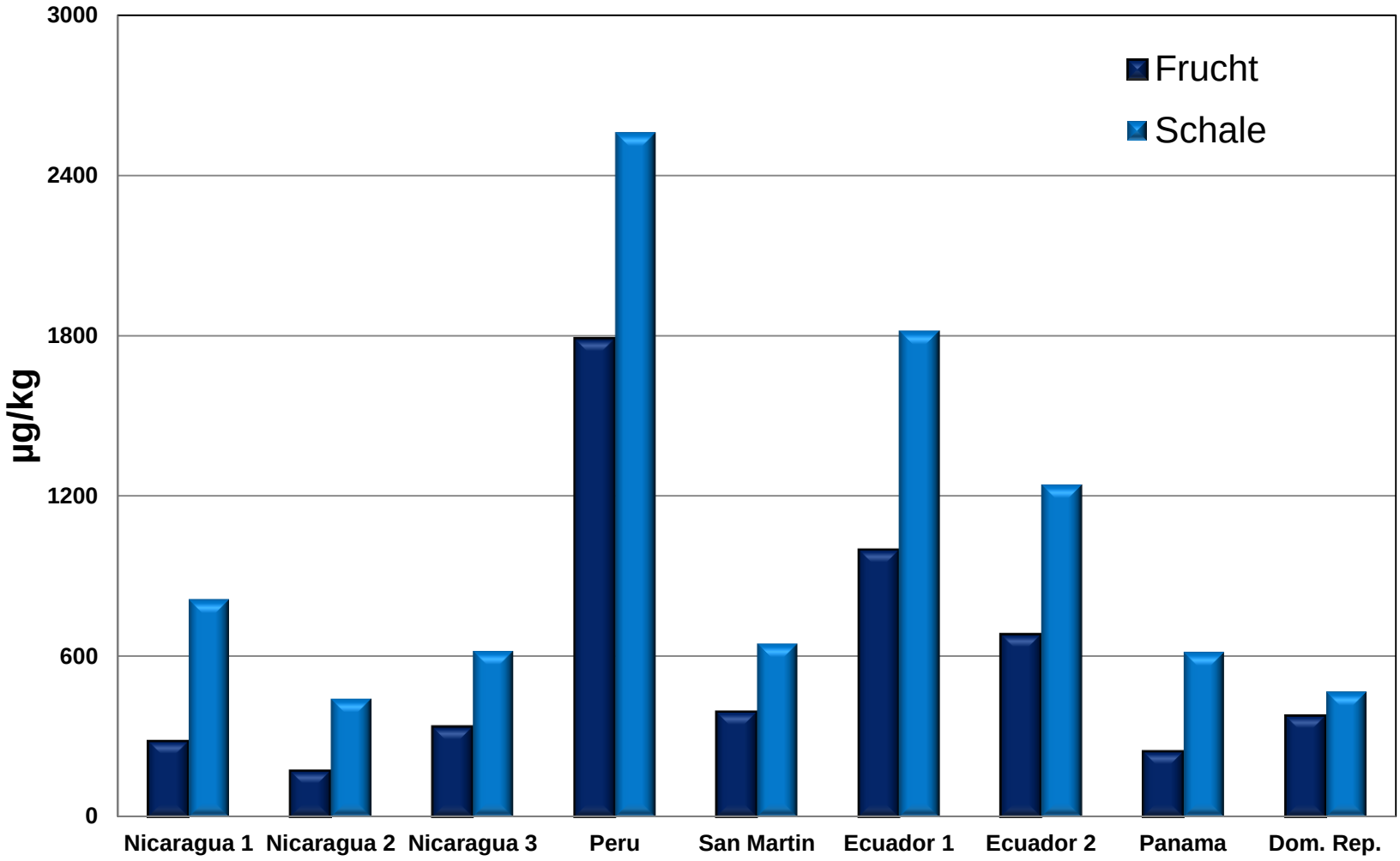
Schokorohmasse

http://www.zotter.at/ 02.11.2009

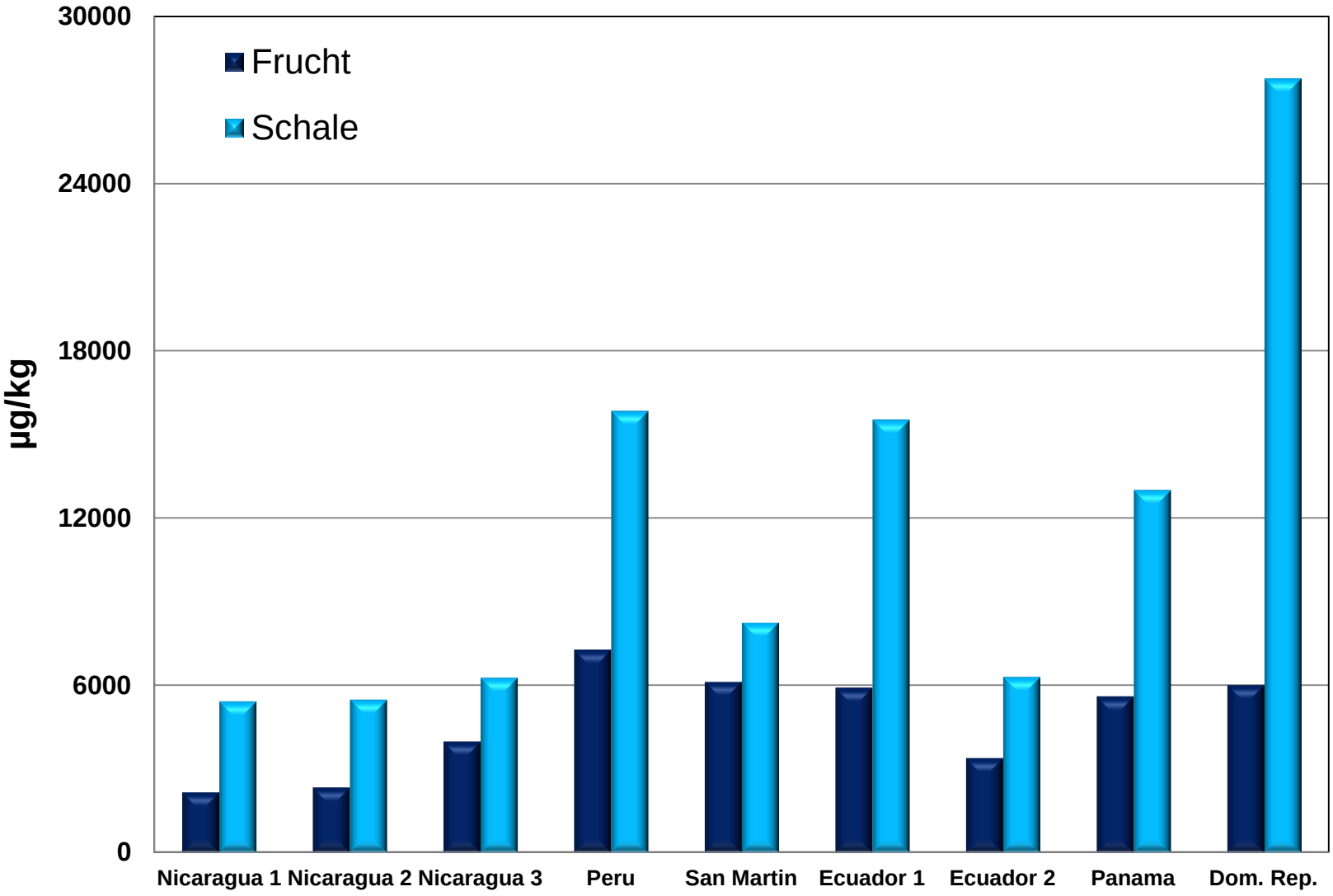
Am Anfang ist die Kakaobohne

Wo sind die (Schwer)metalle?

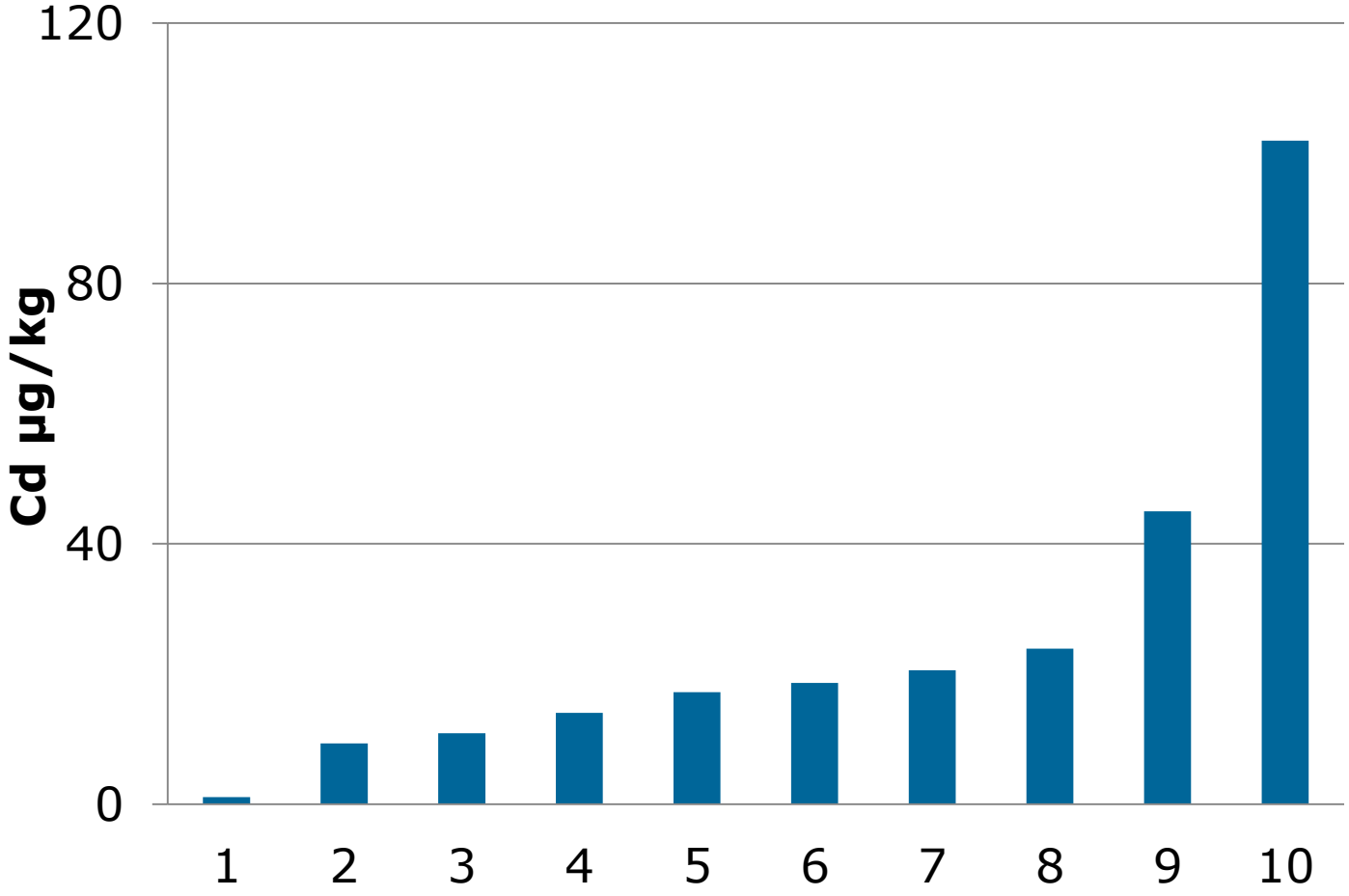
Cadmium


3000
2400
1800
1200
600
0
µg/kg
Frucht
Schale
Nicaragua 1
Nicaragua 2
Nicaragua 3
Peru
San Martin
Ecuador 1
Ecuador 2
Panama
Dom. Rep.

Nickel


30000
24000
18000
12000
6000
0
µg/kg
Frucht
Schale
Nicaragua 1
Nicaragua 2
Nicaragua 3
Peru
San Martin
Ecuador 1
Ecuador 2
Panama
Dom. Rep.

10 Kinderschokoladen



Weitere Arbeiten

- Bestimmung der Bioverfügbarkeit von Cd und anderen Spurenelementen
  - Genormter Schokoladeverzehr
  - Untersuchung der Cd-Konzentration im Blut/Serum & eventuell Urin
  - Massenbilanz
- Bestimmung der Cd-Verbindung(en) im Kakao
- Reevaluierung von Grenzwerten
- Suche nach Kakaosorten die Cd nicht anreichern

Qualität von Österreichischem Rindfleisch in Hinblick auf Spurenlemente

Diplomarbeit Ertl Kathrin 12/2009

Ziele

Gibt es Unterschiede in Hinblick auf…

- Marken
- Herkunft
- Fütterung
- Alter, Geschlecht, und Rasse

ja! Natürlich.

Biokalbin

RINDFLEISCH à la carte

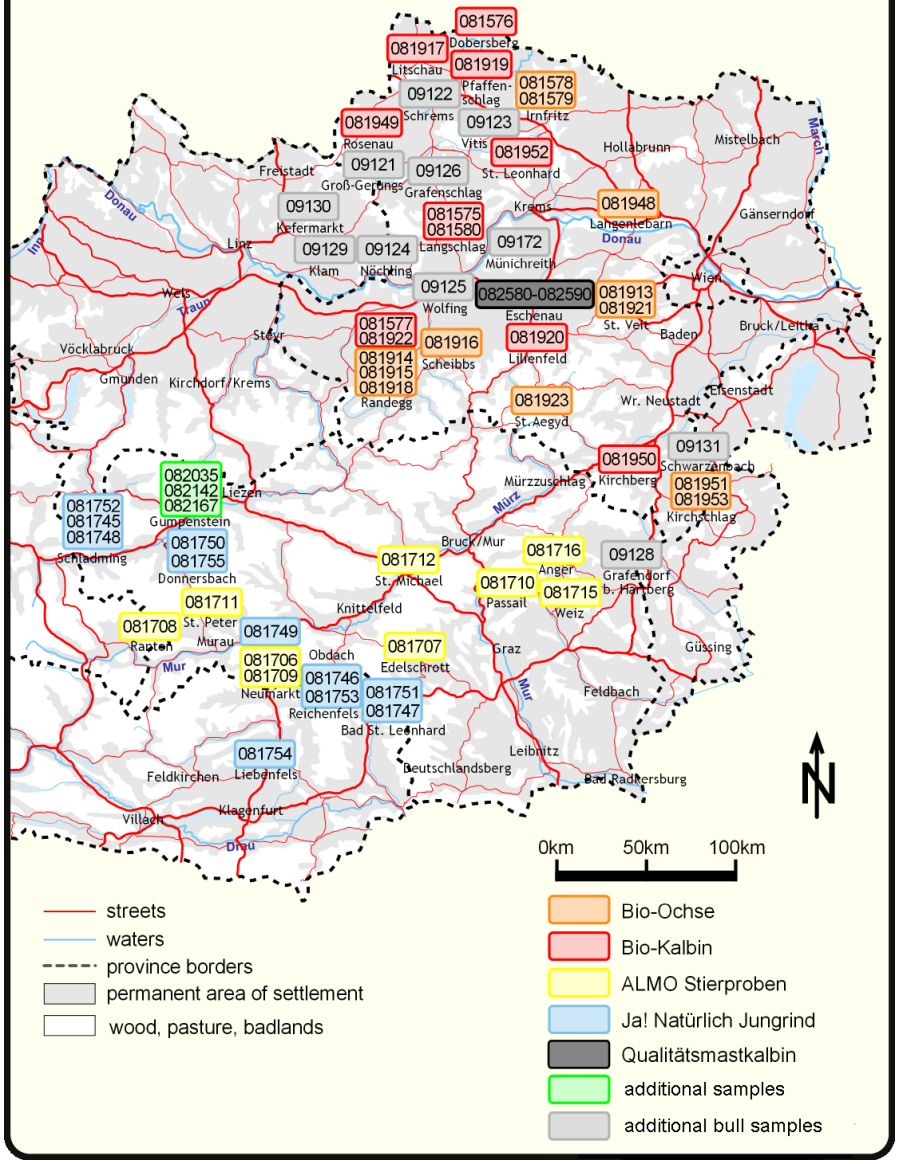
Bioochse

Almo®
Almochsenfleisch aus Österreich

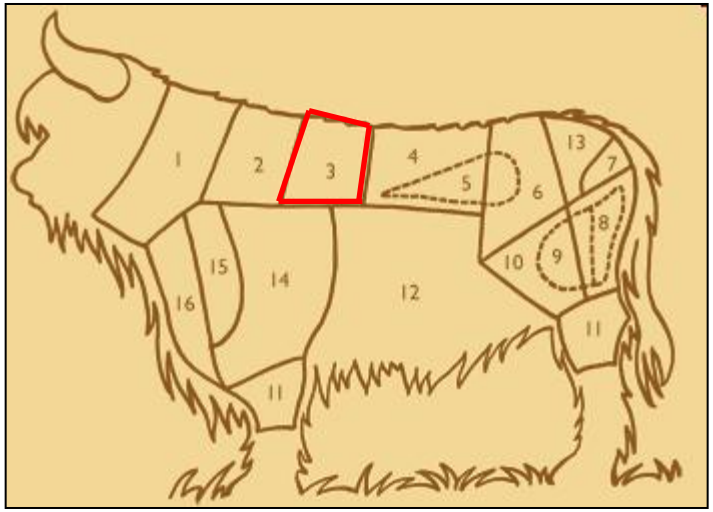
Proben

- Fünf österreichische Rindfleischmarken
- Insgesamt 70 Proben
- Alter der Tiere zwischen 10 – 37 Monate
- Deutsches Simmental, Limousin, Murbodener, Aberdeen Angus und Pinzgauer
- Steiermark, Ober- & Niederösterreich, Kärnten

beef-samples



Vorgangsweise



- Lungenbraten
- Homogenisierung
- Gefriertrocknung
- Aufschluß
- Messung mit ICPMS
- 27 Elemente ... von µg/kg bis mg/kg

Overall element concentrations [mg/kg dry mass]

K	$14.5*10^3 \pm 1.4*10^3$	*$13.5*10^3$ [2]*	**Fe**	53 ± 9	*63 [1]*
S	$8.0*10^3 \pm 0.5*10^3$	-	**Rb**	30 ± 29	*6.5 -22.5 [3]*
P	$7.8*10^3 \pm 0.6*10^3$	*$7.5*10^3$ [2]*	**Cu**	1.6 ± 0.2	*1.8 [1]*
Na	$1.6*10^3 \pm 0.2*10^3$	*$1.7*10^3$ [1]*	**Al**	0.68 ± 0.40	*<1.5 – 3.8 [4]*
Mg	844 ± 72	*633 [1]*	**B**	0.42 ± 0.19	*0.19 – 0.39 [3]*
Zn	173 ± 26	*160 [1]*	**Se**	0.28 ± 0.15	*0.23 – 0.51 [3]*
Ca	123 ± 11	*146 [1]*	**Mn**	0.23 ± 0.04	*0.16 – 0.24 [4]*

essential possibly essential not essential

[1] Souci, S; Fachmann, W.; Kraut, H. *Food Composition and Nutrition Tables*; Scientific Publisher: Stuttgart, 2000

[2] Huerta- Montauti, D.; Villa, V.; Arenas de Moreno, L.; Rodas, A.; Giuffrida- Mendoza, M.; Huerta- Leidenz, N. *J. Muscle Foods* 2007, 18, 273-252

[3] Franke, B.; Haldimann, M; Gremaud, G.; Bosset, J.; Hadorn, R.; Kreuzer, M. *Eur. Food Res. Technol.* 2008, 227, 701-708

[4] Sager, M. *Ernährung / Nutrition* 2005, 29, 199-206

Element concentrations [µg/kg dry mass]

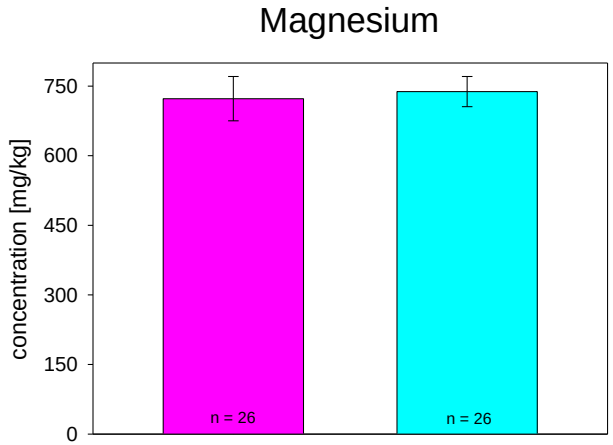
Sr	51 ± 19	95 – 186 [4]	**Co**	5 ± 3	<20 [4]
As	23 ± 23	15 [5]	**Hg**	3 ± 1	1.8 [6]
Mo	19 ± 10	51 – 167 [5]	**V**	1 ± 1	0.4 – 4 [3]
Ba	16 ± 11	27 – 54 [2]	**Cd**	1 ± 1	0.8 [5]
Ni	14 ± 10	76 – 171 [4]	**Sb**	1 ± 1	-
Cr	8 ± 8	< 190 [4]	**U**	1 ± 1	0.18 [6]
Pb	5 ± 2	14 [5]			

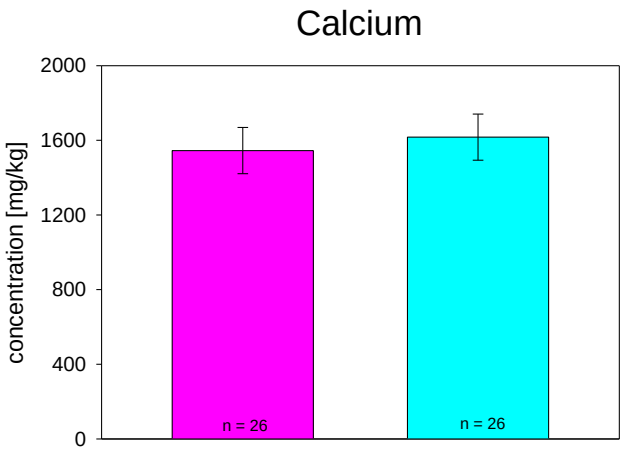
essential possibly essential not essential

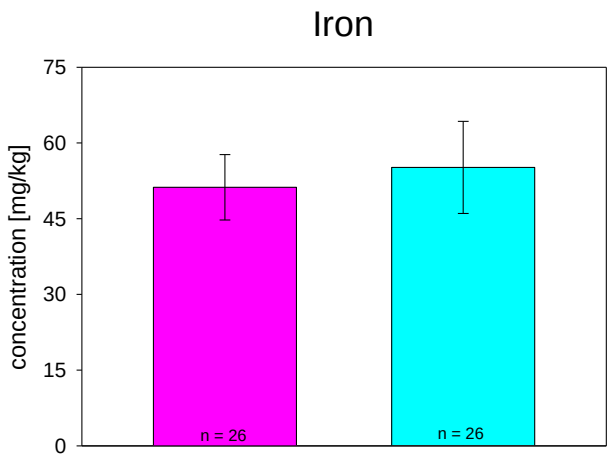
[5] Lopez Alonso, M.; Montana, F.; Miranda, M.; Castillo, C.; Hernandez, J.; Benedito, L. *BioMetals* 2004, 17, 389-397

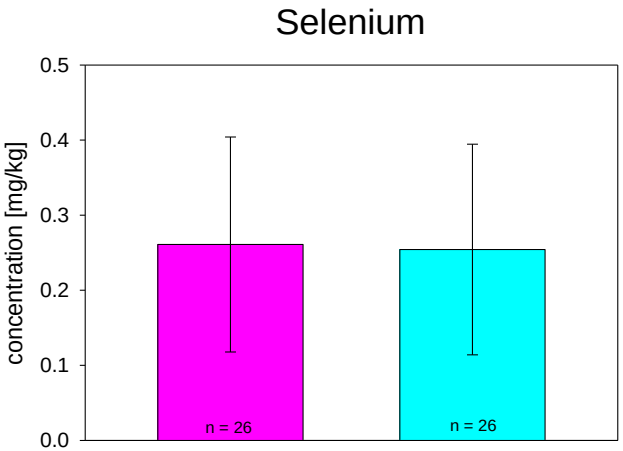
[6] Miranda, M.; Alonso, M; Castillo, C.; Hernandez, J.; Prieto, F.; Benedito, *J. Eur. Food Res. Technol.* 2003, 216, 284-289

♀ versus ♂

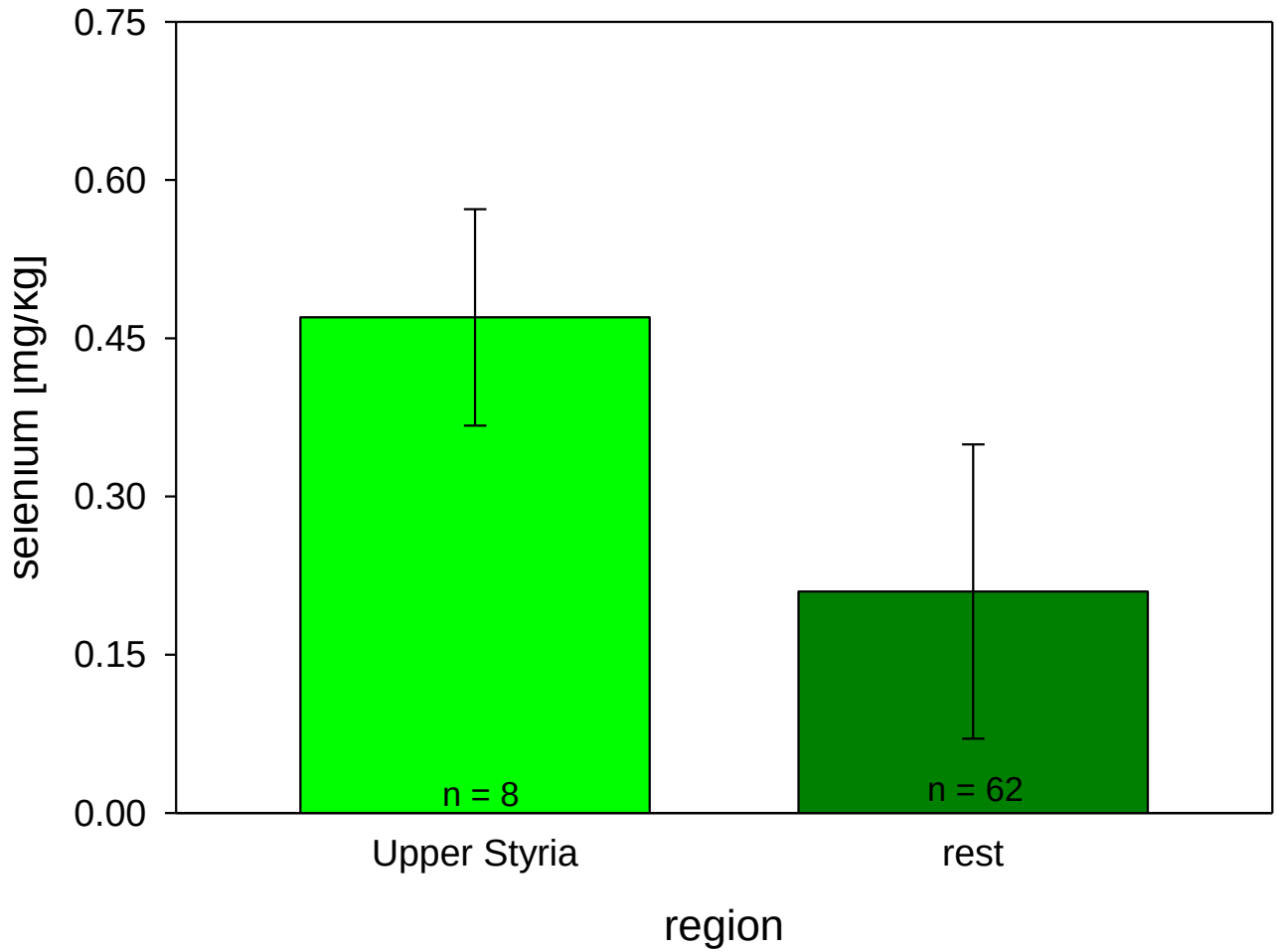

Magnesium
concentration [mg/kg]
750
600
450
300
150
0
n = 26
n = 26


Calcium
concentration [mg/kg]
2000
1600
1200
800
400
0
n = 26
n = 26

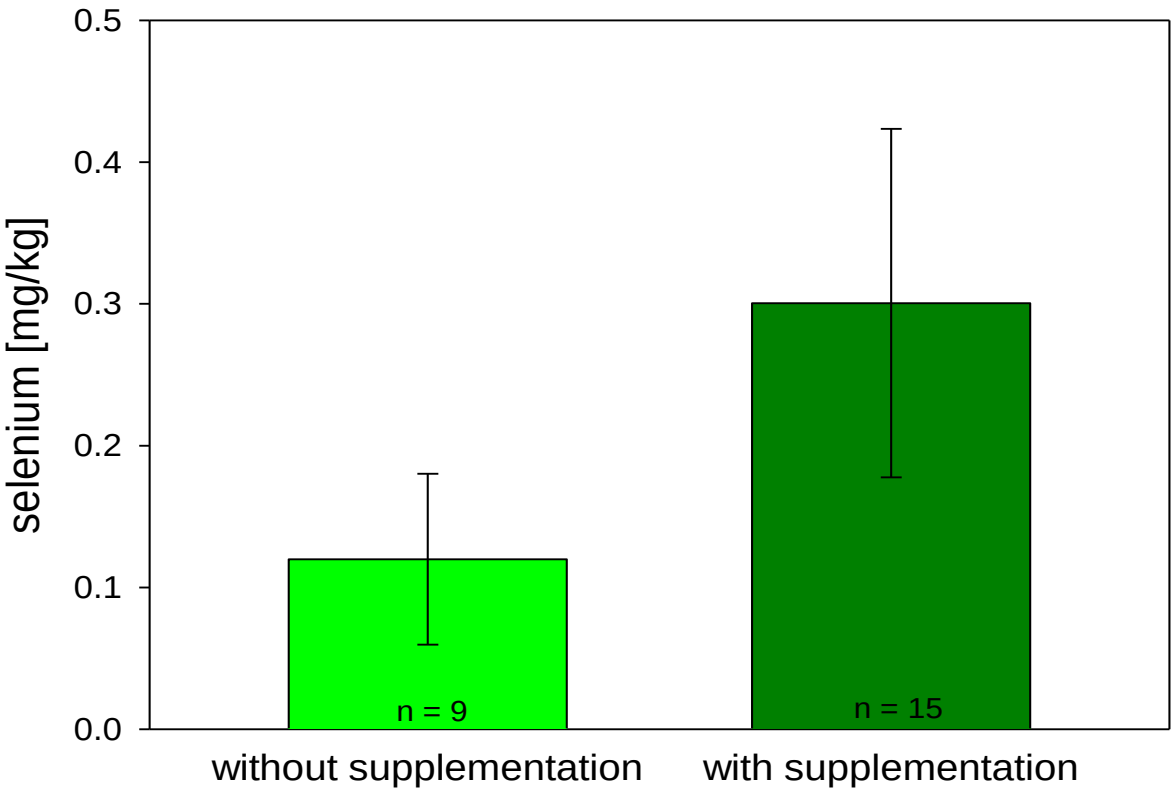

Iron
concentration [mg/kg]
75
60
45
30
15
0
n = 26
n = 26


Selenium
concentration [mg/kg]
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
n = 26
n = 26

Region

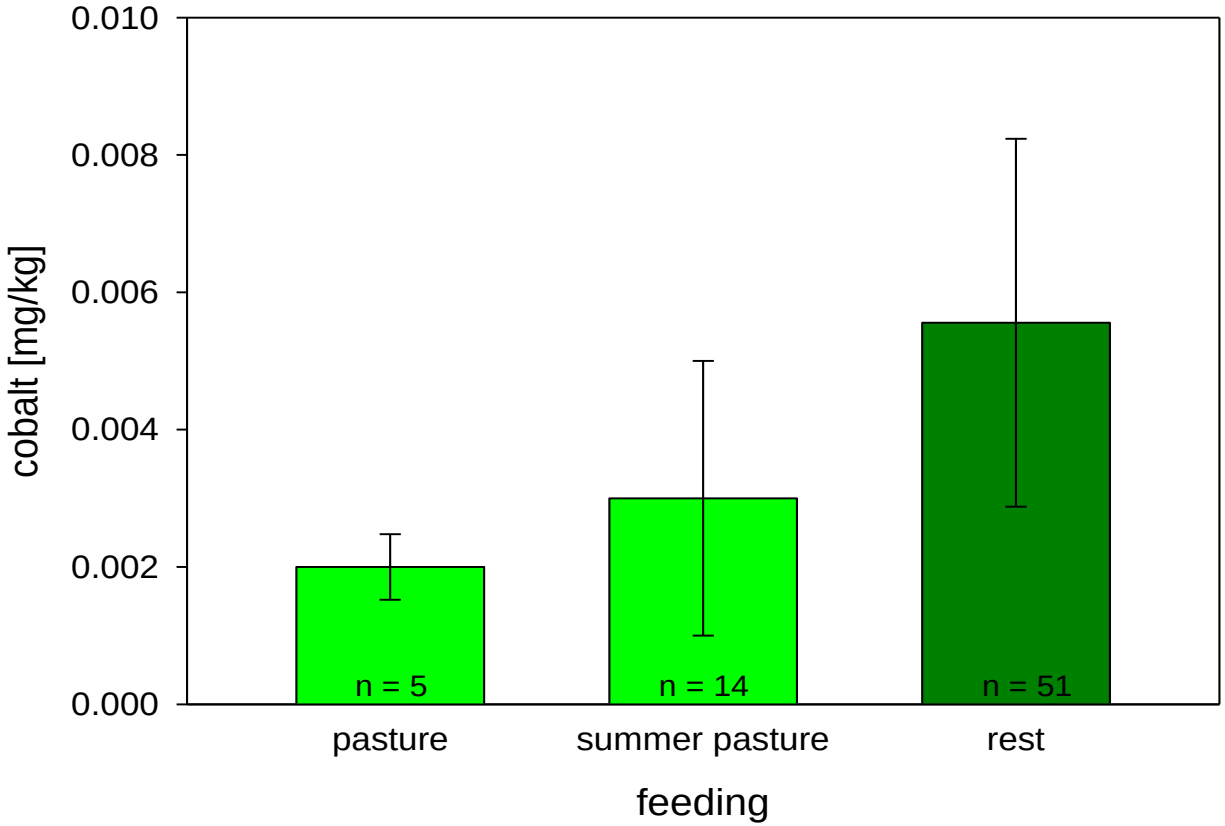

0.75
0.60
0.45
0.30
0.15
0.00
selenium [mg/kg]
n = 8
n = 62
Upper Styria
rest
region

Fütterung Se



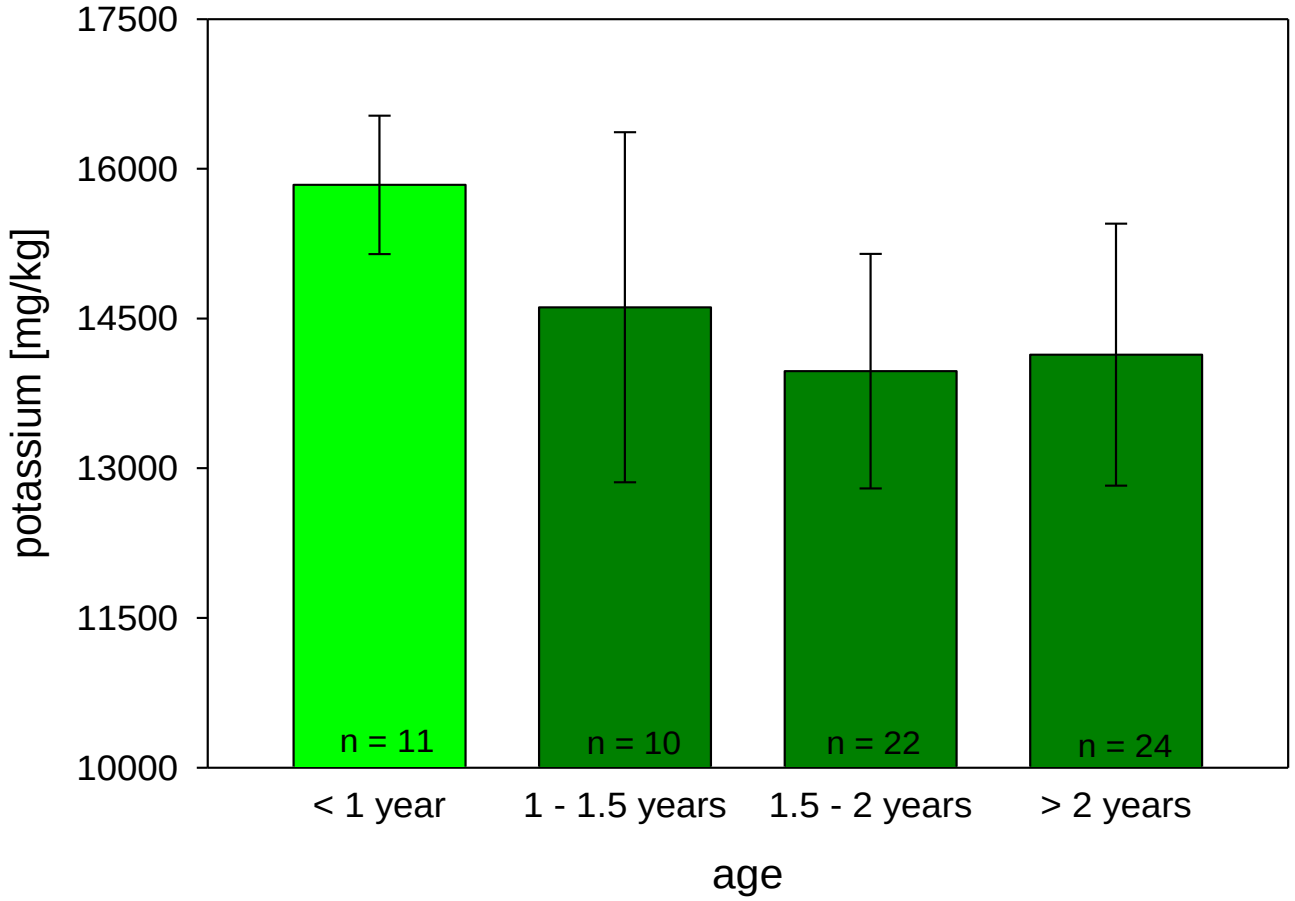
Typische Konzentration [http://www.vilomix.com/start.html 01.09.2009]
Se … 25-50 mg/kg → tägliche Aufnahme : ca. 2.5 – 5.0 mg

Fütterung Co

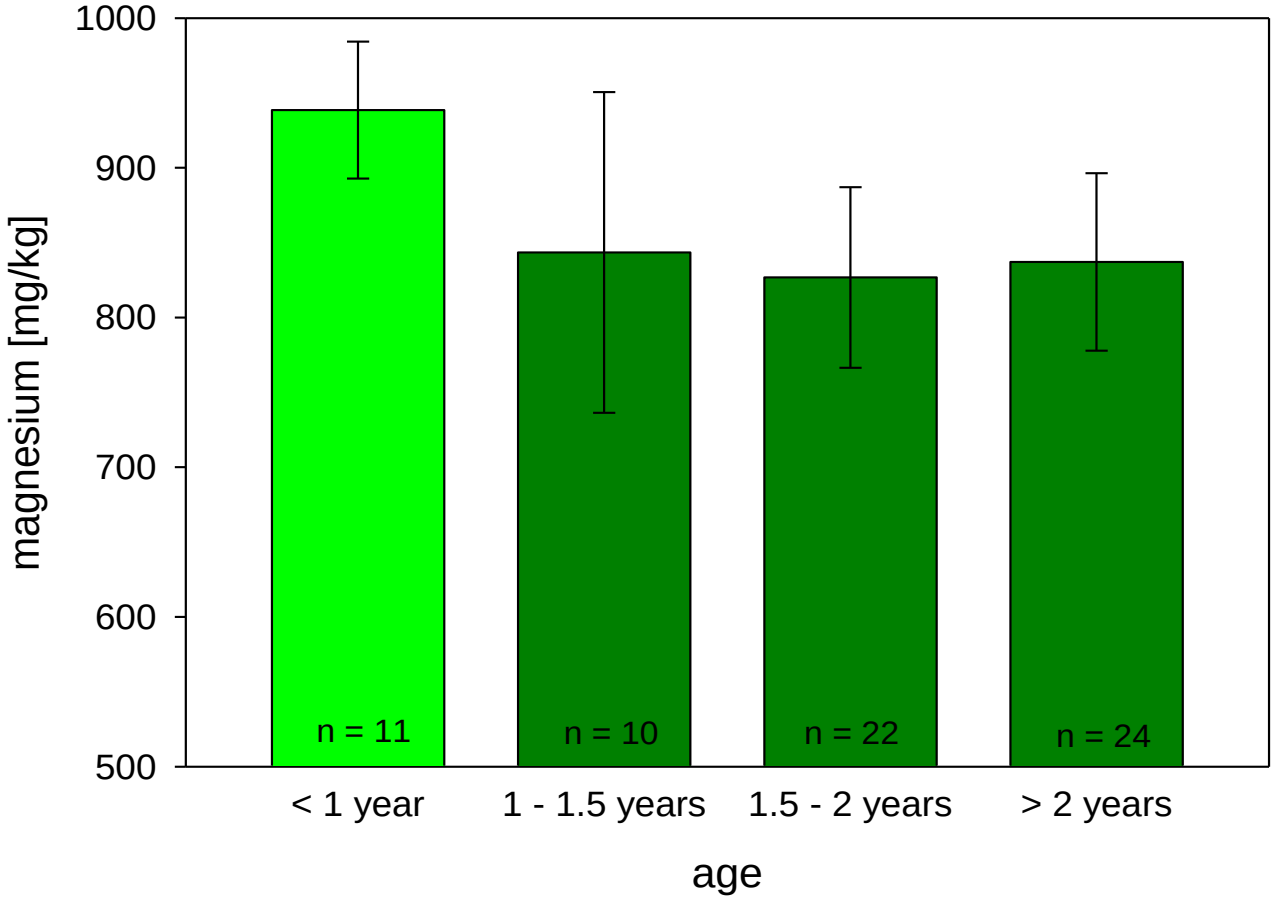


Typische Konzentration [http://www.vilomix.com/start.html 01.09.2009]
Co … 25-150 mg/kg → tägliche Aufnahme: ca. 2.5 – 15 mg

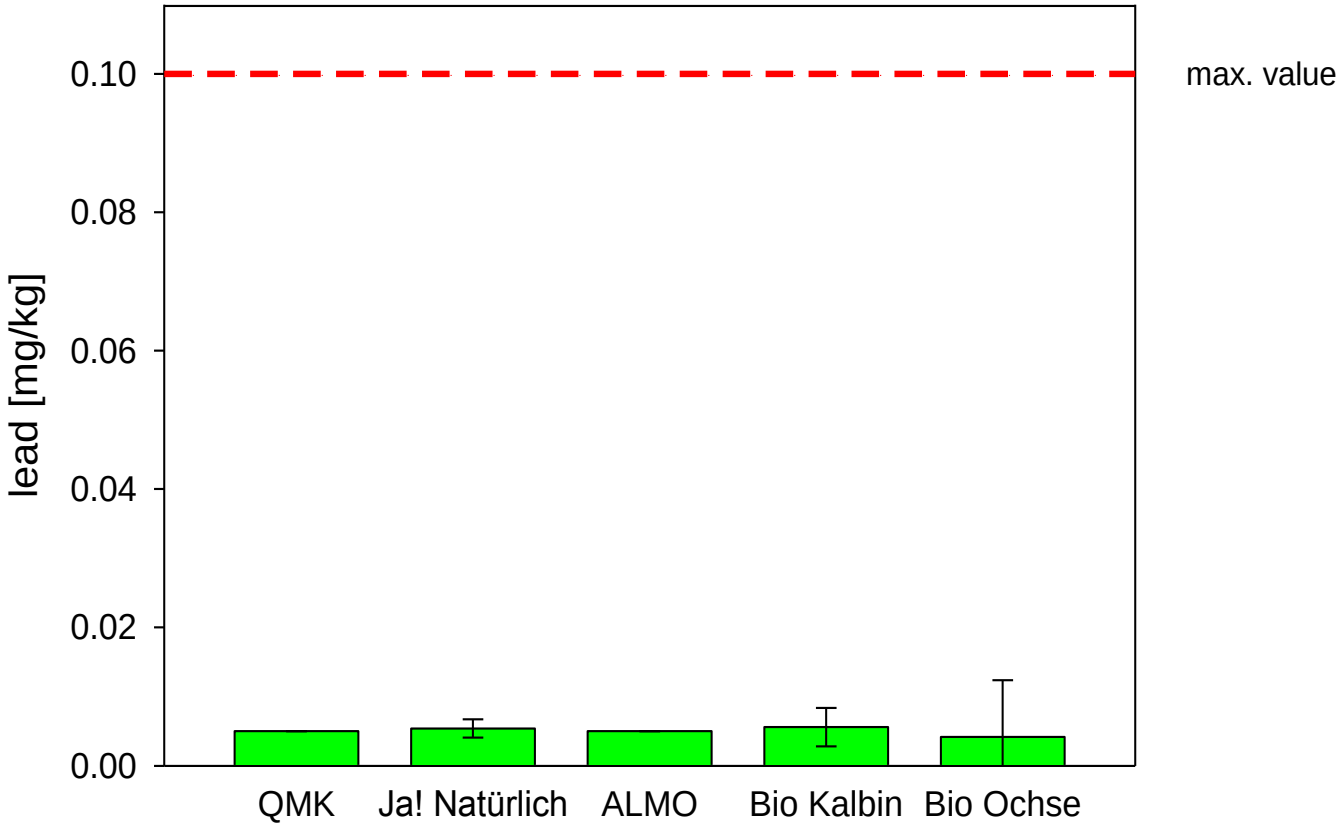
Alter K


17500
16000
14500
13000
11500
10000
potassium [mg/kg]
n = 11
n = 10
n = 22
n = 24
< 1 year
1 - 1.5 years
1.5 - 2 years
> 2 years
age

Alter Mg


1000
900
800
700
600
500
magnesium [mg/kg]
n = 11
n = 10
n = 22
n = 24
< 1 year
1 - 1.5 years
1.5 - 2 years
> 2 years
age

Konsumentensicherheit

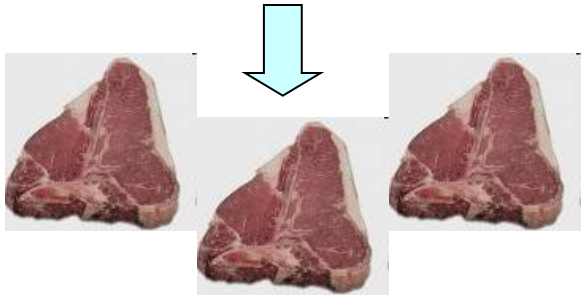


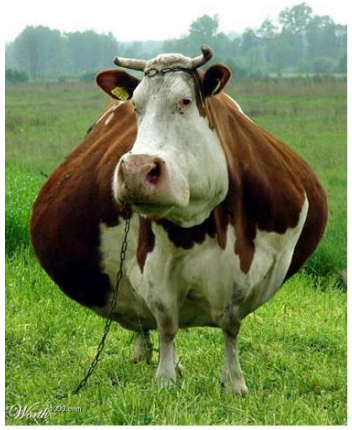
Maximum value EG 466/2001

Tolerierbare maximale Aufnahme (OL)*

*Institute of Medicine; *Dietary Reference Intakes*, National Academy Press: Washington D.C., 2000

	OL [mg/Tag]	Fleisch [kg]		OL [mg/Tag]	Fleisch [kg]
Zn	40	0.6	**Cu**	10	17
Mg	350	1.4	**B**	20	77
P	4000	1.7	**Ni**	1	90
Fe	45	2.3	**Mo**	2	129
Se	0.4	2.4	**Mn**	11	133
Na	2300	4.4	**V**	1.8	735





Zusammenfassung

- „Bio" ⇨ Gute Qualität in Hinblick auf Schweremetalle
- Kaum Unterschiede in Hinblick auf Marken, Rase und Geschlecht
- Geringe Unterschiede in Hinblick auf Fütterung und Region

Schokolade oder Rindfleisch?

	Schokolade mg/kg	Rindfleisch* mg/kg
Kalium	4600	14500
Magnesium	1400	850
Kalzium	597	123
Eisen	**415**	**53**
Natrium	170	1600
Zink	**27**	**176**
Mangan	**11**	**0.23**
Kupfer	**11**	**1.6**
Rubidium	10	30
Strontium	4.6	0.051
Barium	4.1	0.016
Nickel	**2.7**	**0.014**

	Schokolade µg/kg	Rindfleisch* µg/kg
Chrom	**336**	**10**
Kobalt	**226**	**5**
Molybdän	**160**	**19**
Cadmium	**141**	**1**
Selen	43	280
Vanadium	**30**	**1**
Arsen	18	23
Blei	15	5
Zinn	5	-
Silber	5	-
Antimon	4	1
Thallium	4	-

CSI Graz

Röntgenaufnahme

Computer Tomogram

Vallant et al Clin Toxicol 46, 566-569 2008

CSI Graz

"Rätsel über Quecksilber Opfer: Experten sagen es war versuchter Mord!"

"Wer will mich umbringen?"

"Mysteriöse Vergiftung: Steirer im Krankenhaus"

Intravenöse Quecksilber Injektion

CSI: Graz

35-jähriger Steirer liegt mit schweren Vergiftungen im Spital

Rätsel um das Quecksilberopfer: Experten tippen auf Mordversuch

Mittwoch, 12. Juli 2006 — ÖSTERREICH — Seite 11

Steirer (35) bangt nach einer Quecksilbervergiftung weiter um seine Gesundheit:

„Wer sollte mich töten wollen?"

Rätselhafte Vergiftung: Obersteirer im Spital

Wie kam ein 35-jähriger Obersteirer zu einer schweren Quecksilbervergiftung? Staatsanwaltschaft und Landeskriminalamt ermitteln.

HANS BREITEGGER

Es ist nicht nur ein mysteriöser Kriminalfall, der seit Wochen die Mordgruppe des Landeskriminalamtes und die Staatsanwaltschaft Leoben beschäftigt, sondern auch ein ungewöhnlicher. Denn ein Mordanschlag oder vorsätzliche Körperverletzung mit Quecksilber kommt selten vor. Noch seltener ist es, das sich jemand selbst mit diesem Schwermetall vergiften will. Ein 35-jähriger Obersteirer jedenfalls weist eine hohe Konzentration an Quecksilber auf. Laut Ärzten muss das „Gift" injiziert worden sein. Der Betroffene selbst weiß darauf keine Antwort.

Verfolgungsjagd

Diese schwere Quecksilbervergiftung wurde bereits im April im Klagenfurter Landeskrankenhaus festgestellt. Dorthin hatte sich der Obersteirer nach einer wilden Verfolgungsjagd mit der Polizei begeben.

Was war damals geschehen: Autofahrer alarmierten über Notruf die Polizei und meldeten einen Raser, der die Straßen mit lebensgefährlichen Manövern unsicher machte. Anhaltungsversuche scheiterten. Angeblich wäre dabei ein Dienststellenleiter der Polizei – der den Autofahrer kannte – beinahe überfahren worden. Angeblich sind danach zwei Schüsse gefallen. Der besagte Beamte soll geschossen haben.

Nach einer wilden Verfolgung wurde der Autoraser schließlich gestellt: es war der 35-jährige Mann mit der Quecksilbervergiftung. Hat die Vergiftung diese Horrorfahrt ausgelöst? Darauf konnte bis heute keine Antwort gefunden werden.

Faktum ist, dass sich der Obersteirer seither immer wieder in Spitalsbehandlung befindet. Auch dieser Tage wurde er wieder operiert. Man versucht Ablagerungen soweit wie möglich operativ zu entfernen. Doch die Lunge des Opfers soll schwer geschädigt sein.

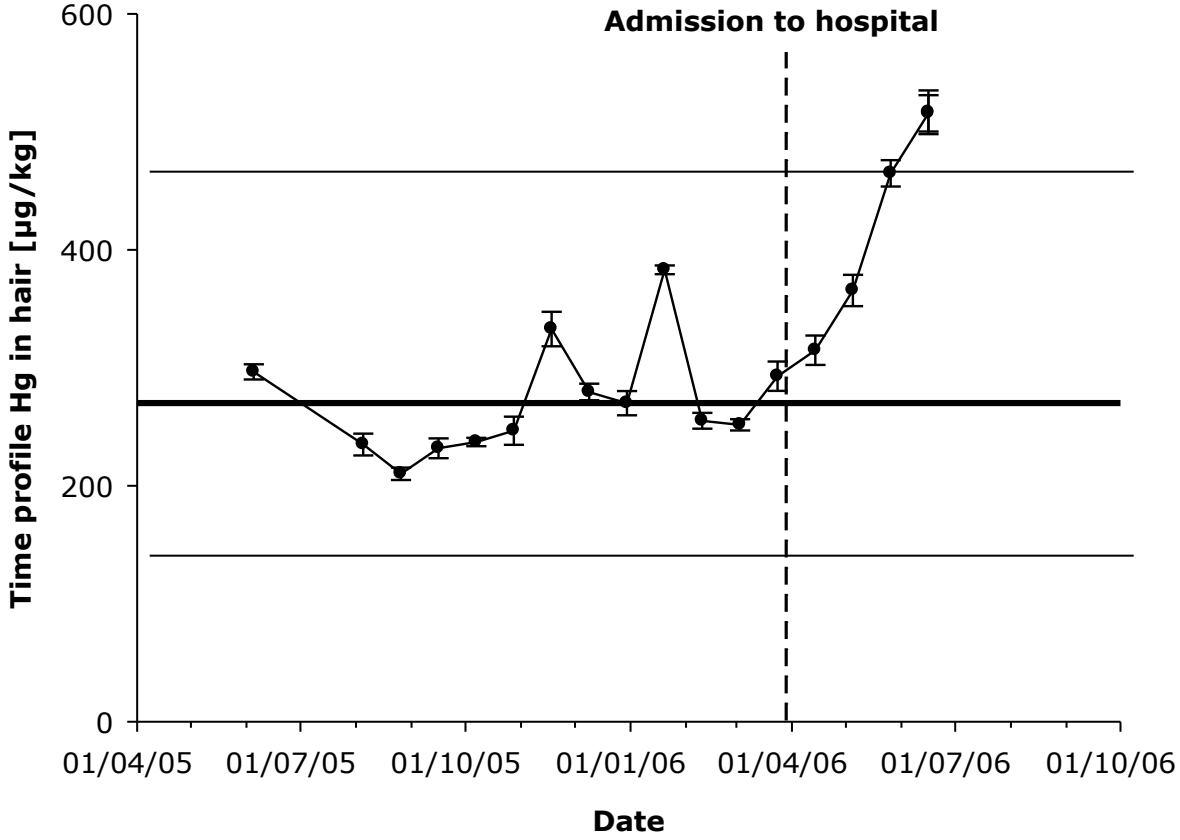
> „Es gibt gerichtliche Vorerhebungen gegen unbekannte Täter."
> **Reinhard Kloibhofer,** Pressesprecher

Vorerhebungen

Reinhard Kloibhofer, Pressesprecher der Staatsanwaltschaft Leoben, bestätigt, dass gegen unbekannte Täter wegen Verdachtes der absichtlichen schweren Körperverletzung gerichtliche Vorerhebungen eingeleitet wurden. „Wir haben ein chemisches und ein medizinisch-toxikologisches Gutachten in Auftrag gegeben."

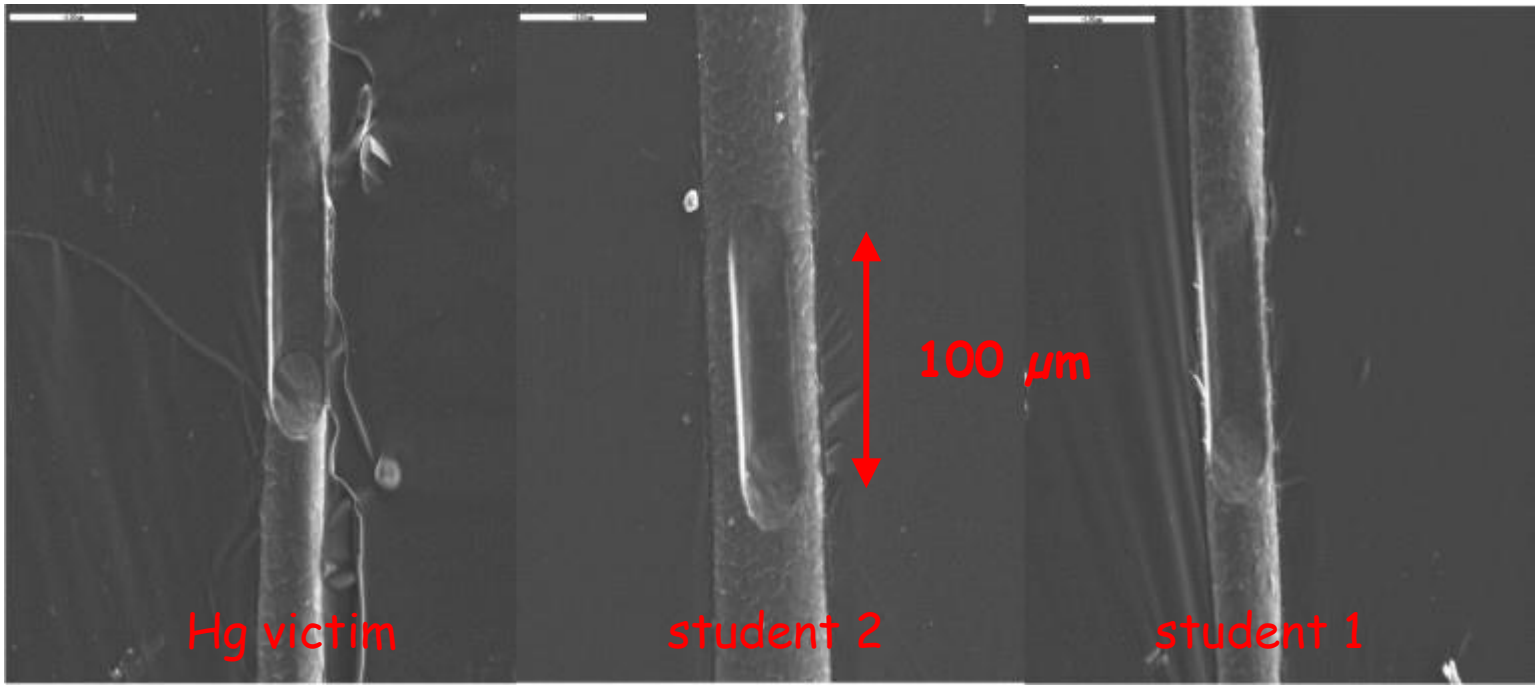
Über die Verfolgungsjagd und die angebliche „Schießerei" weiß der STA-Pressesprecher aber noch nichts. „Bei uns ist noch keine Anzeige eingelangt."

Veränderung der Hg Konzentration im Haar des "Opfers" nach Aufschluss



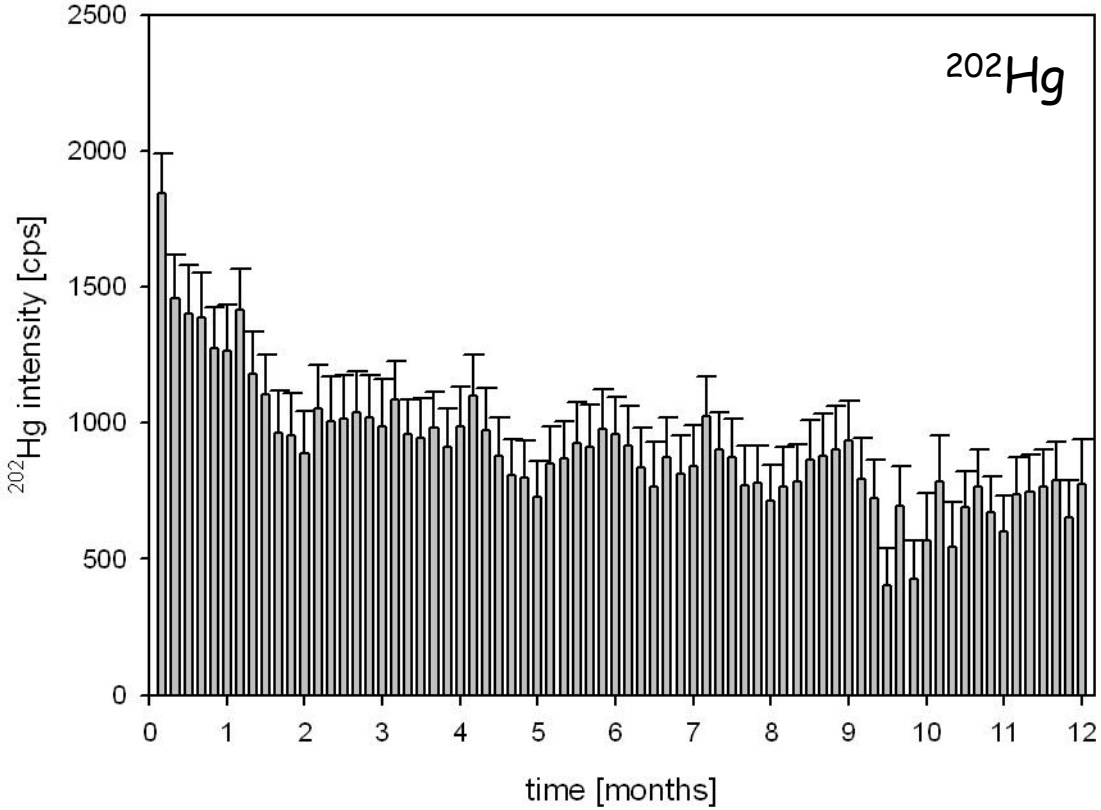
(Vallant et al. 2008)

Einzelhaaranalyse



100 µm scan of single hair strands – spot size 40 µm

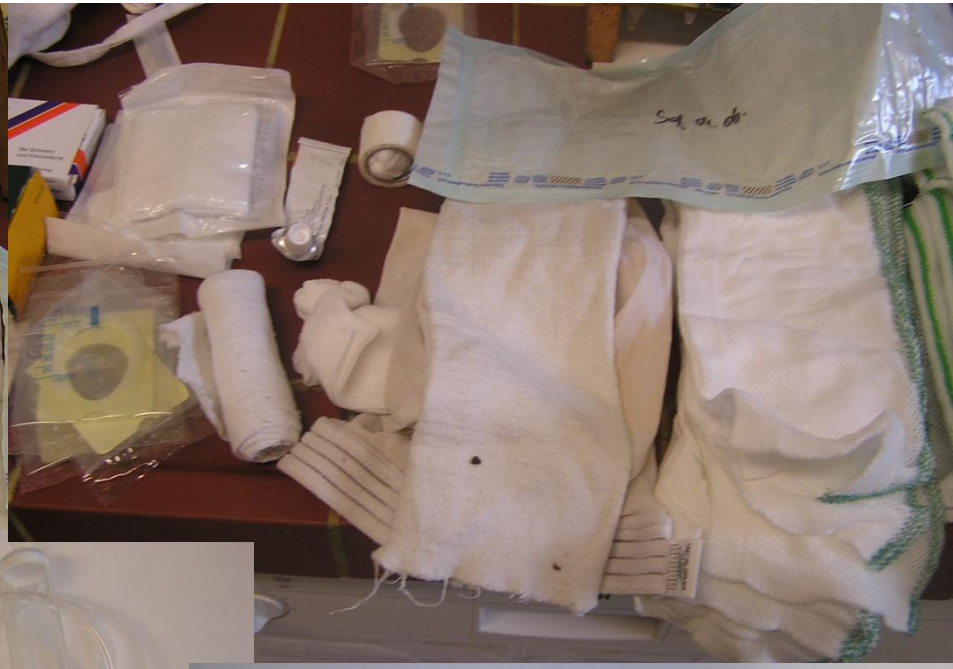
Veränderung der Hg Konzentration im Haar des "Opfers"

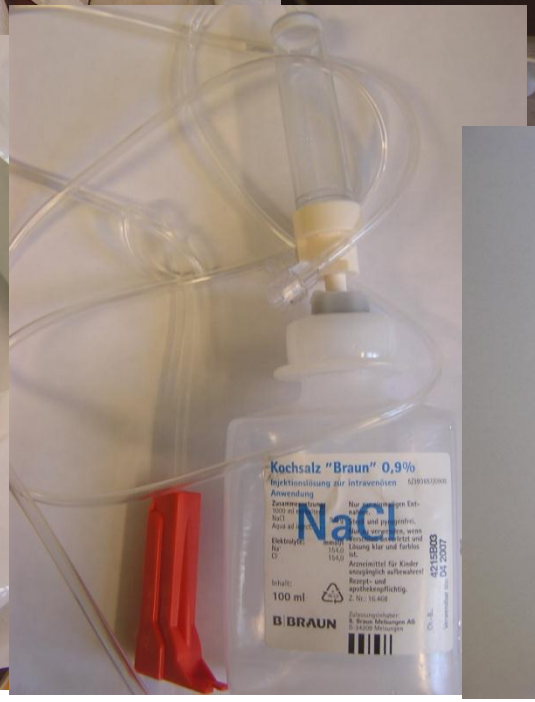


root → tip

(60%, 10 Hz, 40 µm, 16 µm/s, 1.2 l He/min)

flammazine
Notfall-Beatmungstuch
Kontaktschutz bei Atemspende
Laerdal




Kochsalz "Braun" 0,9%
Injektionslösung zur intravenösen Anwendung
NaCl
100 ml
B.BRAUN

Verurteilung des "Opfers"

Urteil im „Quecksilberprozess“

Im sogenannten "Quecksilberprozess" hat es Donnerstag in Leoben ein Urteil gegeben: Der 37 Jahre alte Angeklagte wurde zu 15 Monaten bedingt verurteilt. Der Mann musste sich wegen Verleumdung vor Gericht verantworten.

orf.at – 2008-05-29