Christiane Becker, Bernhard Michalke,
Klaus Schümann, Wilhelm Windisch (Hrsg.)

Doppelfokus: Speziesanalytik und Januskopf Eisen

Herbert Utz Verlag · München

Schriftenreihe der Gesellschaft für Mineralstoffe und Spurenelemente e.V.

Band 6

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Wiedergabe auf fotomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben – auch bei nur auszugsweiser Verwendung – vorbehalten.

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH · 2012

ISBN 978-3-8316-4215-1

Printed in EC
Herbert Utz Verlag GmbH, München
089-277791-00 · www.utzverlag.de

Vorwort

Die 27. Jahrestagung der Gesellschaft für Mineralstoffe und Spurenelemente e.V. (GMS) fand vom 06. bis 08. Oktober 2011 am Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung um Umwelt der Technischen Universität München statt. Unter dem Generalthema „Doppelfokus: Speziesanalytik und Januskopf Eisen" sollte die enge Verbindung zwischen Analytik und Physiologie am Beispiel des ambivalenten Charakters des Spurenelements Eisen aufgezeigt werden. Darüber hinaus stellte die Jahrestagung der GMS wieder ein Forum zur Präsentation und Diskussion neuer Ergebnisse der aktuellen Spurenelementforschung von der Analytik bis zur Ökologie.

Ohne Spurenelemente gäbe es kein Leben. Ihre unverzichtbare Rolle in lebenden Zellen üben Spurenelemente jedoch immer in Verknüpfung mit Biomolekülen wie z.B. mit Strukturproteinen oder Enzymen aus. Entscheidend ist hierbei die spezifische Bindungsform mit dem Trägermolekül, die sogenannte Elementspezies. Je nach Oxidationsstufe des Elements, seiner Mobilität und Bioverfügbarkeit können aber auch unerwünschte und toxische Spezies entstehen. Aus diesem Grunde stellt die Speziesanalytik eine Schlüsselkompetenz zur Aufklärung von Metabolismus, Transportpfaden und Wirkmechanismen von Spurenelementen auf allen Ebenen der Biosphäre dar.

Eisen ist ein hochaktuelles Beispiel für die zweischneidige, janusköpfige Natur der Spurenelemente: Einerseits leiden viele Menschen insbesondere in der Dritten Welt unter den z.T. schwerwiegenden Folgen von Eisenmangel während Schwangerschaft und Wachstum. Andererseits birgt eine Überversorgung an Eisen das Risiko einer verstärkten Symptomatik von Infektionen (z.B. Malaria) und chronischen Erkrankungen. Der Schlüssel dieser ambivalenten Rolle des Eisens liegt in der Eisenhomöostase, deren Steuerung mit der Aktivität des Immunsystems und auch mit der Karzinogenese verwoben ist. Es versteht sich von selbst, dass die Speziesanalytik auch hier einen maßgeblichen Beitrag zur Aufklärung dieser Zusammenhänge leistet.

Mit der inzwischen traditionellen *Evening Lecture der GMS* wurde das wissenschaftliche Programm am Vorabend der eigentlichen Jahrestagung eröffnet (06. Oktober 2011). Dr. Noel Solomons (Center for Studies of Sensory Impairment, Aging and Metabolism, Guatemala) bot mit seinem Vortrag zum Thema „Problems of Adequate Iron Supply in Developing Countries“ aus erster Hand einen tiefen Einblick in die Probleme der Eisenversorgung der Menschen in der Dritten Welt. Am darauf folgenden Tag wurden jüngste Erkenntnisse aus dem Bereich der Speziesanalytik präsentiert. Das Spektrum reichte von metallischen Nanopartikeln über Eisen bis zur Differenzierung von Manganspezies in Gewebe bei neurodegenerativen Erkrankungen. Danach folgte das Thema „Januskopf Eisen“. Da dieses Spurenelement neben seinen essentiellen Funktionen im Körper auch hochtoxisch und infektionsfördernd sein kann, muss dessen Menge auf allen Ebenen des Organismus präzise kontrolliert werden.

Weitere Vorträge und Posterbeiträge über Selen, Mangan, Chrom und Kupfer sowie Schwermetalle rundeten die Tagung ab. Insgesamt nahmen etwa 50 Besucher, zeitweise ergänzt durch weitere Zuhörer aus den Reihen der TUM, an der Präsentation und intensiven Diskussion von 14 wissenschaftlichen Vorträgen und 9 Postern teil.

Die Jahrestagungen der GMS leben auch von der Qualität der Posterbeiträge, deren Abstracts in den Tagungsband stets mit publiziert werden. Auch diesmal war die Qualität der Poster lobenswert hoch. So konnte ein Posterpres an Stefanie Volland (Department Zellbiologie, Abteilung Pflanzenphysiologie, Universität Salzburg, Österreich) für ihr Poster zum Thema „Impact of Chromium and Iron and their Intracellular Sequestration in the Unicellular Green Alga *Micrasterias denticulata*“ vergeben werden.

Wissenschaftliche Veranstaltungen wie die Jahrestagung der GMS können in dieser Qualität verständlicherweise nicht ohne organisatorische, strukturelle und finanzielle Unterstützung durchgeführt werden. Die Tagungspräsidenten und das Organisationskomitee bedanken sich deshalb herzlich bei den vielen Sponsoren der 27. Jahrestagung der GMS.

Abschließend möchten wir uns als Tagungspräsidenten sehr herzlich beim Präsidenten und den Mitgliedern der GMS sowie allen Referentinnen und Referenten der Tagung für ihr großes Engagement bedanken. Dies gilt selbstverständlich auch den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Tierernährung der Technischen Universität München, die für einen angenehmen und reibungslosen Tagungsablauf gesorgt hatten. Den größten Dank verdient ohne Zweifel Frau Dr. Christiane Becker, die an der Organisation der Tagung und der Zusammenstellung des Tagungsbandes maßgeblich mitgewirkt hat.

Zuletzt dürfen wir den Leserinnen und Lesern viel Freude bei der Lektüre des Tagungsbandes wünschen, auch wenn es nicht gelungen ist, alle Referentinnen und Referenten zur Lieferung eines Manuskripts zu bewegen. Umso mehr sei allen Autorinnen und Autoren aufs Herzlichste gedankt, die sich die Mühe gemacht haben, ihre Vorträge und Posterbeiträge in den vorliegenden Textbeiträgen zusammenzufassen.

Prof. Dr. Bernhard Michalke
Prof. Dr. Klaus Schümann
Prof. Dr. Wilhelm. M. Windisch
(Tagungspräsidenten)

Freising, im August 2012

Inhaltsverzeichnis

Vorwort III

Inhaltsverzeichnis.....V

Vortragsreihe

Noel Solomons, Klaus Schümann
Problems of adequate Iron Supply in Developing Countries..... 1

Spiros Pergantis
Nanoparticle Detection: A new challenge for metal speciation analysis..... 3

Richard Ortega
Chemical Imaging and Speciation of Iron in Cells using Synchroton Radiation based Techniques 4

Volker Nischwitz
Speciation – Pharmaceuticals – Labelling (V, Pt, Se) 11

Lukas Kühn, Liviu Vanoacia, Deepak Darshan, Larry Richman, Klaus Schümann
Gewebe-spezifische Deletion des Ferritin H Gens beeinträchtigt die zelluläre Eisenhomöostase und die korrekte Eisenabsorption in Mäusen 12

Bruno Galy
Molecular Control of Mammalian Iron Metabolism..... 22

Günter Weiss
Macrophages, iron and infection - a classical triad..... 24

Dirk Haller
Eisen und chronisch entzündliche Darmerkrankungen – neue tierexpermentelle Befunde 28

Kurzvorträge

Catherine Ionescu Véronique Vacchina, Ryszard Lobinski, David Bravo
Hyphenation of Capillary Electrophoresis with an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Detector permits Speciation and Quantification of Metal Glycinate in Feed Premixes 30

Bernhard Michalke
About the Manganese Specication Project: An Analytical Chemistry Approach to Increase Knowledge about Manganese dependent Parkinsonism ...37

Anna P. Kipp, Regina Brigelius-Flohé
Biomarker für den Selenstatus 44

Barbara Troesch
Novel Approaches to reduce Iron Exposure in Humans – Use of Phytase 50

Friedrich Schöne, R. Kirmse, S.Müller, H. Lenz, B.Kästner
Iron Content of Meat in Farm Animals – Effects of Species, Age and Retail Cut 59

Posterbeiträge

Stefanie Volland, Kathrin Gaar, Bernhard Michalke, Ursula Lütz-Meindl
Impact of chromium and iron and their intracellular sequestration in the unicellular green alga *Micrasterias denticulata* 64

Christiane Mair, Christoph Peham, Karl Schedle
Effect of dietary inclusion of phytogenics or lignin rich fibre on the total tract apparent digestibility patterns as well as bone mineralisation in grower-finisher pigs 66

Qimeng Li, Christiane Mair, Karl Schedle, Isabella Hellmayr, Wilhelm Windisch
Antioxidative enzyme activity and lipid peroxide level in liver and muscle of grower-finisher pigs fed increasing iodine concentrations as iodide or iodate 68

Christiane Becker, Carina Lassner, Rudolf Stückler, Wilhelm Windisch
Occurrence of Cadmium and Lead in Austrian beef, pork, chicken and turkey meat.....76

Stefan Hesse, T. Limburg, J.W. Einax
Speziesanalytik ausgewählter Arsenverbindungen mittels Kopplung HPLC-HR CS AAS 83

Michael Raessler
Modifier-freie Eisenbestimmung in einer stark protein-haltigen Matrix mittels Graphitofen-AAS 94

Catherine Ionescu Véronique Vacchina, Ryszard Lobinski, David Bravo
Use of Capillary Electrophoresis coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (CE-ICP-MS) as a tool for identification or quantification of Copper and Manganese glycinate complexes in feeds and after in vitro gastro intestinal simulations 99

Vanessa J. Arias, Elizabeth A. Koutsos, K.R. Perryman
Dietary copper source and level lead to differences in plasma that modulate the inflammatory response in cultured macrophages 106

G.L. Allee, K.R. Perryman, T.J. Price
Effects of Feeding Tribasic Copper Chloride or Copper Sulfate on Growth and Efficiency of Nursery Pigs 110

Problems of adequate Iron Supply in Developing Countries

[1]Noel Solomons, [2]Klaus Schümann

[1]Center for Studies of Sensory Impairment, Aging and Metabolism (CeSSIAM), Guatemala City, Guatemala)

[2]Department für Ernährungs- und Lebensmittelwissenschaften, Technische Universität München; Hildegard Grunow Stiftung München, Deutschland

Abstract

The geology of iron is such that, after silicon, oxygen and carbon, it is the fourth most abundant element in the upper crust of the Earth. The reaction between iron and oxygen leads to the fact that iron is mostly seen in water and soil with the rusty color of iron oxide. In the biological domain, iron and oxygen are also inseparable. For all vertebrate life, which depends on respiration and oxidative metabolism, molecular oxygen must reach and be distributed within the tissues through the actions of iron-containing hemoglobin and myoglobin (or equivalents), respectively. Oxidation of energy substrates is essential for aerobic life. Other oxidation reactions, those based on Fenton chemistry, can be both essential (in immune defenses) and hazardous (in cellular and tissue oxidative damage). The control and regulation of iron exposure in organisms and its transport within the body represent an evolved homeostasis challenge to all species.

These geological and biological situations intercede in various ways in the life of people residing in the low-income nations of the world, sometimes referred to as "*developing countries*." Iron exposure can interact with the traditional health concerns of poor populations such as food insecurity, recurrent infections, parasitoses, poor hygiene, and environmental contamination. As these regions transit through demographic, epidemiological and nutrition transitions, however, new implications for iron emerge.

Public health agencies and research scientists are grappling with a broad array of nutritional and environmental issues concerning iron in developing countries; a contemporary consideration of the title topic must consider the emerging aspects of a series of selected issues including:

The public health and strategic issues to enhance iron nutrition:

- Consumption of food with sufficient bioavailable iron to offer the body the needed supply of the nutrient for adequate nutrition
- Maintenance of adequate iron nutrition in early life to maximize long-term cognitive status

- Public health approaches to food fortification or oral supplementation for populations at risk
- Ecological implications of food sources rich in bioavailable dietary iron
- Iron in situations of excessive environmental exposure to lead

The potentially adverse biological consequence of iron exposure:

- Increased susceptibility to infections interfering with survival and growth
- The consequences of iron-restriction as "nutritional immunity"
- Episodic exposure to supplemental forms of iron in response to iron deficiency and some potential untoward consequences

The keynote address will be aimed at introducing the evidence, increasing awareness and promoting informed dialogue in the Gesellschaft für Mineralstoffe und Spurenelemente (GMS) around the issues of human biology, nutrition and health for 80% of the inhabitants of the Earth who live in developing countries.

Nanoparticle Detection: A new challenge for metal speciation analysis

Spiros Pergantis

Department of Chemistry, University of Crete, Greece

Abstract

Nanoparticle determination has recently gained considerable interest since a growing number of engineered nanoparticles (NPs) are being used in commercial products. As a result, their potential to enter the environment and into biological systems is increasing. In this presentation we will describe our efforts to develop analytical techniques suitable for the detection and characterization of metal-containing NPs, i.e. their elemental composition, size and concentration. In our effort to achieve this we have independently coupled two separation techniques, i.e. hydrodynamic chromatography (HDC) and ion mobility spectrometry (IMS), with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

The HDC column used in our work is suitable for sizing NPs within the range of 5 to 300 nm, whereas coupling it to ICP-MS makes for an extremely selective and sensitive analytical tool for the detection of NPs. However, a serious drawback when operating the ICP-MS in its conventional mode[1,2] is that it does not allow for distinguishing between a high concentration of NPs containing a low metal fraction from a low concentration of the same size NPs containing a high metal fraction. To address this we have investigated the use of single particle monitoring (SPM) ICP-MS coupled with the HDC as an analytical approach suitable for simultaneously determining the size and concentration of metal-containing NPs and measuring the metal mass of individual NPs. We have selected to use gold (Au) NPs of various sizes as a model system.

Subsequently, the combined use of nanoelectrospray (nES) IMS on-line[3] and off-line with ICP-MS for determining engineered NPs in aqueous solution will be presented. The resulting off-line analytical technique exhibits potential for determining NP concentration, size and metal content. The size range (3-150 nm) and resolving power exhibited by IMS along with the high sensitivity offered by SPM ICP-MS are the main features that make this combination attractive for analysing NPs.

References

1. K. Tiede, A. B. A. Boxall, D. Tiede, S. P. Tear, H. David, J. Lewis, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, 24. 964-972.
2. K. Tiede, A. B. A. Boxall, X. M. Wang, D. Gore, D. Tiede, M. Baxter, H. David, S. P. Tear, J. Lewis, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, 25. 1149-1154.
3. Carazzone, R. Raml and S. A. Pergantis, *Anal. Chem.*, 2008, 80, 5812.