

## Neuer Meilenstein

Das neue Nexis GC-2030

## Switch + Go

Nexera UC/s zur Analyse und  
Bewertung chiraler Arzneimittel

## Ein Jahrhundert Erfahrung

Shimadzu feiert 100 Jahre  
Testmaschinen







**APPLIKATION**

Schadstoffe in Textilien 4  
 Analyse und Bewertung chiraler Arzneimittel in biologischen Proben – Nexera UC-MS/MS 8  
 Effizientes Charakterisierungs-Tool für Biosensoren-Entwicklung 10  
 Regelgerechtes Leuchten – Bestimmung der Quanten-Effizienz von Fluoreszenzstandards mit hoher Qualität 12  
 Lebensmittel und Lebensmittelverpackungen: Unbeabsichtigt eingebrachte Stoffe 15  
 Auf Granit gebissen? Partikelanalyse mit FTIR ATR Einfachreflexion-ATR-Technik und EDX für die anorganische Analyse 18

**PRODUKTE**

The Next Industry Standard – Nexis GC-2030 2  
 Wie Spektrometer für die menschliche Gesundheit sorgen 14

**AKTUELLES**

Klinische Marktanwendungen aus einer Hand – Shimadzu akquiriert Spezialist für hochwertige analytische isotope markierte Standards 7  
 Feed to Food – Strategien zur Messung von Pestiziden in Wasser und Lebensmitteln 20  
 Tapferes Helferlein beim Allergen-Management – Reinigungsvalidierung in der Feinkostherstellung 22  
 Stand der Prozessanalysetechnik – TOC-Prozessstag in Duisburg 24  
 Ein Jahrhundert Erfahrung – Shimadzu feiert 100 Jahre Testmaschinen 26  
 Wein sensorisch und analytisch getestet – vom Riechen und Schmecken zum Messen 27  
 Neu – Anwenderhandbuch Materialprüfung – 100 Jahre Materialprüfung 28

**MÄRKTE**

- Chemical, Petrochemical, Biofuel and Energy
- Clinical
- Environment
- Food, Beverages, Agriculture
- Pharmaceutical
- Plastics and Rubber
- Automotive

# The Next Industry Standard

## Nexis GC-2030 – neuer Meilenstein hinsichtlich Präzision und Empfindlichkeit



Abbildung 1: Gas-Chromatograph Nexis GC-2030

Vor 60 Jahren stieg Shimadzu mit dem GC-1A die Entwicklung von GC-Systemen ein. Seither haben zahlreiche Innovationen die Gas-Chromatographie zu einer der wichtigsten analytischen Techniken gemacht. Basierend auf Erfahrung in der Entwicklung sowie dem kontinuierlichen Austausch mit Anwendern setzt Shimadzu mit dem Nexis GC-2030 einen neuen Meilenstein hinsichtlich Präzision und Empfindlichkeit.

Nexis GC-2030 steht für Next Industry Standard. Diesem Anspruch gerecht zu werden, verlangt einen klaren Blick auf die

Bedürfnisse der heutigen Zeit. Gas-Chromatographen werden in allen Bereichen von Forschung und Entwicklung eingesetzt, die letztendlich durch Lebensmittel, Konsumgüter, Elektronik, Gesundheit und Umwelt unser tägliches Leben bereichern, aber auch beeinflussen.

Die wachsende Sorge inwiefern technischer Fortschritt Mensch und Umwelt negativ beeinflusst, führt verstärkt zu dem Verlangen, mehr über die komplexe Zusammensetzung von Produkten zu erfahren sowie deren Emissionen in die Umwelt und die daraus resultierenden Wechselwirkungen zu verstehen.

Um diesen Bedürfnissen zu entsprechen, muss ein Analysesystem viele Ansprüche erfüllen:

- chromatographische Lösungen für Trennung komplexester Proben
- hohe Nachweisempfindlichkeit für kleinste Spuren toxischer Verunreinigungen
- höchste Präzision für verlässliche Resultate
- einfache Gerätebedienung und -handhabung auch für „GC-Laien“
- hohe Zuverlässigkeit unterstützt durch automatische Diagnoseroutinen
- Sicherheit im Umgang mit Wasserstoff als Trägergas.

**Einfache Bedienung durch selbsterklärendes Nutzer-Interface**

Schnellen und intuitiven Zugang zum Nexis GC-2030 bietet das neue Farbdisplay mit Touchscreen. Selbsterklärende Icons führen durch die gesamte Bedienung des Systems (Abbildung 2). Die gleichen Icons finden sich in der neuen LabSolutions Software, die wahlweise eine klassische oder graphisch geführte Bedienung des GC erlaubt.

Betrieben in einem Netzwerk bieten sich zudem alle Vorteile des World Wide Web. An jedem Ort und zu jeder Zeit ermöglichen iPad oder iPhone direkten Zugriff zum Status einer laufenden Analyse oder Sequenz sowie den Start neuer Messreihen.

**Wartung ohne Werkzeug**

Regelmäßig anfallende Arbeiten am Nexis GC-2030, wie Septum-, Liner- und Säulentauch, bedürfen keinerlei Werkzeuge mehr und können schnell und effizient durchgeführt werden (Abbildung 3a). Auch die neue Click Tek Connector Technik erlaubt den einfachen Säuleneinbau per Hand und ohne Werkzeug. Für Ausleuchtung und einwandfreie Sicht innerhalb des Ofenraums ist ein optionales Ofenlicht verfügbar (Abbildung 3b).



Abbildung 2: Farbdisplay mit Touchscreen des Nexis GC-2030

**Flexible Wahl der Trägergas-kontrolle bei höchster Präzision**

Intelligente und ultra-schnelle Trägergaskontrollen (AFC – Advanced Flow Control) ermöglichen präziseste Gasfluss-Kontrolle und somit die überlegene Reproduzierbarkeit des Nexis GC-2030. Der Trägergasfluss kann wahlweise auf Basis konstanter Lineargeschwindigkeit, Volumenfluss oder Druck eingestellt und geregelt werden.

**Höchste Empfindlichkeit weltweit**

Neu konzipierte Detektoren, wie Flammenionisations-Detektor

(FID), Elektroneneinfang-Detektor (ECD) und Flammenphotometer (FPD) erschließen neue Dimensionen in der Spurenanalytik. Gleichzeitiger Nachweis anorganischer und organischer Komponenten im unteren ppb-Bereich erlaubt der einzigartige Barrier Ionisation Discharge Detektor (BID).

**Effizienz für schnelle Ergebnisse und hohen Probendurchsatz**

Erweiterungen mittels spezieller Techniken, wie Backflush, Detector Splitting und Heartcut, werden vom GC unterstützt und können als einfache Module in den chromatographischen Pfad eingebunden werden. Die graphische Unterstützung erlaubt so einfachen Zugang zu fortgeschrittenen chromatographischen Techniken.

Schnelle oder „Fast GC“ ist die Technik der Wahl für rasche Ergebnisse oder hohen Probendurchsatz. Hochauflösende Kapillarsäulen erlauben, komplexe Proben in kürzester Zeit zu trennen durch Anwendung hoher Fließgeschwindigkeit des Trägergases und hohen Heizraten des GC-Ofens. Hierfür ist allerdings ein ultra-schnell ansprechendes Detektionssystem erforderlich, um auch scharfe Signale in voller Höhe und Symmetrie abbilden zu können. Jeder Detektor des Nexis GC-2030 kann über Einstellung der Auf-

nahmegeschwindigkeit bis 500 Hz und Filter-Zeit-Konstante (2 bis 2.000 ms) auf jegliche chromatographische Technik optimal eingestellt werden.

**Sicherheit mit Wasserstoff als Trägergas**

Für die meisten und insbesondere die schnellen Applikationen in der Gas-Chromatographie erweist sich Wasserstoff als das ideale Trägergas, birgt aber Gefahren bei eventuellen Leckagen. Hinreichend Sicherheit bietet hier der automatische Gasleck-Check des Nexis GC-2030.

Ein Restrisiko bleibt bei hohen Gasflüssen in niedrigen Druckbereichen. Hier bietet der optionale Wasserstoffsensoren weitere Sicherheit. Der Ofenbereich des Nexis GC-2030 wird kontinuierlich überwacht, und bevor sich eine explosive Wasserstoffkonzentration bilden kann, wird der GC heruntergefahren.

**Zusammenfassung**

Über die Jahrzehnte hat sich die Gas-Chromatographie zu einer umfassenden Technik entwickelt. Mit dem Nexis GC-2030 macht Shimadzu sie jedem Anwender nutzbar. Einfache selbsterklärende Bedienung erleichtert den Zugang für „GC-Laien“, die GC-Mess-technik in ihrem Fachgebiet nutzen wollen. Empfindliche Detektoren messen auch im Ultraspurenbereich mit höchster Präzision. Ausgeklügelte Diagnosetechniken geben jederzeit Aufschluss über die Funktionsbereitschaft des Systems. Tägliche Arbeiten sind mit wenigen Handgriffen erledigt. Sicherheit für den kostensparenden Betrieb mit Wasserstoff als Trägergas wird über optionale Sensoren gewährleistet. Als der neue Standard verbindet der Nexis GC-2030 höchste Leistung mit einfacher Bedienung und verlässlichem Langzeitbetrieb.



Abbildung 3a und 3b: Wartung ohne Werkzeug am Beispiel des Liner-Wechsels beim Splitinjektor (SPL) oder Säuleneinbau im GC-Ofen. Das optionale Ofenlicht unterstützt diesen Schritt durch gute Ausleuchtung und einwandfreie Sicht auf die möglichen Säuleneinschlüsse.

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:  
 • [www.shimadzu.eu/gc-2030](http://www.shimadzu.eu/gc-2030)





# Schadstoffe in Textilien

## Nachweis von gesundheitsschädlichen Substanzen in Textilien mit LC-MS/MS

Nur wenig lassen wir so nah an uns heran wie unsere Kleidungsstücke. Sie schützen vor Kälte, Nässe, Wind oder Sonne. Wir wählen unsere Kleidung sorgfältig aus und tragen sie direkt auf der Haut. Kinder stecken sie oft und gerne in den Mund.

Aber gerade zur Herstellung von Textilien und Kleidungsstücken werden viele verschiedene Chemikalien eingesetzt. Sie verleihen bestimmte Eigenschaften, wie leuchtende Farben, Wind- und Wasserundurchlässigkeit, antibakterielle Wirkung, Knitterfreiheit und vieles mehr.

halten zu verbessern, als grifffebende Mittel, Antielektrostatika, Phobier-, Flammschutz-, Fraßschutz- und antimikrobiell wirksame Mittel. Insgesamt enthalten diese Zubereitungen ca. 600 unterschiedliche Verbindungen, dabei sind die Farbstoffe noch nicht berücksichtigt.

Nicht alle dieser eingesetzten Substanzen sind unbedenklich für die Umwelt: Einige stehen im Verdacht Allergien auszulösen; andere werden in der Umwelt nicht abgebaut und reichern sich im Fettgewebe an oder werden verdächtig kanzerogen zu sein.



Die Zahl der Hilfs- und Ausrüstungsmittel, die zur Herstellung von Textilien angeboten werden, ist riesig; knapp 6.000 Zubereitungen stehen zur Verfügung. Dazu zählen Hilfs- und Veredlungsmittel für Fasern und Garne, wie Bleich- oder Hydrophilierungsmittel für die Vorbehandlung, Hilfsmittel für Färberei und Druckerei, wie Dispergiermittel, Schutzkolloide, Färbeschleuniger, Oxidations-, Beiz- oder Reservierungsmittel – die Liste scheint endlos. Die zu den Ausrüstungsmitteln zählenden Chemikalien werden als optische Aufheller (Weißtöner) eingesetzt, oder um das Knitter- und Krumpfer-

Als besonders gefährdet werden Kinder in ihrer geistigen Entwicklung angesehen. Eine Vielzahl der Verbindungen kann potenziell das Gehirn schädigen, ist aber weder reguliert noch auf gesundheitsgefährdende Effekte auf Föten und Kinder untersucht. Experten fordern, Kinder besser vor den Auswirkungen giftiger Chemikalien, der „lautlosen Epidemie“ zu schützen. [1]

### Gesetzliche Grundlagen

Die europäische Textilkennzeichnungsverordnung schreibt lediglich eine Angabe über die verwendeten Textilfasern vor; eine Kenn-

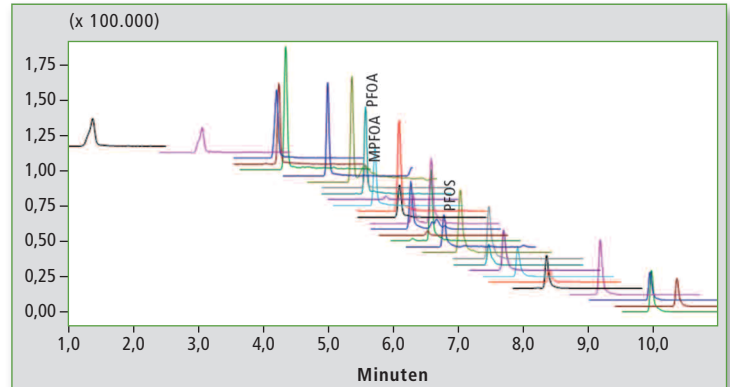


Abbildung 1: MRM Chromatogramm eines PFC-Standards mit 26 PFCs in Textilmatrix (Konzentration: 1.000 pg/ml, Interner Standard <sup>13</sup>C-PFOA = M-PFOA Konzentration: 500 pg/ml)

zeichnung der verwendeten Hilfsstoffe, ist bisher nicht vorgeschrieben. Textilien gelten als Bedarfsgegenstand, und in diesem Fall gilt das recht allgemeine Verbot, dass die Herstellung und Behandlung von Bedarfsgegenständen der Gesundheit nicht schaden darf. Die Einhaltung der gesetzlichen Vorschriften, liegt in der Eigenverantwortung der Hersteller; die Überwachung in der Verantwortung der Bundesländer. Da es aber keine Zulassungs- oder Anmeldepflicht für Textilien gibt – lediglich die Information über die verwendete Faser ist vorgeschrieben – fehlen umfassende Kenntnisse über mögliche Risiken. [2]

gem eine genaue Deklaration der „Inhaltsstoffe.“ Zwar sind einige gefährliche Substanzen in der Kleidung verboten, wie krebserregende Azofarbstoffe oder bestimmte Flammenschutzmittel. Für Formaldehyd gilt eine Kennzeichnungspflicht und für Pentachlorphenol, nach Chemikalienverbotsverordnung, ein Maximalgehalt von 5 mg/kg Textil. Dies sind aber nur punktuelle Regelungen, eine einheitliche, umfassende Regelung wie für kosmetische Produkte gibt es für Textilien und Leder nicht.

Experten und Verbraucherorganisationen fordern schon seit lan-

Über 90 Mio. Tonnen Textilfasern wurden 2015 produziert, ein Großteil davon in Ländern, die den Schadstoff-Einsatz nur unzureichend regulieren. Das ist ein riesiges Problem: Nicht nur dass

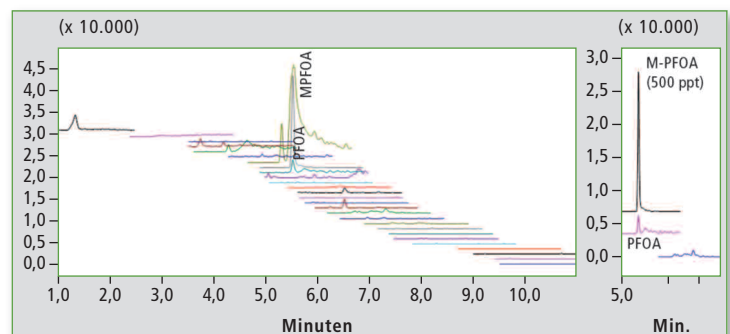


Abbildung 2: MRM Chromatogramm des Methanolextraks der Textilprobe GS mit Internem Standard (M-PFOA, 500 pg/ml). Nur in dieser Probe konnten Spuren von PFOA nachgewiesen werden.



die produzierten Textilien mit Schadstoffen kontaminiert sind, sondern auch der Eintrag dieser Schadstoffe in die Umwelt ist immens. Oftmals landet der überwiegende Teil der zur Veredelung eingesetzten Chemikalien ungeklärt in den Flüssen, und damit irgendwann im Trinkwasser sowie den Nahrungsmitteln.

### PFCs gelangen auch in Nahrungsmittel

Wie weitreichend der Eintrag solcher Chemikalien sein kann, lässt sich am Beispiel der sogenannten PFCs besonders beeindruckend verdeutlichen. PFC ist die Abkürzung für per- und polyfluorierte Chemikalien; diese Stoffgruppe umfasst mehr als 800 Stoffe und kommt in der Natur nicht vor. Aufgrund ihrer hervorragenden wasser-, öl- und schmutzabweisenden Eigenschaften werden sie häufig zur Herstellung von Heimtextilien benutzt, wie Teppichen, Gardinen, Tischdecken, Kissenbezügen, aber auch Polstermöbeln. PFC finden sich in nahezu allen regendichten, atmungsaktiven Outdoor-Textilien, als Antifettschutz in beschichteten Papieren wie Pappbechern oder Pizzakartons, oder Antihafschicht in Teflonpfannen.

Das Problem: PFC sind äußerst stabil, sie werden nicht in der Umwelt abgebaut, sondern nur verteilt. Und so hat im Jahr 2015 eine Expedition von Greenpeace in allen Schnee- und Wasserproben, die an scheinbar unberührten und abgelegenen Orten der Welt gesammelt wurden (u.a. in China auf 5.000 Metern Höhe, in einem chilenischen Nationalpark), PFCs gefunden. Über die Luft und den Wasserkreislauf werden langlebige Schadstoffe in der Welt verteilt und gelangen letztendlich auch in unsere Nahrung. Sie reichern sich im Körper an, binden zum Beispiel an Proteine in Blut, Leber und Niere, und können während der Schwangerschaft und Stillzeit an den Fötus bzw. das Baby weitergegeben werden.

### Empfindlicher Nachweis von PFC in Textilien mit LCMS

Aufgrund dieser besorgniserregenden Eigenschaften stehen die

Nr.	Name	RT (min)	Bereich (pg/ml)	R <sup>2</sup>	LOD (pg/ml)	LOQ (pg/ml)	RSD (%), n = 6 (50 pg/ml) (1.000 pg/ml)	
1	PFBA	1,379	50~5.000	1,000	15,6	47,3	3,5	3,7
2	PFPA	3,063	50~5.000	0,9993	11,5	34,8	6,9	1,0
3	PFBS	4,211	20~5.000	0,9991	6,1	18,5	3,5	3,4
4	PFHxA	4,245	50~5.000	0,9995	16,6	50,2	5,7	3,6
5	HPFHpA	4,353	20~5.000	0,9993	2,8	8,5	4,5	2,2
6	PFHpA	5,004	50~5.000	0,9992	13,8	41,8	9,1	3,9
7	1H,1H,2H,2H-PFOS	5,373	50~5.000	0,9992	14,9	45,3	9,3	5,7
8	PFOA	5,594	20~5.000	0,9996	5,8	17,7	5,9	1,3
9	PFHxS	5,733	50~5.000	0,9992	11,8	35,6	10,7	2,1
10	FOEA	5,896	1.000~5.000	0,9988	246,3	746,3	N.A.	12,6
11	PFNA	6,112	50~5.000	0,9996	13,3	40,2	6,3	6,7
12	PFHpS	6,285	50~5.000	0,9991	8,7	26,3	9,6	3,5
13	PF-3,7-DMOA	6,308	50~5.000	0,9996	15,3	46,5	14,4	4,1
14	PFDA	6,592	50~5.000	0,9998	9,6	29,0	7,8	7,2
15	PFOS	6,793	20~5.000	0,9990	5,3	16,1	12,8	6,1
16	H4PFUnA	6,541	500~5.000	0,9973	82,3	249,3	N.A.	12,4
17	PFUdA	7,045	20~5.000	0,9995	5,3	16,0	11,1	4,8
18	PFDoA	7,484	50~5.000	0,9990	11,5	35,0	10,4	3,4
19	PFDS	7,721	50~5.000	0,9991	15,3	46,2	8,0	3,6
20	PFTrDA	7,928	50~5.000	0,9991	15,2	46,0	13,5	8,3
21	PFTeDA	8,372	50~5.000	0,9991	13,4	40,6	7,6	8,8
22	FOSA	8,420	50~5.000	0,9995	11,6	35,0	14,0	8,2
23	PFDHxA	9,198	20~5.000	0,9985	1,4	4,1	14,7	2,5
24	N-MeFOSA	9,955	200~5.000	0,9986	60,8	184,1	N.A.	6,2
25	PFODA	9,980	20~5.000	0,9982	5,0	15,1	11,0	1,7
26	N-EtFOSA	10,369	100~5.000	0,9984	32,1	97,2	N.A.	6,0
IS	M-PFOA	5,556	500				N.A.	

Tabelle 1: Bestimmungs- und Nachweisgrenzen für 26 PFCs, inklusive PFOS, PFOA, sowie Daten zur Reproduzierbarkeit (n = 6) für die Konzentrationen 50 pg/ml und 1.000 pg/ml

PFCs im Fokus der Verbraucherschützer und Umweltorganisationen. Die bekanntesten Vertreter sind die Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und die Perfluoroktansäure (PFOA), beide gelten als wahrscheinlich krebserregend.

Während die Verwendung von PFOS und ihrer Bestandteile in der EU bereits durch die EU-Chemikalienverordnung REACH als Bestandteil in Waren verboten ist, steht PFOA noch auf der Kandidatenliste. Ausgenommen sind unbeabsichtigte Spurenverunreinigungen, und es gilt für Textilien ein Schwellenwert von 1 µg/m<sup>2</sup> des beschichteten Materials. Eine schnelle und empfindliche Methode zur Überprüfung von Textilproben auf PFCs wird im Folgenden vorgestellt.

Abbildung 1 zeigt das MRM-Chromatogramm eines PFC-Standards mit 26 Komponenten, inklusive <sup>13</sup>C-PFOA (= M-PFOA) als Internem Standard, in einer Textilmatrix. Die Messungen wurden mit dem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer LCMS-8050

durchgeführt, gekoppelt mit einer Nexera UHPLC. Die Trennung der Komponenten gelingt in weniger als 12 Minuten mit exzellenter Nachweisgrenze für PFOS (LOD 5,3 pg/ml) und PFOA (LOD 5,8 pg/ml). Weitere wichtige Kenndaten der Methode sind in Tabelle 1 aufgelistet. (Detaillierte Informationen zur Methode können über den QR-Code am Ende des Artikels heruntergeladen werden).

### Analyse von Realproben

Fünf verschiedene Kleidungsstücke (bezeichnet als BS, GS, YS, WS und BR) aus lokalen Geschäften wurden mit der beschriebenen Methode auf ihren PFC-Gehalt untersucht. Wie Abbildung 2 zeigt, wurden nur in der Probe GS Spuren von PFOA (650 pg/g = 0,65 ppb) gefunden. In den anderen vier Proben konnte keine der 26 PFC-Verbindungen nachgewiesen werden.

### Farbmittel

Farbmittel sind nicht nur die größte Gruppe, sondern gelten

auch hinsichtlich gesundheitlicher Risiken als die wichtigste Gruppe, der bei der Textilherstellung verwendeten Substanzen. Für die Bewertung gesundheitlicher Aspekte ist eine Einteilung nach Färbeprozess hilfreich. So werden wasserlösliche Direktfarbstoffe in die Hohlräume von Fasern eingelagert, wasserlösliche Reaktivfarbstoffe sogar kovalent mit der Faser verbunden. In der Regel sind diese Farbstoffe unbedenklich, da sie schlecht über die Haut resorbiert werden.

Die lipophilen Dispersionsfarbstoffe werden direkt in die Chemiefaser gelöst, dafür kommen aus technologischen Gründen nur kleine Moleküle unter Zusatz von organischen Lösemitteln (Färbeschleuniger, Carrier) in Frage. Bei falscher Handhabung wie Überfärben oder unvollständiger Entfernung des Carriers können gesundheitliche Risiken durch diese lipophilen Substanzen, die teilweise gut dermal resorbiert werden, nicht ausgeschlossen werden. ♦

Nr.	Verbindung	RT (min)	Bereich (ppb)	Linea-rität	LOQ	LOD	RSD (%), n = 6	
							10 ppb	50 ppb
1	2,4-toluenediamine	1,148	1 - 1.000	0,9992	0,68	0,22	1,92	3,73
2	Benzidine	1,506	1 - 1.000	0,9960	0,52	0,17	4,89	3,88
3	4,4'-oxydianiline	1,268	0,5 - 200	0,9944	0,26	0,09	4,47	4,12
4	4,4'-diaminodiphenylmethane	1,583	0,5 - 1.000	0,9992	0,35	0,12	1,28	2,31
5	o-anisidine	1,733	0,2 - 200	0,9993	0,15	0,05	4,90	2,81
6	o-toluidine	2,049	0,2 - 200	0,9998	0,16	0,05	2,67	1,58
7	p-cresidine	3,975	0,1 - 200	0,9992	0,06	0,02	3,08	1,36
8	2,4'-diaminoanisole	3,975	1 - 200	0,9995	0,58	0,19	6,72	2,61
9	2,4'-xylydine	3,933	1 - 200	0,9994	0,73	0,24	1,65	2,33
10	3,3'-dimethoxybenzidine	4,514	0,2 - 200	0,9951	0,20	0,06	2,01	1,12
11	4-chloroaniline	4,094	1 - 200	0,9997	0,78	0,26	3,75	1,93
12	o-tolidine	4,395	0,5 - 200	0,9992	0,28	0,10	3,64	1,83
13	4,4'-methylene-bis(2-methylaniline)	4,484	0,5 - 200	0,9993	0,21	0,07	2,62	2,77
14	2,6-xylydine	4,991	1 - 200	0,9995	0,85	0,28	3,21	3,23
15	2,4,5-trimethylaniline	5,001	0,5 - 200	0,9995	0,29	0,10	3,22	1,30
16	2-naphthylamine	5,472	0,2 - 200	0,9994	0,10	0,03	3,54	1,72
17	4,4'-thiodianiline	5,457	0,5 - 1.000	0,9993	0,19	0,06	2,91	2,00
18	4-chloro-o-toluidine	6,282	0,2 - 500	0,9997	0,15	0,05	1,99	2,08
19	Basic Red 9	6,139	0,05 - 100	0,9931	0,02	0,01	1,22	1,93
20	4-aminobiphenyl	6,612	0,5 - 1.000	0,9996	0,45	0,15	1,81	2,45
21	Basic Violet 14	6,479	0,05 - 100	0,9977	0,02	0,01	2,78	1,42
22	5-nitro-o-toluidine	6,888	5 - 1.000	0,9994	1,98	0,65	10,86	8,18
23	Disperse Blue 7	7,459	1 - 200	0,9991	0,71	0,24	3,10	1,33
24	Disperse Yellow 9	7,805	5 - 1.000	0,9997	5,00	1,50	15,16	4,16
25	Disperse Blue 3	7,921	0,5 - 200	0,9994	0,28	0,09	5,14	1,91
26	Disperse Red 11	7,936	0,5 - 100	0,9967	0,20	0,06	3,04	2,32
27	Disperse Blue 102	8,294	2 - 200	0,9991	0,97	0,32	16,32	7,61
28	Disperse Red 17	8,489	0,5 - 200	0,9992	0,50	0,15	6,16	3,78
29	4-aminoazobenzene	8,815	2 - 200	0,9995	1,23	0,41	10,43	3,95
30	3,3'-dichlorobenzidine	8,789	2 - 200	0,9994	1,47	0,48	11,04	6,06
31	4,4'-methylene-bis-2-chloroaniline	8,978	2 - 200	0,9993	2,00	0,60	4,77	4,59
32	Disperse Blue 106	8,938	0,1 - 200	0,9994	0,04	0,01	10,34	3,56
33	Disperse Orange 3	9,128	0,1 - 200	0,9994	0,08	0,03	5,81	2,01
34	Basic Violet 3	9,2	0,05 - 200	0,9990	0,02	0,01	4,42	2,45
35	Disperse Yellow 3	9,203	0,5 - 200	0,9991	0,21	0,07	3,97	2,74
36	Disperse Orange 11	9,273	0,5 - 200	0,9992	0,34	0,11	11,59	4,69
37	Disperse Brown 1	9,289	1 - 200	0,9993	1,00	0,33	6,24	8,33
38	Disperse Red 1	9,571	0,2 - 100	0,9942	0,20	0,07	3,16	5,54
39	Disperse Blue 35	9,875	5 - 1.000	0,9980	1,98	0,65	10,54	5,99
40	Disperse Yellow 1	8,438	2 - 200	0,9960	2,00	0,63	10,43	8,29
41	Disperse Yellow 49 (Leather)	10,099	0,5 - 200	0,9996	0,26	0,09	3,63	2,40
42	Disperse Blue 124	10,163	1 - 500	0,9981	0,78	0,26	4,70	4,74
43	Disperse Blue 26	10,779	5 - 200	0,9986	4,09	1,35	7,08	12,85
44	Disperse Orange 37	10,864	5 - 200	0,9970	4,05	1,34	4,31	3,35
45	Disperse Yellow 23	11,049	0,2 - 200	0,9969	0,17	0,06	5,19	1,75
46	Disperse Orange 1	11,195	0,2 - 200	0,9979	0,12	0,03	2,57	1,23
47	Disperse Orange 149	12,069	1 - 200	0,9975	0,73	0,24	4,80	7,42

Tabelle 2: Bestimmungs- und Nachweisgrenzen für 47 Farbstoffe, sowie Daten zur Reproduzierbarkeit (n = 6) für die Konzentrationen 10 ppb und 50 ppb

### Krebserzeugende Amine in Azofarbstoffen

Die mit Abstand bedeutendste Farbgruppe stellen die Azofarbstoffe dar, von denen ca. 500 auf Basis von krebserzeugenden Aminen hergestellt werden. Heute noch sind ungefähr 150 dieser Verbindungen kommerziell erhältlich. Nach der Aufnahme in den Körper können Azofarbstoffe enzymatisch (beispielsweise durch

Darmbakterien, bestimmte Leberenzyme oder auch Bakterien der Haut) wieder in die ursprünglichen möglicherweise krebserregenden Amine gespalten werden.

Die deutsche Industrie verzichtet schon lange auf Azofarbstoffe, die krebserregende aromatische Amine abspalten können. Doch importierte Textilien können durchaus gesundheitsgefährdende Farbstoffe enthalten, auch wenn aufgrund

der REACH Verordnung keine Textilien mit entsprechenden Farbstoffen in den Verkehr gebracht werden dürfen, die den gültigen Grenzwert von 30 mg/kg überschreiten.

In der Literatur werden im Zusammenhang mit textilbedingten Kontaktallergien insgesamt 49 Farbstoffe als Kontaktallergene bezeichnet, davon sind etwa zwei Drittel Dispersionsfarbstoffe.

Darüber hinaus hat das BfR (Bundesamt für Risikobewertung) vor einigen Jahren acht Dispersionsfarbstoffe benannt, die nicht mehr in Bekleidungstextilien verwendet werden sollten.

### Screening und quantitative Bestimmung von 47 Azofarbstoffen

Das folgende Applikationsbeispiel zeigt eine Methode mit der insgesamt 47 Farbstoffe aus unterschiedlichen Farbstoffgruppen, 23 Azo-, 21 Dispersions- und 3 Triphenylmethanfarbstoffe, schnell und zuverlässig nachgewiesen werden können. Darunter sind auch sieben der acht vom BfR genannten Dispersionsfarbstoffe (Dispersionsblau 35, 106, 124; Dispersionsgelb 3, Dispersionsorange 3 und 37/76; Dispersionsrot 1).

Die Trennung der 47 Komponenten gelingt innerhalb von 12 Minuten wie das Chromatogramm der MRMs in Abbildung 3 (Seite 7) zeigt. Zur Entwicklung der Analysemethode wurde eine farbstofffreie Textilprobe mit den entsprechenden Standardkomponenten gespickt und die Geräteparameter optimiert. Durchgeführt wurden die Messungen mit einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer LCMS-8040 gekoppelt mit einer Nexera UHPLC von Shimadzu. (Eine detaillierte Beschreibung der Methode kann über den QR-Code am Ende des Artikels heruntergeladen werden).

In Tabelle 2 sind die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen aufgelistet sowie Daten zu Linearität der Kalibrierung und zu Reproduzierbarkeitsmessungen.

### Analyse von Stichproben aus Bekleidungsgeschäften

In lokalen Textilgeschäften wurden insgesamt drei hellfarbige Kleidungsstücke erworben, hier als OB, OG und OY bezeichnet und mit der vorgestellten Methode analysiert. In nur einer der drei Stichproben konnte eindeutig einer der 47 Farbstoffe nachgewiesen werden: das als Kontaktallergien geltende und zu den acht vom BfR „geächteten“ Dispersionsfarbstoffen gehörende Dispersionsrot 1, (Abbildung 4).

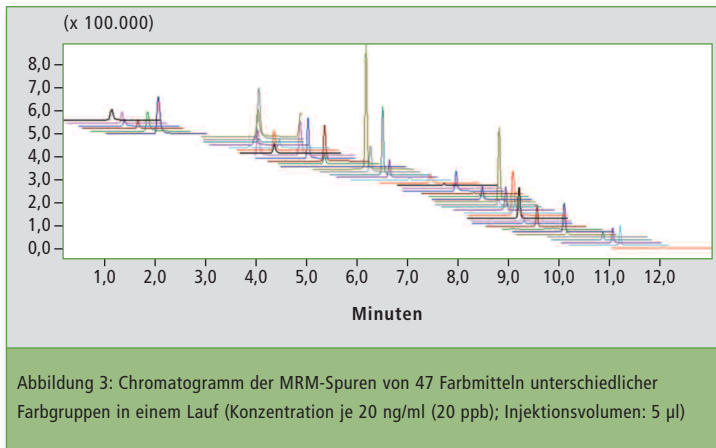


Abbildung 3: Chromatogramm der MRM-Spuren von 47 Farbstoffen unterschiedlicher Farbgruppen in einem Lauf (Konzentration je 20 ng/ml (20 ppb); Injektionsvolumen: 5 µl)

**Fazit**

Schnelle und empfindliche Nachweismethoden von schädlichen Chemikalien in Textilien sind notwendig, um die stichprobenartige Überwachung von zum Beispiel Kleidungsstücken zu ermöglichen. Die Einführung und Überwa-

chung von Grenzwerten ist nicht nur im Sinne des Trägers der Kleidungsstücke, sondern unterstützt auch den nachhaltigen Schutz der Umwelt. Auch wenn sich bereits einige Hersteller verpflichtet haben auf bekannte Schadstoffe in Bekleidung zu verzichten, werden bei Stichproben von Umwelt-

schutz- und Verbraucherverbänden noch immer belastete Kleidungsstücke gefunden. [3]. Mit LC/MS/MS lassen sich schon geringe Spuren von gesundheitsschädlichen Substanzen in Textilien präzise und quantitativ bestimmen.

**Literatur**

- [1] Focus online 06.03.2014: In Billigländern produziert – Krebs- und Allergiegefahr: So giftig ist unsere Kleidung.
- [2] BfR, Bundesinstitut für Risikobewertung; Einführung in die Problematik der Bekleidungstextilien. Aktualisierte Stellungnahme Nr. 041/2012 vom 06. Juli 2012
- [3] Greenpeace Homepage, Report: Chemie in unberührter Natur und Gefährliche Chemikalien in Outdoor Ausrüstung (Greenpeace Produkttest 2016)
- [4] UBA, Umweltbundesamt, Homepage Themenseite PFC

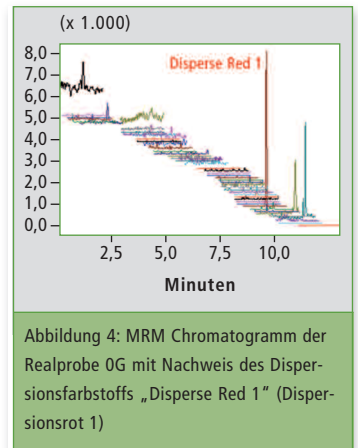


Abbildung 4: MRM Chromatogramm der Realprobe OG mit Nachweis des Dispersionsfarbstoffs „Disperse Red 1“ (Dispersionsrot 1)

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:

- Poster: SAP-ADSC ASMS 2016 poster LCMS-8050 for 26PFC in textile
- Poster: SAP-ADSC – ASMS 2016 poster LCMS-8040 for 47 dyes in textiles



# Klinische Marktanwendungen aus einer Hand

Shimadzu akquiriert AlsaChim, Spezialist für hochwertige analytische isotope markierte Standards

**ALSA CHIM**  
a Shimadzu Group Company

Shimadzu hat das französische Unternehmen AlsaChim akquiriert, spezialisiert auf stabile isotope markierte Standards, Metaboliten und pharmazeutische Stoffe.

AlsaChim ist mit sofortiger Wirkung zu 100 % Teil der Shimadzu

Familie. Der Markenname wird auch in Zukunft beibehalten und um die Zeile „a Shimadzu Group Company“ ergänzt.

AlsaChim-Produkte ergänzen das Shimadzu-Angebot für den klinischen Markt, einem der Schwerpunkte des European Innovation

Center (EUIC). Shimadzu kann nunmehr neben Hardware, Software und Service auch Applikations-Kits in seinem Programm anbieten.

Für Kunden bedeutet dies, künftig nur einen Ansprechpartner für ein analytisches System zu haben.



European Headquarters in Duisburg



# Analyse und Bewertung chiraler Arzneimittel in biologischen Proben

Das Nexera UC-MS/MS für die hochempfindliche SFC-Analyse

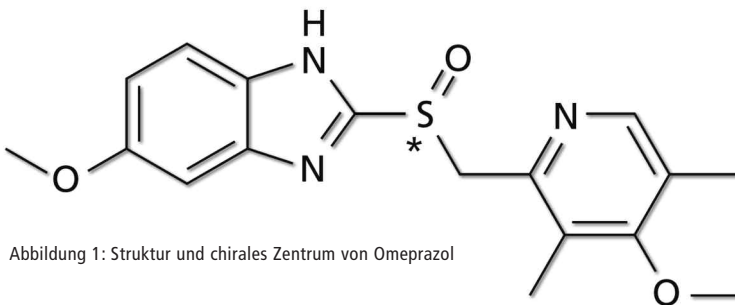


Abbildung 1: Struktur und chirales Zentrum von Omeprazol

Projekte in Arzneimittelforschung und -sicherheit verfolgen die Entwicklung von neuen und sichereren Arzneimitteln, Therapeutika und Diagnostika. Im Verlauf der Entwicklung aktiver pharmazeutischer Wirkstoffe (API = active pharmaceutical ingredient) spielen Stereoisomere eine wichtige Rolle mit medizinischen und regulativen Auswirkungen. So haben Enantiomere im Wesentlichen identische physikalische und chemische Eigenschaften, zeigen aber dennoch potenziell große Unterschiede in der Toxizität.

Die stereoisomere Zusammensetzung eines Arzneimittels mit einem chiralen Zentrum sollte daher gut dokumentiert werden. Um die Pharmakokinetik eines einzelnen Enantiomers oder einer Enantiomerenmischung zu beurteilen, müssen die Hersteller schon in

frühen Stadien der Arzneimittelentwicklung quantitative Tests für die einzelnen Enantiomere schaffen.

Eine der Herausforderungen bei chiralen Trennungen besteht darin, dass Enantiomere die gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften aufweisen, so dass sie sich nur in einer chiralen Umgebung trennen lassen.

Für chromatographische Trennungen sind chirale stationäre Phasen verfügbar, die es erlauben, Stereoisomere zu trennen. Um jedoch die stationäre Phase mit der optimalen Selektivität für das jeweilige chirale Trennproblem zu bestimmen, werden gewöhnlich Screening-Läufe durchgeführt, die mehrere chirale Säulen gleichzeitig untersuchen. Die Normalphasen-HPLC ist oft die Methode der Wahl, allerdings erweist sich heutzutage die SFC (superkritische Flüssigkeitschromatographie) häufig als die überlegene Technik.



Abbildung 2: Das Nexera UC SFC-MS-System

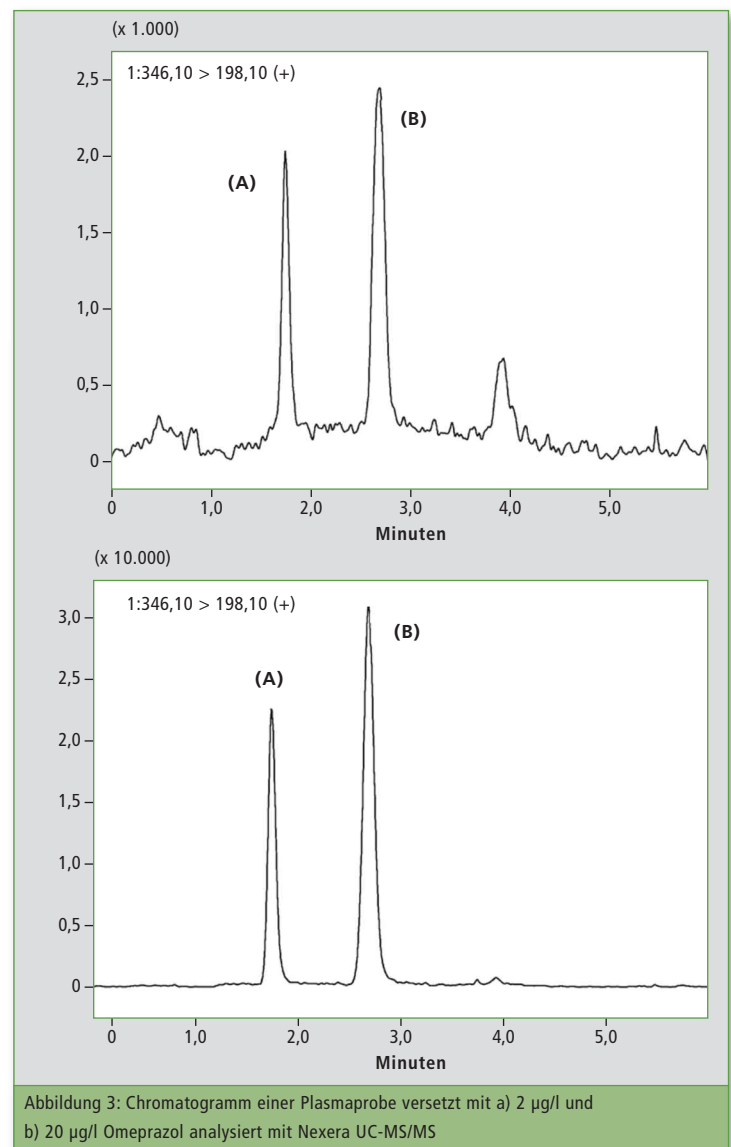


Abbildung 3: Chromatogramm einer Plasmaprobe versetzt mit a) 2 µg/l und b) 20 µg/l Omeprazol analysiert mit Nexera UC-MS/MS

Dieser Artikel beschreibt ein Beispiel für Selektivität und Empfindlichkeit bei der Medikamentenspiegelüberwachung in einer biologischen Probe. Ebenso zeigt er die Auswertungsergebnisse der analytischen Methode als Anwendungsbeispiel für die pharmakokinetische Erforschung chiraler

Arzneimittel mit Hilfe der SFC/MS/MS – im Anschluss an die Auswahl einer geeigneten Säule.

## Analyse von Omeprazol in einer Blutplasmaprobe

Die Eignung von SFC für die Bestimmung von Arzneimittelkon-



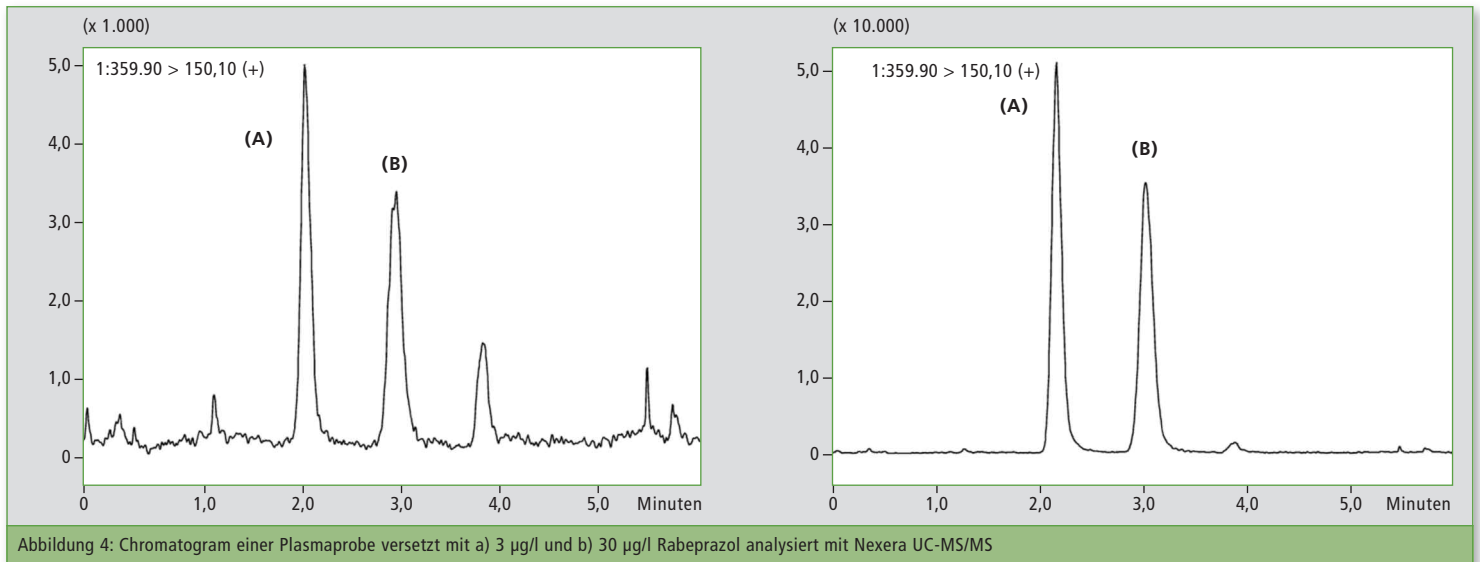


Abbildung 4: Chromatogram einer Plasmaprobe versetzt mit a) 3 µg/l und b) 30 µg/l Rabeprazol analysiert mit Nexera UC-MS/MS

zentrationen in menschlicher Plasma-Matrix wurde anhand des enantiomeren Medikaments Omeprazol, ein sehr bekannter Protonenpumpeninhibitor, als Beispiel untersucht. Abbildung 1 zeigt die chemische Struktur von Omeprazol. Für die Aufarbeitung der Blutplasmaprobe wurden 20 µl Plasma mit 250 µl Acetonitril zur Proteinfällung gemischt. Der Überstand wurde mit 28 %-iger wässriger Ammoniaklösung alkalisiert. 3 µl der sich ergebenden Probenlösung wurden zur Analyse injiziert. Die Untersuchungsbedingungen für die SFC-MS/MS Analyse sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Während eines vorausgegangenen Säulen-Screenings war die Daicel CHIRALPAK® IC-3-Analysesäule als die geeignetste Trennsäule ermittelt worden.

Die Messung wurde mit einem Shimadzu LCMS-8050-Triple-Quadrupol-Massenspektrometer durchgeführt (Abbildung 2).

Eine Kalibrationskurve wurde mit menschlichen Plasmaproben erstellt, die 1, 2, 10, 20 und 100 µg/l eines Omeprazolstandards enthielten.

Abbildung 3 zeigt die MRM-Chromatogramme der mit 2 µg/l bzw. 20 µg/l versetzten Proben und die gute Trennung der zwei Omeprazol-Enantiomere (A) und (B). Die Linearität der Kalibration betrug für beide Isomere  $R^2 > 0,99$ .

Die Methode erzielte eine gute Reproduzierbarkeit, welche mit fünf Injektionen einer 2 µg/l Probe getestet wurde. Es ergaben sich RSD-Werte der Peakfläche von 4,4 % für beide Omeprazol-Enantiomere (A) und (B). Die Wiederfindung wurde anhand einer 10 µg/l Probe im Vergleich zur Analyse der Stammlösung ermittelt. Wiederfindungsraten von 101,1 % bzw. 100,5 % wurden ermittelt.

#### Analyse von Rabeprazol in einer Plasmaprobe

Das als Inhibitor der Magensäuresekretion bekannte Rabeprazol besitzt eine ähnliche chemische Struktur wie Omeprazol, was die Möglichkeit einer erfolgreichen chiralen Trennung unter ähnlichen

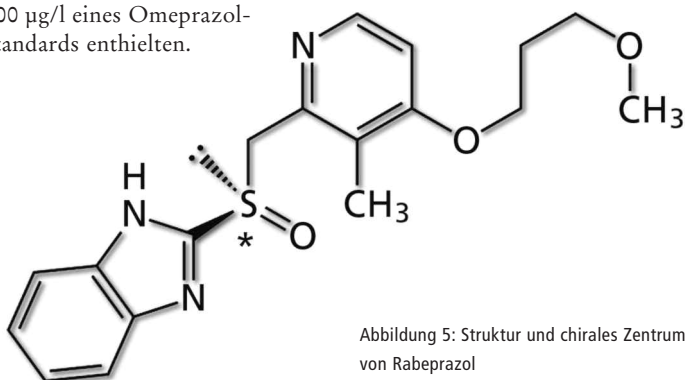


Abbildung 5: Struktur und chirales Zentrum von Rabeprazol

Säule	CHIRALPAK®, IC-3 (100 × 3,0 mm, 3 µm)
Mobile Phase	CO <sub>2</sub> / Methanol (80 : 20 v/v)
Flussrate	3 ml/min
Säulentemperatur	40 °C
Injektionsvolumen	3 µl
BPR-Druck	10 MPa
BPR-Temperatur	50 °C
Detektor	LCMS-8050 (ESI, MRM mode)
Make-up Lösemittel	Methanol
Make-up Flussrate	0,1 ml/min

Tabelle 1: Analysebedingungen

	Linearität (R <sup>2</sup> )	Reproduzierbarkeit (% RSD Peakfläche)	% Wiederfindungsrate (4)
Omeprazole (A)	0,99996 (1)	4,4 (3)	101,1
Omeprazole (B)	0,99998 (1)	4,4 (3)	100,5
Rabeprazole (A)	0,99996 (2)	1,8 (4)	102,5
Rabeprazole (B)	0,99999 (2)	2,4 (4)	100,1

Tabelle 2: Linearität, Reproduzierbarkeit und Wiederfindungsrate der Analyse von Omeprazol und Rabeprazol in Plasmaproben

Analysebedingungen vermuten lässt. Rabeprazol wurde daher in einer Plasmaprobe analysiert, indem die gleichen analytischen Bedingungen eingesetzt wurden wie sie im vorangehenden Abschnitt für Omeprazol beschrieben wurden. Die chemische Struktur von Rabeprazol ist in Abbildung 5 wiedergegeben, woraus sich die strukturelle Ähnlichkeit zu Omeprazol leicht erkennen lässt.

Die Kalibrationskurve wurde mit menschlichen Plasmaproben erzeugt, die 0,3, 1, 3, 10 und 30 µg/l des Rabeprazolstandards enthielten. Abbildung 4 zeigt die MRM-Chromatogramme der mit 3 µg/l bzw. 30 µg/l versetzten Proben. Die beiden Rabeprazol-Enantiomere (A) und (B) sind gut ge-

trennt. Die Linearität der Kalibration betrug für beide Isomere  $R^2 > 0,99$ .

Die Methode war gut reproduzierbar, was anhand von fünf Injektionen einer 10 µg/l Probe und resultierenden RSD-Werten der Peakfläche von 1,8 % und 2,4 % für Rabeprazol (A) bzw. (B) gezeigt wurde. Die Wiederfindung betrug verglichen mit der Analyse der Stammlösung 102,5 % und 100,1 %. Tabelle 2 fasst Linearität, Peakflächenreproduzierbarkeit und Wiederfindungsrate für jede Verbindung zusammen. Diese Ergebnisse belegen die Eignung dieser Methode für die praktische Analyse von Plasmaproben.



# Effizientes Charakterisierungs-Tool für Biosensoren-Entwicklung

## UV-Spektroskopie mit dem Thermal Melt Analysis System – Mikrovolumina im spektralen Fokus

**E**in entscheidender Gesichtspunkt bei der Entwicklung von DNA-basierten Biosensoren ist das Verständnis des molekularen Bindungsverhaltens, das erfasst werden soll. DNA ist ein aus vier Basen (Adenin, Thymin, Guanin und Cytosin) bestehendes Nukleotid-Polymer. Zusammengehalten werden die Nukleotide über Phosphordiesterbrücken. In der Doppelhelix sorgen Wasserstoffbrückenbindungen für den Zusammenhalt der beiden DNA-Stränge – zwischen Adenin und Thymin mit zwei bzw. Guanin und Cytosin mit drei Bindungen. DNA-Untersuchungen sind bedeutend für das Verständnis zahlreicher biologischer Vorgänge, was bei vielen menschlichen Erkrankungen festgestellt worden ist.

Das Biosensor Research Laboratory an der britischen Universität Bath, war bei der Entwicklung von DNA-basierten elektrochemischen Sensoren wegweisend, zahlreiche Biomarker zu identifizieren, wie DNA, Mikro-RNAs, Proteine und Zellen. Die Kombination eines UV-Vis-Spektrophotometers mit dem Thermal Melt Analysis System hat sich als sehr nützliches Werkzeug erwiesen, den Ansatz der Biosensorentwicklung zu verstehen.

### Biosensor, Signal und Ziel-DNA

Ein Biosensor ist ein Analysefühler, der sich für den Nachweis eines Analyten (Schadstoff, virale DNA, Antigen oder Protein) einsetzen lässt, indem eine biologische Komponente eingebracht wird, etwa ein Enzym, DNA, Antikörper oder Aptamer. Sie fungiert als eine Sonde und bindet sich an das Ziel an. Solch ein Bindungsereignis produziert ein ansteigendes Signal, das durch einen Umwandler (massensensitiv, op-

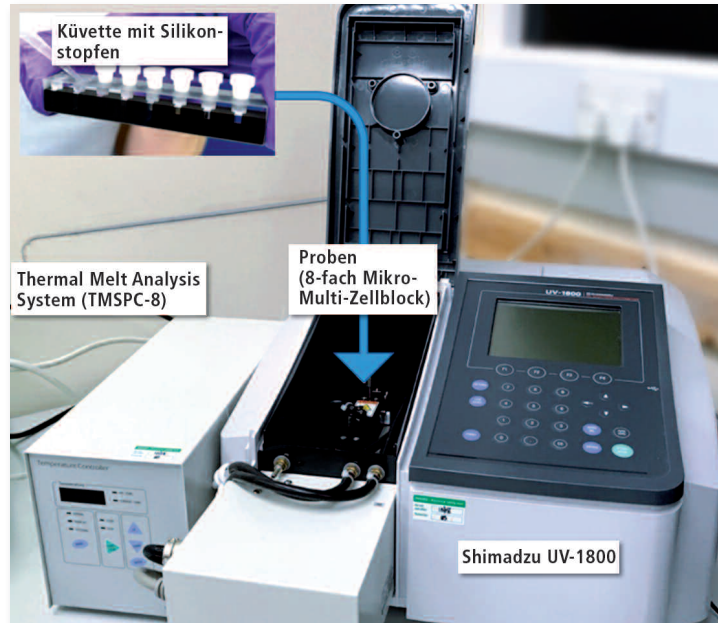


Abbildung 1: UV-1800 mit dem Thermal Melt Analysis System (TMSPC-8) von Shimadzu bestehend aus einem 8-fach Mikro-Multi-Zellblock.

tisch oder elektrochemisch) gemessen wird [1].

Um das Signal zu erhalten, ist es wichtig, dass ein spezifisches molekulares Ereignis stattfindet, was im Falle des DNA-Biosensors bedeutet, die Ziel-DNA einzufangen. Daher ist unumgänglich, die richtige Sonde zu haben mit einer spezifischen Bindung an das Ziel. Die kontrollierte Herstellungsstrategie besteht darin, jeden Entwicklungsschritt des Biosensors zu überwachen. Daher ist es wichtig zu wissen, ob sich der Fühler, bei dem es sich in diesem Falle um eine einzelsträngige DNA handelt, an die Zielsequenz bindet. Das UV-1800 von Shimadzu mit dem Thermal Melt Analysis System lässt sich in einer solchen Entwicklungsphase des Biosensor bestens einsetzen (Abbildung 1).

Nukleinsäuren, in Form einzel- oder doppelsträngiger DNA oder RNA, absorbieren ultraviolettes (UV-)Licht aufgrund der hetero-

In einer ssDNA stapeln sich die Basen übereinander, aber diese Konformation ist in einer dsDNA maximiert. Eine Hybridisierung stabilisiert die helikale Struktur der DNA und auch der RNA. Gerade diese Eigenschaft hat sich als nützlich erwiesen, um die Basenpaarung von doppelsträngiger DNA zu verstehen [2] und wurde verwendet, um bei der Biosensor-Entwicklung die Schmelzkurven von Sequenzen der DNA-basierten Biosensoren zu verstehen. Abbildung 2 zeigt schematisch die Oberfläche einer Goldelektrode nach Modifizierung mit einer thiolisierten einzelsträngigen DNA-Sonde plus Spacer-Molekül (6-mercapto-1-hexanol) für die Kontrolle der Sondendichte auf der Oberfläche.

### Methoden

Um die Hybridisierungsart der DNA-Sonde und der Ziel-DNA zu charakterisieren, wurde ein 8-fach Mikrozellblock mit Silikonstopfen verwendet, die in das TMSPC-8 Temperatur-gesteuerte Zubehöriteil passt. Ein UV-1800 Spektrophotometer von Shimadzu, ausgestattet mit einem TMSPC-8, wurde für das thermische Schmelzexperiment verwendet.

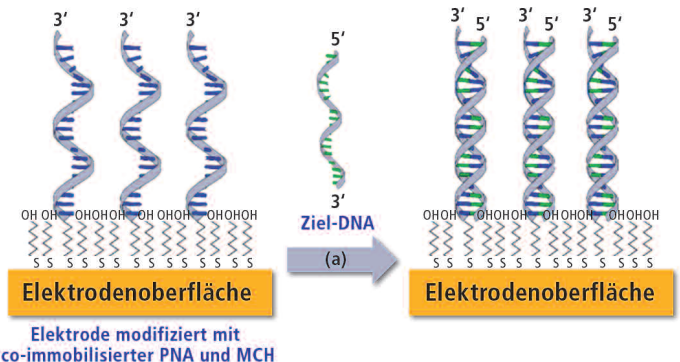


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines DNA-Biosensors. Die linke Seite zeigt die Co-Immobilisierung der thiolisierten DNA-Sonde mit einem Spacer-Molekül (6-mercapto-1-hexanol). Die rechte Seite zeigt ihn nach dem Einfangen der Ziel-DNA, was zur Ausbildung eines Doppelstranges führt.



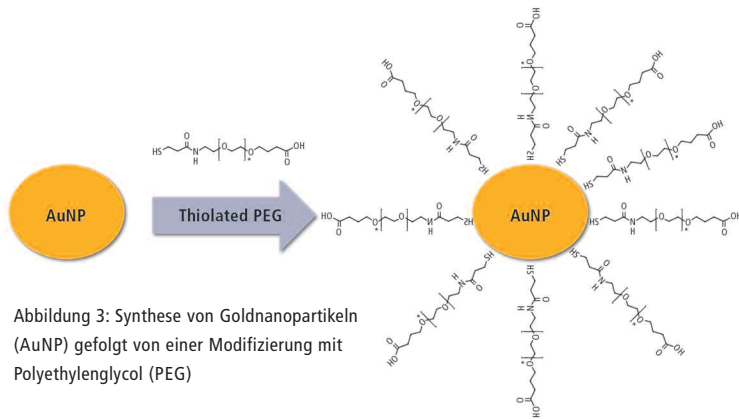


Abbildung 3: Synthese von Goldnanopartikeln (AuNP) gefolgt von einer Modifizierung mit Polyethylenglycol (PEG)

DNA-Sonde (5'-SH(CH<sub>6</sub>)-TTTT TATTGTGACAGACCATGCT ACA-3'), Ziel-DNA (5'TGTAG-CAATGGTCTGTCACAAT-3') sowie eine Mischung von Sonde und Ziel-DNA wurden getrennt in einer Konzentration von 1 µM in 10 mM Phosphatpuffer (PBS, pH 7,4) vorbereitet. Die erste Zelle wurde nur zur Messung des Leerwerts mit PBS-Puffer verwendet, gefolgt von jeweils zwei Zellen für die DNA-Sonde, die Ziel-DNA bzw. die Mischung (Sonde + Ziel). Ein Programm mit einem kompletten Zyklus wurde festgelegt, wobei die Temperatur von 19 °C auf 90 °C gesteigert und anschließend wieder auf 19 °C abgesenkt wurde. Mit einem Temperaturanstieg von 0,5 °C/min wurde die Absorption bei einer Wellenlänge von 260 nm registriert.

Abbildung 3 zeigt eine schematische Darstellung der Goldnanopartikel (AuNP) vor und nach Modifizierung mit Polyethylenglycol (PEG). Die Synthese von 17 nm AuNP wurde aus dem von Gao,

Jie, et al. veröffentlichten Protokoll übernommen [3]. In Kürze: 5 ml HAuCl<sub>4</sub> Gold(III)chloridhydrat (0,2% w/w) von Sigma-Aldrich wurden 90 ml Wasser zugegeben und unter konstantem Rühren auf 80 °C erhitzt. Später wurden 5 ml einer Trinatriumcitratdihydrat-Lösung (1%, w/w) von Sigma-Aldrich in Wasser zugegeben, was schnell zu einer Farbänderung nach tiefrot führt.

Danach wurde das synthetisierte AuNP mit Polyethylenglycol (PEG) modifiziert. 1 ml AuNP wurde mit 100 µl 0,5 mM (O-(3-Carboxipropyl)-O'-[2-(3-mercaptopropionylamino)ethyl]-polyethylenglycol (PEG) von Sigma-Aldrich [MW 3000 Da]) für 16 Stunden bei 4 °C unter konstantem Rühren inkubiert. Die AuNP-Veränderung vor und nach Modifikation wurde mit Hilfe eines UV-1800 von Shimadzu erfasst, indem das Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm betrachtet wurde.

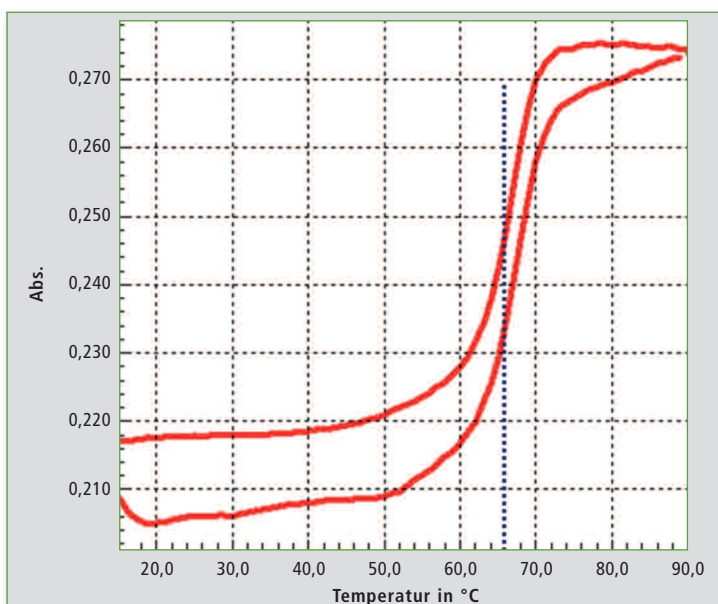


Abbildung 4: Schmelzkurve der DNA-Sonde und Ziel-DNA in 10 mM PBS-Puffer, pH 7,4

### Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 4 zeigt die Schmelzkurve in Echtzeit, wie sie für die DNA-Sonde und die Ziel-DNA von 19 °C bis 90 °C und zurück erhalten wurde. Zwei DNA-Stränge hybridisieren bei Raumtemperatur, und mit dem Temperaturanstieg verändert sich die Konformation bis 60 °C. Bis zu diesem Wert denaturiert die Doppelhelix, wobei die Absorption ansteigt. Sobald die Temperatur abnimmt, hybridisieren die Einzelstränge erneut und die Absorption fällt ab. Die Temperatur, bei der sich die Hälfte der DNA-Stränge im Einzelstrangzustand (ssDNA) befinden, wird als Schmelztemperatur bezeichnet (melting temperature = T<sub>m</sub>). Gemäß Software-Analyse betrug T<sub>m</sub> in 10 mM PBS (pH 7,4) 66 °C. Die Analyse bestätigte, dass die beiden erhaltenen Stränge aufgrund ihrer komplementären Eigenschaften gut hybridisierten. Unterschiedliche Nukleotidsequenzen führen zu unterschiedlichen Denaturierungstemperaturen und lassen sich mit UV-Licht analysieren. Entsprechend lassen sich Hybridisierungsereignisse mit Hilfe dieser Technik bestätigen.

Abbildung 5 zeigt die für das synthetisierte AuNP erhaltene Absorptionskurve. Die Grafik zeigt charakteristische Peaks für 20 nm AuNPs bei 520 nm. Nach Modifizierung von AuNP mit PEG-Molekülen weist der charakteristische Peak eine Verschiebung von 3 nm auf, was gut mit der einschlägigen Literatur übereinstimmt [3].

### Zusammenfassung

Der Anstoß für diesen Anwendungsbericht war zu zeigen, wie ein UV-1800 zusammen mit einem TMSPC-8 Thermal Melt Analysis System von Shimadzu als Charakterisierungswerkzeug für die Biosensorentwicklung genutzt werden kann. Ein UV-1800 mit integriertem TMSPC-8-System ist in der Lage, die Veränderungen hinsichtlich der Absorption schmelzender dsDNA als Funktion der Temperatur zu überwachen und T<sub>m</sub>-Werte für dsDNA im eingesetzten Puffer zu bestimmen. Es diente auch dazu, das Wesen der Hybridisierung zu verstehen und zu bestätigen, dass geeignete Sequenzen zur Entwicklung eines DNA-basierten

Sensors eingesetzt wurden. Das UV-1800 wurde auch eingesetzt, um die Veränderungen im Absorptionsverhalten durch Modifikation der Goldnanopartikel mit PEG zu überwachen. Mit Hilfe eines 8-fach Mikrozellblocks lassen sich mehrere Kurven für die Analyse sich wiederholender Proben simultan erfassen. Ein weiterer Vorteil beim Einsatz solcher Zellen besteht in der Notwendigkeit eines kleinen Probenvolumens (100 µl), wodurch Probenanalysen durch Reduzierung von Betriebsmitteln und Kosten effizient ermöglicht werden.

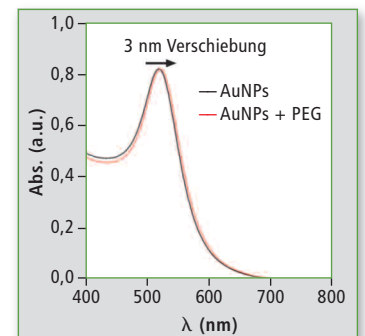


Abbildung 5: Absorptionskurve der Goldnanopartikel (AuNP) vor und nach Modifikation mit Polyethylenglycol (PEG)

### Geräteausstattung

Shimadzu UV-1800 inklusive der Computerkontrollsoftware UV-Probe und hochpräzisiertem Zellhalter: Das TM-Analysesystem (TMSPC-8) ist ein UV-VIS-Zubehör und beinhaltet einen thermoelektrischen temperaturkontrollierten Mikro-Multi-Zellhalter mit Peltier-Element und einer speziell für diesen Zweck entwickelten PC-Software.

### Autoren

Pawan Jolly<sup>1</sup>, Marina Batistuti<sup>2</sup>, Pavel Zhuravski<sup>1</sup>, Pedro Estrela<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>University of Bath, UK; <sup>2</sup>University of São Paulo, Brazil

### Literatur

- [1] Bhalla N, Jolly P, Formisano N & Estrela P. "Introduction to Biosensors", Essays in Biochemistry. Volume 60 (1), p. 1. 2016
- [2] Boyer, Rodney F. "Modern Experimental Biochemistry." Second Edition. The Benjamin/Cummings Publishing Company. 1993
- [3] Gao, Jie, et al. "Colloidal stability of gold nanoparticles modified with thiol compounds: bioconjugation and application in cancer cell imaging." Langmuir. Volume 28 (9), p. 4464. 2012



# Regelgerechtes Leuchten

## Bestimmung der Quanten-Effizienz von Fluoreszenzstandards mit hoher Qualität



beute der fluoreszierenden Materialien (Fluorophore) zu bestimmen. Die Quantenausbeute (Quantum Yield) beschreibt die Wahrscheinlichkeit, wie effektiv ein Stoff die eingestrahlte Energie durch das Anregungslicht in das ausgestrahlte Fluoreszenzlicht umwandeln kann.

### Quantenausbeute: relative und absolute Methode

Diese Bestimmung erfolgte in der Vergangenheit als relative Methode, in der ein bekannter Standard vorgelegt und eine Probe dagegen gemessen wurde. Für unbekannte Stoffe müssen diese Quantenausbeuten jedoch neu bestimmt werden. Diese Neubestimmung kann nun über eine absolute Methode erfolgen – bekannt unter „Quantum Efficiency“ (QE). Dazu setzt man effizienterweise eine Integrationskugel ein, die absolut alle Fluoreszenzquanten sammelt und diese dem Emissionsdetektor zuführt. In Abbildung 1 wird die Vorgehensweise und Mathematik einer Bestimmung der Quanten-Effizienz anschaulich dargestellt.

Zu den ersten Erfahrungen, dass Materialien nachts leuchten, gehört bestimmt das Zifferblatt der Armbanduhr. Unterschiedlichste Materialien besitzen diese Eigenschaft, nämlich eine von außen zugeführte Energie durch Leuchten (Fluoreszenz oder Phosphoreszenz) wieder abzugeben. Dieses physikalische Prinzip der Fluoreszenz wird in Entwicklung und Qualitätskontrolle von Beleuchtungssystemen, Displays oder Bildschirmen genutzt sowie in der Biotechnologie und Medizin. Die instrumentelle Analytik steuert für diese Anwendungen die verlässliche und präzise Messtechnik bei, um das Leuchten zu charakterisieren.

In der Fluoreszenzspektroskopie liegt eine Abhängigkeit der Gerätetechnik zur Wellenlänge des Lichtes vor. Um unterschiedliche Geräte zuverlässig zu vergleichen, kann bei modernen Instrumenten eine rechnerische Spektrenkorrektur durchgeführt werden. Die Korrektur berücksichtigt die Ei-

genschaften der Emission- sowie der Anregungsoptik. Die um diese Eigenschaften korrigierten Spektren werden anschließend genutzt, um die sogenannte Quantenaus-

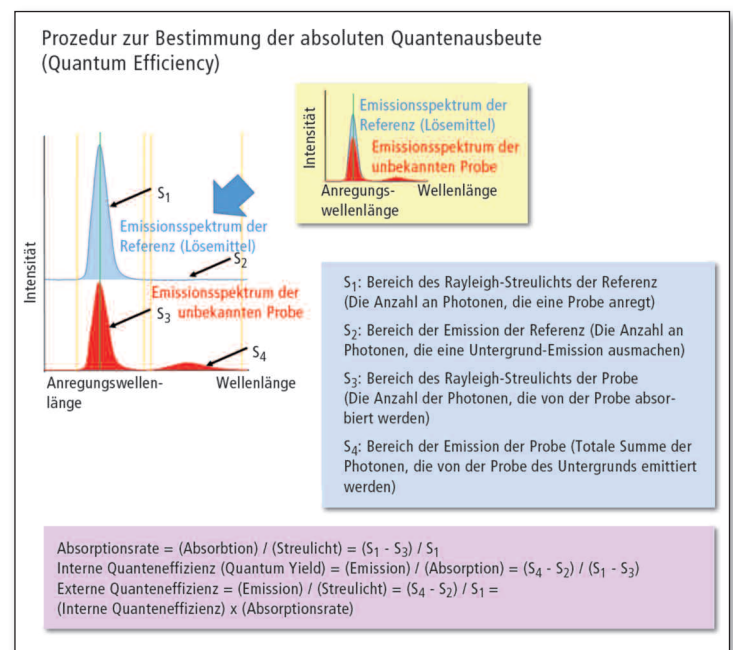


Abbildung 1: Bestimmung der absoluten Quantenausbeute



Im Jahre 2011 veröffentlichte die IUPAC einen technischen Report [1], der die Quantenausbeuten diverser Fluoreszenzstandards aufgrund der bestehenden Literatur vergleicht. Als kleine Auswahl wohlbekannter Standards werden Chininsulfat, Fluoreszein und Rhodamine 6G aufgelistet. Zudem erfasst dieser Review neben Substanzen wie 9,10-Diphenylanthracen, beta-Carbolin (Norhman), Harmalin, Rhodamin 101, Sulforhodamin 101 und Kresylviolett, weitere 28 häufig eingesetzte Stoffe [1].

**Fluoreszenzstandards abhängig von Bedingungen der Lösung**

Wichtig für die Betrachtung der Standards sind die Bedingungen

	Konzentration	Lösemittel	Anregung bei	Bereich der Flächenauswertung	
				Anregung	Emission
Chininsulfat	$5 \times 10^{-5}$ M	0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	350 nm	330 - 365 nm	370 - 635 nm
Fluoreszein	$10^{-7}$ M	0,1 M NaOH	488 nm	470 - 500 nm	500 - 700 nm
Tryptophan	$10^{-5}$ M	Destilliertes Wasser	270 nm	250 - 290 nm	300 - 480 nm

Tabelle 1: Konditionen zur Auswertung der gemessenen Spektren zur Quanten Effizienz-Bestimmung

der Lösung, in der die Standards vorliegen. Hierbei muss auf die Konzentration des Lösemittels, pH-Wert in wässriger Umgebung und auch die Temperatur geachtet werden. Unterschiedliche Lösemittel eines Fluoreszenzstandards führen zu unterschiedlichen Quantenausbeuten.

Neben diesen Aspekten diskutiert der IUPAC-Report auch die eingesetzte Messtechnik. So sind zwei Varianten die Regel: zum

einen die Messung der Quantenausbeute (relativ) in der Küvette im Standardprobenhalter des Fluoreszenzspektrometers. Zum anderen die absolute Messung der Quanten-Effizienz mit Hilfe einer Integrationskugel.

Diese Applikation demonstriert neben der absoluten Bestimmung der Quanten-Effizienz von drei Fluorophoren mit dem Shimadzu RF-6000 und Integrationskugel (Abbildung 2), zudem die gute Übereinstimmung dieser Ergebnisse mit entsprechenden Literaturwerten. In dieser Applikation wurde exemplarisch die Quanten-Effizienz von Fluoreszein, Chininsulfat und Tryptophan bestimmt.

den Literaturwerten gegenüber. Alle drei QE-Werte der untersuchten Fluoreszenzstandards sind exakt im Bereich des beschriebenen Zielwerts.

**Fazit**

Das RF-6000 ist hervorragend für Quantenausbeute-Messungen nutzbar. Mit seinem guten Signal-Rausch-Verhältnis in Kombination mit hoher Geschwindigkeit und Quantum Yield/Efficiency Software können die absoluten Quantenausbeuten schnell und genau bestimmt werden.

**Literatur**

- [1] Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report)\*  
Albert M. Brouwer; Universiteit van Amsterdam, P.O. Box 94157, 1090 GD Amsterdam, The Netherlands, Pure Appl. Chem., Vol. 83, No. 12, pp. 2213-2228, 2011; doi: 10.1351/PAC-REP-10-09-31; ©2011 IUPAC, Publication date (Web): 31 August 2011
- [2] Reevaluation of absolute luminescence quantum yields of standard solutions using a spectrometer with an integrating sphere and a back-thinned CCD detector Kengo Suzuki, Atsushi Kobayashi, Shigeo Kaneko, Kazuyuki Takehira, Toshitada Yo-shihara, Hitoshi Ishida, Yoshimi Shiina, Shigero Oishic and Seiji Tobita; Phys. Chem. Chem. Phys., 2009, 11, 9850-9860; DOI: 10.1039/b912178a



Abbildung 2: Gegenüberstellung von absoluten Quantenausbeuten (QE, Quanten-Effizienz) mit Integrationskugel aus der Literatur für Fluoreszein, Chininsulfat und Tryptophan zu den Messungen mit dem RF-6000 mit Integrationskugel

Quelle der QE-Werte	QE-Wert Fluoreszein	QE-Wert Chininsulfat	QE-Wert Tryptophan
IUPAC [1]	0,91 ± 0,05	0,60 ± 0,02	0,15 ± 0,01
Reevaluation [2]	0,88 ± 0,03	0,60 ± 0,02	0,15 ± 0,01
LabSolutions RF	0,9045	0,5898	0,152

Tabelle 2: Gegenüberstellung von absoluten Quantenausbeuten (QE, Quanten-Effizienz) mit Integrationskugel aus der Literatur für Fluoreszein, Chininsulfat und Tryptophan zu den Messungen mit dem RF-6000 mit Integrationskugel

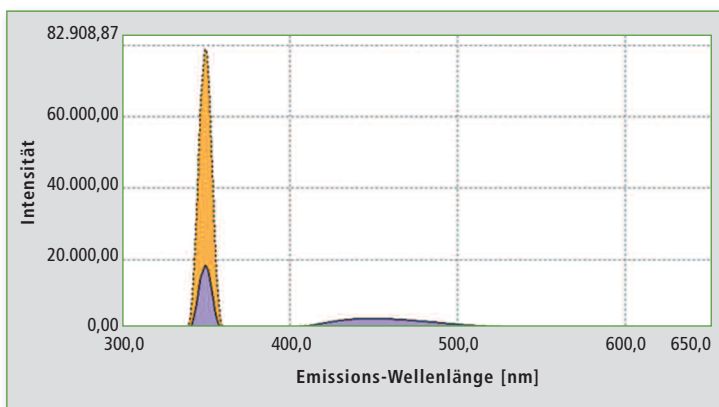


Abbildung 3: Bestimmung der Quanten-Effizienz einer Chininsulfat-Lösung der Konzentration von  $5 \times 10^{-5}$  M; die berechnete QE wird mit einem Wert von 0,5898 gefunden

**Durchführung der Messung**

Vor der Messung wird die entsprechende Konzentration der Lösung eingestellt und der verdünnte Fluorophor in eine Küvette mit vier polierten Flächen überführt. Diese Küvette wird in die Integrationskugel im RF-6000 eingesetzt und die Messung anschließend gestartet.

Die durchgeführten Messparameter, die in der LabSolutions RF Software gewählt wurden, sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es erfolgte eine Messung mit einer mittleren Geschwindigkeit von 600 nm/min. Das Instrument wurde für die Anregung wie auch für die Emissionsseite auf 5 nm Spaltbreite eingerichtet. Die Empfindlichkeit des Gerätedetektors wurde hierbei auf niedrig eingestellt.

Zur eigentlichen Auswertung der Quantum-Effizienz wurde die Funktion „Quantum Efficiency“ der LabSolutions RF verwendet. Die dabei verwendeten Flächenbereiche zur Integration der Signale sind in Tabelle 1 aufgeführt. Exemplarisch wird die Quantum-Effizienz-Messung des Chininsulfats in Abbildung 3 gezeigt. Tabelle 2 stellt die erhobenen absoluten Quantum-Effizienz-Ergebnisse



# Wie Spektrometer für die menschliche Gesundheit sorgen

Mit einem EDX-7000P/8000P analysierte Einschlüsse in Verpackungen

In der letzten Ausgabe der Shimadzu-News beleuchtete der erste Teil dieser EDX-Beitragsreihe Anwendungsgebiete in der Flugzeugsicherheit, in Autos und Schienenfahrzeugen. Ein besonderer Blick richtete sich auf die Analyse von Motorenölen, die Feinabriebprodukte enthalten ebenso wie Metall- und Legierungspartikel in Form von Spänen. Testlabors zahlreicher großer Fluglinien nutzen Röntgenfluoreszenz-Spektrometer für eine schnelle Analyse von feinen Metallspänen. Dieser zweite Teil der EDX-Beitragsreihe behandelt Lebensmittelverpackungen.

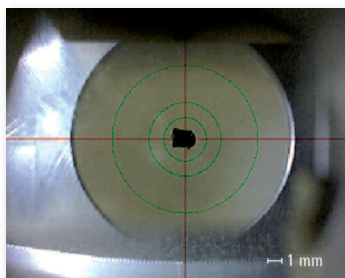


Abbildung 1: Foto des Einschlusses auf dem PC-Monitor

## Schadstoffe in Verpackungsmaterialien

Die menschliche Gesundheit lässt sich durch die Auswahl der Nahrungsmittel beeinflussen – in positiver wie negativer Weise. Trotz ihrer augenscheinlichen Qualität und Gesundheit müssen Lebensmittel immer noch auf das Vorhandensein von schädlichen und gefährlichen Verunreinigungen analysiert werden. Derartige Fremdstoffe und Rückstände können über das Verpackungsmaterial in die Produkte gelangen – beispielsweise aus Tüten, Dosen, Gläsern oder Flaschen. Obwohl Verpackungsmaterialien aus Glas die sichersten zu sein scheinen, können auch sie Schadstoffe enthalten, die im Verlauf des Herstell-



lungsprozesses aus dem Schmelzofen, der Verrohrung oder den Schmelzformen in das Glas übergetreten sind.

Diese Einschlüsse können für die menschliche Gesundheit gefährlich sein, und sie können die Haltbarkeit der Verpackung beeinflussen. Für eine typische Messung zerbricht der Analytiker die Probe und löst Einschlüsse enthaltende Teile in einem geeigneten Reagenz. Solch eine Probenaufbereitung ist zeitraubend und die Auflösung gewöhnlich mit dem Einsatz von Flusssäure verbunden, sodass spezielle Utensilien und ein separater Arbeitsbereich benötigt werden.

All dies lässt sich durch energie-dispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometer verhindern, etwa indem die EDX-7000P oder EDX-8000P Systeme für die Analyse eingesetzt werden. Sie eignen sich für die zerstörungsfreie Elementanalyse von Feststoff-, Pulver- oder Flüssigproben, da sie ausgezeichnete Wartungseigenschaften haben. Beide Geräte sind nach der BfS-Bauartzulassung (BfS = safety standards of the German Federal Institute for Radiation Safety = Sicherheitsnormen des Bundesamtes für

Strahlenschutz) zertifiziert. Die Probenüberwachungskamera und das automatische Kollimator-Umschaltssystem erlauben eine lokale Analyse unterschiedlicher Probenbestandteile.

## Standardfreie quantitative Schnellanalyse eines einzelnen Fremdstoff-Einschlusses in Glas

In einem Experiment wurde ein einzelner fremder Einschluss auf der Oberfläche eines Glasgefäßes mit dem EDX-8000P gemessen. Das Glasgefäß wurde so in der Probenkammer positioniert, dass sich der Einschluss im Zentrum des zu analysierenden Bereichs befand. Zur Analyse wurde ein Kollimator mit 1 mm Durchmesser gewählt (Abbildung 1). Ein Routinemessverfahren für unbekannte Proben gemäß der Funda-

Element	Konzentration wt %
SiO <sub>2</sub>	68,624
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,534
SO <sub>3</sub>	8,048
CaO	3,570
K <sub>2</sub> O	2,987
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,766
TiO <sub>2</sub>	0,999
ZrO <sub>2</sub>	0,129
SrO	0,123
MnO	0,089
CuO	0,067
Rb <sub>2</sub> O	0,064

Tabelle 1: Ergebnisse der analysierten Probe

mental Parameters- (FP-) Methode wurde verwendet, das in der Standard-Spektrometersoftware enthalten ist. Das Probenspektrum ist in Abbildung 2 zu sehen.

## Zusammenfassung

Die Ergebnisse der analysierten Probe sind in Tabelle 1 aufgelistet. Sie zeigen, dass sich die Analyse fremder Einschlüsse mit einem EDX-7000P/8000P ohne ihre Abtrennung vom Glas erfolgreich durchführen lässt. Dies erspart eine zeitraubende Probenaufbereitung und den Einsatz chemischer Reagenzien. Darüber hinaus wird die Analysendauer beträchtlich vermindert. Die erfassten Daten helfen, die mögliche Quelle der Verunreinigung aufzuspüren (gusseiserne Schmelzform, Ofenauskleidung oder andere).

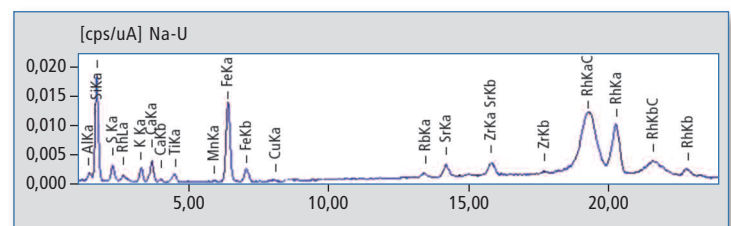


Abbildung 2: EDX-Spektrum des Einschlusses auf der äußeren Oberfläche des Glasgefäßes. Die gesamte Analysedauer einschließlich der Probenpositionierung in der Messzelle betrug etwa 3 Minuten.





# Lebensmittel und Lebensmittelverpackungen: Unbeabsichtigt eingebrachte Stoffe

Gefärbte, nicht transparente Kunststoffverpackungen im Fokus von FTIR, EDX und LC-GC-online Technik



Lagerung im Supermarkt sowie beim Verbraucher zu Hause.

Heftig diskutiert werden momentan Lebensmittelverpackungen mit gesättigten und aromatischen Mineralölkohlenwasserstoffen (MOSH – Mineral Oil Saturated Hydrocarbons und MOAH – Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons). Die MOSH-Fraktion besteht aus linearen und verzweigten Alkanen sowie alkylsubstituierten Cycloalkanen, wogegen sich die MOAH-Fraktion aus hochalkylierten polyaromatischen Kohlenwasserstoffen mit bis zu vier aromatischen Ringen zusammensetzt. Der Hauptfokus liegt auf der aromatischen Fraktion; sie steht unter Verdacht, potenziell krebserregend und erbgutschädigend zu sein [2].

Der Anteil der aromatischen Fraktion beträgt ca. 15 - 30 % der gesamten Mineralölfraction. Zusätzlich zu den Mineralölfractionen MOSH und MOAH sind die sogenannten POSH (polyolefinic oligomeric saturated hydrocarbons) im Fokus, also Oligomere, die aus Plastikverpackungen (PE, PP) migrieren können.

## Geltungsbereich der neuen Kunststoff-Verordnung

Grundsätzlich heißt es in der Kunststoff-Verordnung (EU) Nr. 10/2011, dass auch Verunreinigungen sowie Reaktions- und Abbauprodukte vom Hersteller gemäß international anerkannten wissenschaftlichen Grundsätzen der Risikobewertung beurteilt werden müssen. ▶

Nicht nur durch direkten Kontakt mit der Verpackung, auch entlang der gesamten Herstellungs- und Handelskette können Kontaminationen in Lebensmittel gelangen. Bisher berücksichtigt die Gesetzgebung hinsichtlich der Migration von Stoffen aus Kunststoffverpackungen in das Lebensmittel insbesondere die verwendeten Ausgangssubstanzen bei der Kunststoffherstellung. Im Hinblick auf die gesundheitlichen Risiken des Stoffüberganges sollte der Blick jedoch stärker auf die sogenannten NIAS gerichtet werden. Unter NIAS (Not Intentionally Added Substances) versteht man die unbeabsichtigt eingebrachten Stoffe bei der Herstellung von Verpackungsmaterialien. Es kann sich dabei um Verunreinigungen von Rohstoffen, Reaktions- und Abbauprodukten bei der Herstellung sowie um Kontaminationen bei Transport und Produktion handeln [1].

## Kontaminationen im Produktionsprozess

Mögliche Quellen für Kontaminationen sind im Produktionsprozess zu suchen, da Metalle in Lebensmitteln und Getränken während des Produktionsverlaufs eingebracht werden können, einschließlich der Konservierung und Abfüllung. Oft haben Roh- sowie verarbeitete Produkte im Herstellungsprozess längeren Kontakt mit Materialien wie Edelstahl, Kupfer, Glas und anderen Betriebsmitteln.

längeren Kontakt mit Materialien wie Edelstahl, Kupfer, Glas und anderen Betriebsmitteln.

## Kontaminationen im Verpackungsmaterial

Eine weitere Quelle ist das Verpackungsmaterial. Es hat intensiven Kontakt mit dem Lebensmittel – während des gesamten Transports und der anschließenden

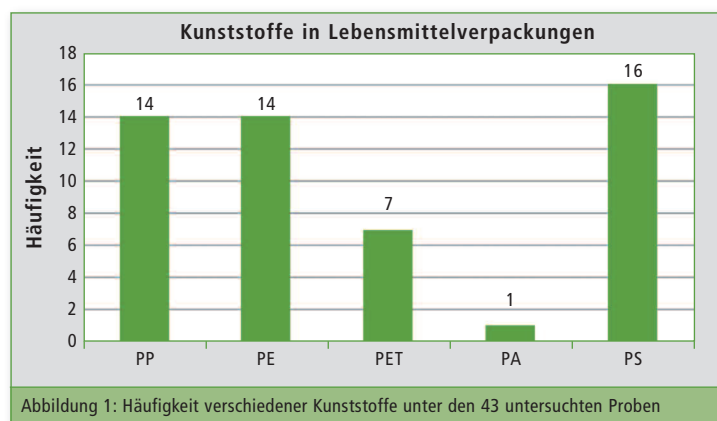




Abbildung 2: PET-Schale für Tomaten; Probe 08

Ab dem 1. Januar 2016 gelten die dort vorgeschriebenen geänderten Prüfbedingungen uneingeschränkt. Neben der Gesamtmigration (Grenzwert: 60 mg/kg) sind viele weitere spezifische Migrationsgrenzwerte einzuhalten. Weiter fallen nun auch die „Multimaterial-Mehrschichtmaterialien“ in den Geltungsbereich der neuen Kunststoff-Verordnung sowie Materialien oder Gegenstände aus zwei oder mehr Schichten verschiedenen Materials, von denen mindestens eine aus Kunststoff besteht [3].

Nachdem in den Shimadzu News 1/2017 insgesamt 32 transparente, farblose und 50 bedruckte Lebensmittelverpackungen untersucht wurden, stehen nun gefärbte, nicht transparente Kunststoffverpackungen im Fokus. Die Analyse der Kunststoffe erfolgt mit Hilfe der FTIR- und der EDX-Spektroskopie sowie dem LC-GC online-System. Die spektroskopischen Methoden haben den Vorteil, dass die Proben zerstörungsfrei und mit geringem Zeitaufwand analysiert werden können. Das chromatographische Verfahren ist komplett automatisierbar.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden 43 Proben unterschiedlicher Herkunft erfasst. Darunter finden sich z.B. Deckel von Flaschen und Bechern, Gemüse- und Schalen. Die Proben werden zunächst mittels FTIR-Spektroskopie identifiziert und anschließend auf unbeabsichtigt eingebrachte Stoffe wie Schwermetalle und Mineralölkohlenwasserstoffe analysiert.

### Identifizierung von Kunststoffen mittels FTIR-Spektroskopie

Alle Proben wurden im ersten Schritt mit der FTIR-Spektroskopie analysiert. Sie ermöglicht eine zerstörungsfreie Untersuchung von Oberflächen, sodass die Hauptkomponenten der Außen- und Innenseiten der Kunststoffverpackungen identifiziert werden können. Gemessen wurde dabei die Absorption mit einer Diamant-ATR-Einheit im IRTracer-100-Instrument. Bei dieser Methode dringt der IR-Strahl bis ca. 2 µm in die Probe ein, wodurch

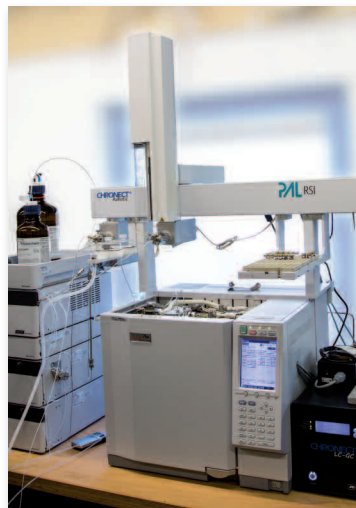


Abbildung 4: MOSH/MOAH Applikationssystem

die Intensität des reflektierten Lichtes gegenüber dem einstrahlenden Licht abgeschwächt wird.

Ergänzend dazu wurde im zweiten Schritt eine EDX-Analyse mit dem EDX-8000P angeschlossen. Jedes Element emittiert bei ent-

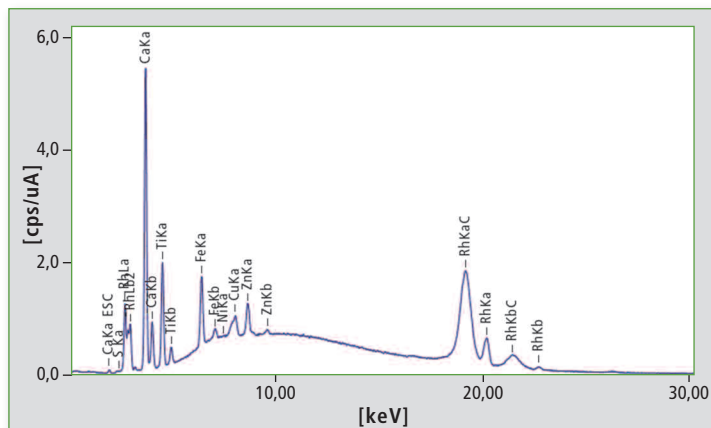


Abbildung 3: EDX-Spektrum von Probe 08 (Anregungsenergie 50 kv). Es sind größere Mengen an Calcium, Titan und Eisen enthalten.

sprechender Anregung charakteristische Röntgenstrahlung, anhand derer es identifiziert werden kann. Mit der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Analyse können Elemente von Kohlenstoff bis Uran auch bis in den unteren ppm-Bereich problemlos detektiert werden.

Zur Untersuchung der Proben wurden insgesamt 84 IR- und 40 EDX-Spektren aufgenommen. Anhand der in Tabelle 1 aufgeführten Beispiele ist erkennbar, dass unter den Proben Verpackungen bestehend aus ein oder zwei Hauptpolymeren vorhanden sind. Die meisten der Kunststoffe sind schwarz oder weiß, es finden sich jedoch auch blau, gelb, orange, grün und golden gefärbte.

Die am häufigsten verwendeten Polymere sind Polypropylen (PP), Polyethylen (PE) und Polystyrol (PS). PP wird wegen seiner großen Hitzebeständigkeit zur Verpackung von heiß abgefüllten oder sterilisierten Produkten verwendet, während das PS auf Grund seiner hohen Bruchempfindlichkeit überwiegend in Einweggebrauchsgegenständen eingesetzt wird. [4]

Die in Abbildung 1 (Seite 15) dargestellte Zusammensetzung von in Lebensmittelverpackungen verwendeten Polymeren spiegelt sich in der Zusammensetzung des maritimen Mikroplastiks wieder. In einer Studie der Universität Bayreuth wurde das Vorkommen von Mikroplastik auf einer abgelegenen Malediven-Insel untersucht. Dabei konnte unter anderem festgestellt werden, dass die gefunde-

nen Mikroplastikpartikel hauptsächlich aus PE, PP und PS bestehen. [5]

### Quantitative Analyse von Schwermetallen mit EDX-Spektroskopie

Mit der EDX-Spektroskopie ist es möglich, Füllstoffe und evtl. vorhandene ROHS-Elemente zu identifizieren. Die meisten Proben enthalten größere Mengen der Elemente Silicium, Calcium, Titan und Aluminium, was die Präsenz von Füllstoffen bestätigt, etwa Kaolinit (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Calcit (CaCO<sub>3</sub>). Das Titan liegt als Titandioxid vor und dient nicht nur als Weißpigment, sondern auch als Stabilisator. Indem es UV-Strahlung absorbiert, schützt es vor einer Photooxidation des Polymeren. [6]

Die Herstellung von PET erfolgt an einem Antimontrioxid-Katalysator [7]. Aus diesem Grund wurden die PET-haltigen Proben in einem schnellen Screening gezielt auf Antimon-Rückstände hin untersucht. Die verwendete Screening-Methode ist speziell für die ROHS-Elemente sowie Antimon und Chlor optimiert. Tabelle 2 zeigt beispielhaft die Analysenergebnisse für Probe 08. Sie enthält 311,3 ppm Antimon. Bei weiteren PET-haltigen Proben wurden Antimon-Gehalte von mehreren Hundert ppm gefunden.

Die Probe 08 aus Tabelle 1 enthält tatsächlich noch Rückstände von Antimon. Viele der untersuchten Lebensmittelverpackungen kombinieren eine äußere PET-Schicht



mit einer inneren PE-Schicht. Auf diese Weise steht das Lebensmittel nicht in direktem Kontakt mit der Antimon-belasteten PET-Schicht.

Wie anhand der Beispiele erläutert, bietet die Kombination von FTIR- und EDX-Spektroskopie den Zugang zu einer Fülle von Informationen über Kunststoffe und deren Inhaltsstoffe. Beide Methoden arbeiten komplett zerstörungsfrei und erfordern ein Minimum an zeitlichem Aufwand.

**MOSH/MOAH Analytik mit LC-GC online-Technik**

In Lebensmitteln und Lebensmittelverpackungen werden häufig unerwünschte Mineralölrückstände gefunden, die in vielen Fällen durch den Einsatz mineralöhlhaltiger Druckfarben in die Produkte gelangen. Dieser Effekt ist vermehrt bei Recycling Material, aber auch bei Verpackungen aus frischen Rohmaterialien festzustellen. Bei vielen Produkten ist insbesondere die Konzentration gesättigter (MOSH) und aromatischer Kohlenwasserstoffe (MOAH) erhöht.

Für diese Analytik steht nun ein MOSH/MOAH-Applikationssystem

Nr.	Probe	Farbe	Polymer (innen)	Polymer (außen)	Recycling-symbol	Additive
01	Fast Food	weiß	PS	PS	06 PS	Si, Al
02	Besteck	gold		PP	—	Si, Al, Cu, Ti, Zn, K
03	Soft Drink	silber		PE	—	Ca, Ti, Al, Si, K
04	Kaffee	schwarz	PE	PET	—	Al, Si, S, Fe, K, Ba
05	Milch	blau		PE	—	Ti, Al, Si, S, Ca
06	Süßigkeiten	schwarz		PP	01 PET	Ca
07	Kartoffeln	gelb		PE	—	Ti, Al, Ca, Si
08	Tomaten	schwarz	PET	PET	01 PET	Ca, Ti, Si
09	Birnen	schwarz	PS	PS	06 PS	Si, Al, Ca, S, Ti
10	Wurstchen	schwarz	PE	PA (Nylon6)	—	Si

Tabelle 1: Organische und anorganische Hauptbestandteile von zehn ausgewählten Lebensmittelverpackungen

Element	Ergebnis	3-sigma [ppm]
Cd	ND	[18,0]
Pb	ND	[10,8]
Cr	3,9 ppm	[4,4]
Hg	ND	[2,0]
Br	ND	[2,1]
Cl	53,5 ppm	[59,5]
Sb	311,3 ppm	[62,0]

Tabelle 2: Ergebnisse des EDX-Screenings auf ROHS-Elemente, Antimon und Chlor der Probe 08. ND = nicht detektiert; 3-sigma = dreifache Standardabweichung

tem zur Verfügung, das auf der LC-GC-Kopplung beruht und in Anlehnung an die EN 16995:2016 entwickelt wurde. "Bestimmung von gesättigten Mineralöl-Kohlenwasserstoffen (MOSH) und aromatischen Mineralöl-Kohlenwasserstoffen (MOAH) mit on-line HPLC-GC-FID" (Entwurf der

Deutschen Fassung FprEN 16995:2016). Das System besteht aus folgenden Komponenten: Shimadzu LC-20ADXR Pumpe mit UV-Detektor und Entgaser, Shimadzu GC-2010 Plus mit zwei FIDs, CTC Autosampler und Semrau CHRONECT® LC-GC (Abbildung 4).

Die Methode bietet hohen Probandurchsatz, reproduzierbare Werte sowie eine gute Empfindlichkeit. Das System ermöglicht LC-GC-Messungen mit einer Reproduzierbarkeit, die mit einer üblichen Split/Splitlos-Injektion in einen Gas-Chromatographen vergleichbar ist. Durch die direkte Kopplung wird die Gefahr von Kontaminationen, die bei manuellen Methoden sehr groß ist, drastisch verringert. Der Vorteil des Systems ist die Ausstattung mit zwei FID-Detektoren, die die parallele Bestimmung von MOSH und MOAH in einem Lauf ermöglichen und zu charakteristischen Chromatogrammen führen, wie in Abbildung 5 dargestellt.

**Fazit**

Seit dem 4. Februar 2011 ist die Verordnung 10/2011 für Kunststoffe im Lebensmittelkontakt (Plastics Implementation Measure, PIM) in Kraft. Ab dem 1. Januar 2016 gelten die dort vorgeschrie-

benen Prüfbedingungen uneingeschränkt. Neben der Gesamtmigration (Grenzwert: 60 mg/kg) sind viele weitere spezifische Migrationsgrenzwerte einzuhalten. Shimadzu bietet hier eine umfassende Lösung für die Analytik von unbeabsichtigt eingebrachten Stoffen (NIAS, non-intentionally added substances) wie Schwermetallen (Antimontrioxid) und Mineralölfractionen (MOSH/MOAH).

**Literatur**

- [1] [www.vzh.de/ernaehrung/368577/lebensmittelverpackungen-unbeabsichtigt-eingebrachte-stoffe.aspx](http://www.vzh.de/ernaehrung/368577/lebensmittelverpackungen-unbeabsichtigt-eingebrachte-stoffe.aspx)
- [2] R. Lorenzini, M. Biedermann, K. Grob, D. Garbini, M. Barbanera, I. Braschi, Food Addit Contam 30 (2013) 760-770
- [3] VERORDNUNG (EU) Nr. 10/2011 DER KOMMISSION vom 14. Januar 2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen
- [4] Dr. H. Saechtling: Kunststoff Taschenbuch. 31. Ausgabe, Carl Hanser Verlag, München 2013
- [5] Hannes K. Imhof et al., Spatial and temporal variation of macro-, meso- and microplastic abundance on a remote coral island of the Maldives, Indian Ocean, Marine Pollution Bulletin (2017)
- [6] Dr. H. Zweifel: Plastics Additives Handbook. 6. Ausgabe, Carl Hanser Verlag, München 2009
- [7] DLG: [www.dlg.org/verpackungsmaterial\\_pet.html](http://www.dlg.org/verpackungsmaterial_pet.html)

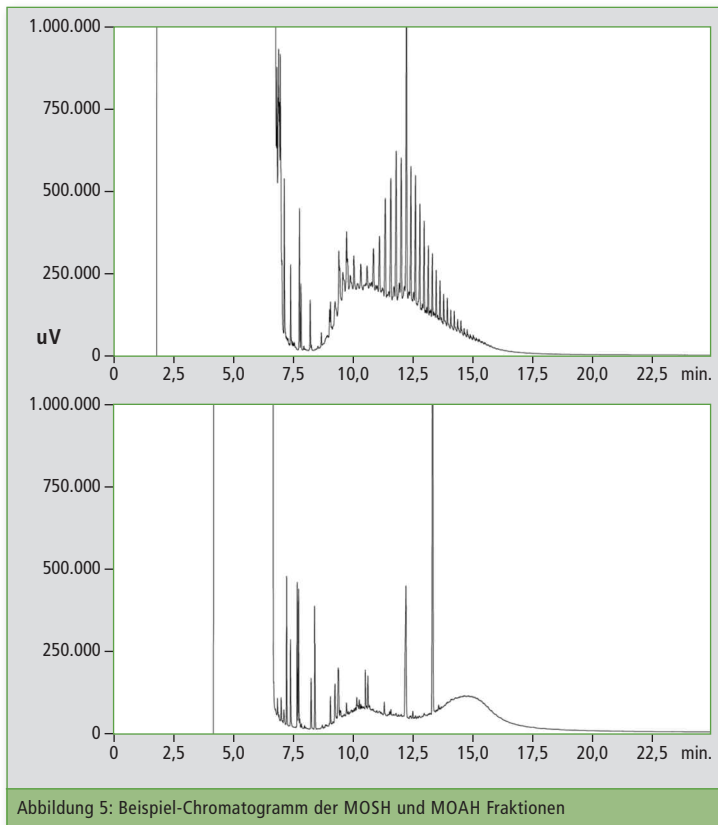


Abbildung 5: Beispiel-Chromatogramm der MOSH und MOAH Fraktionen

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:  
 • Flyer MOSH/MOAH Analytizer





# Auf Granit gebissen?

Fremdkörper im Brot – Partikelanalyse mit FTIR-ATR Einfachreflexion-ATR-Technik und EDX für die anorganische Analyse

Überzeugt etwas Gutes für seinen Körper zu tun, biss der Autor herzhaft in ein gesundes Vollkornbrot - hungrig, vielleicht etwas zu hastig. Plötzlich ein Krachen: Er hatte auf etwas unglaublich Hartes gebissen.

Oh nein, die Zähne! Ist einer gebrochen? Die Reparatur wäre teuer, eine Katastrophe.

Schnelle Kontrolle – alles ok. Aber das harte Teilchen muss untersucht werden ...

Einmal isoliert, sah das Teilchen wie ein Reiskorn aus – ein steinhartes Reiskorn (Abbildung 1). Es ist 3 bis 5 mm groß und erscheint orange unter dem Stereomikroskop. Bei Tageslicht ist es weiß. Was ist die wahre chemische Zu-

sammensetzung des potenziellen Zahnkillers?

## Techniken zur Partikelmessung

Für grobes Screening und Materialidentifikation bieten sich zwei

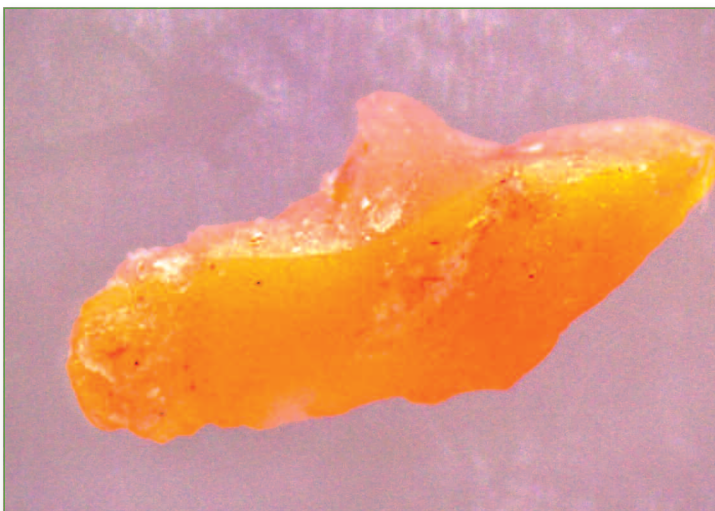


Abbildung 1: Der Fremdkörper im Vollkornbrot ist 2 x 5 mm groß; dieses Foto wurde mit einer Kamera im Stereomikroskop erstellt

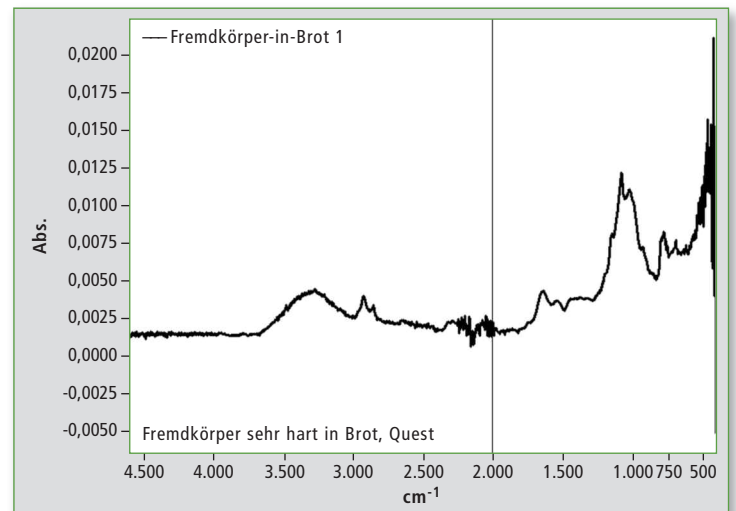


Abbildung 2: Niedriger Druck: Infrarotspektrum von der Partikeloberfläche, das durch Zellulose dominiert wird

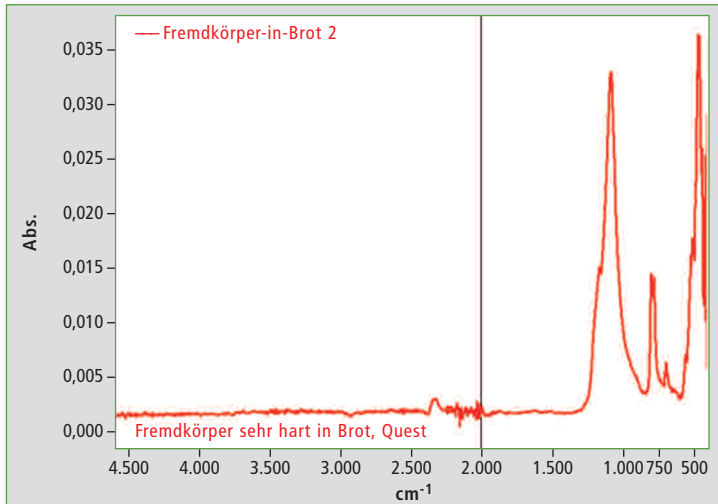


Abbildung 3: Mittlerer Druck: Infrarotspektrum von gesammelten Teilchen des Korn, zum großen Teil identifiziert als SiO<sub>2</sub>

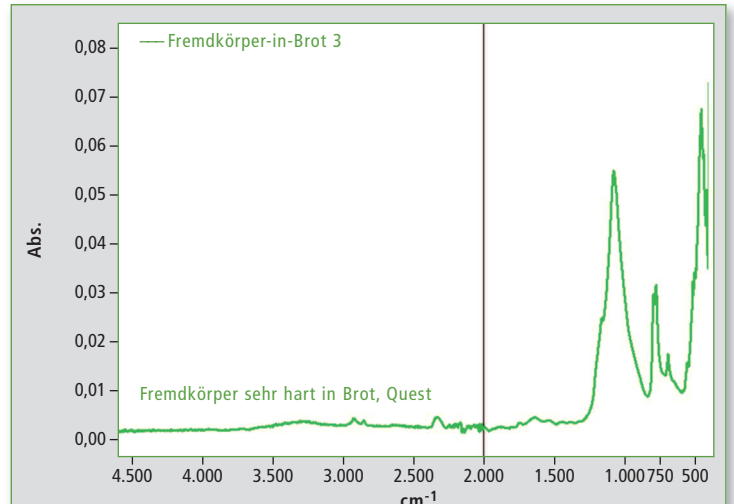


Abbildung 4: Hoher Druck: Erneute Bestätigung des Ergebnisses in Abbildung 3, eine Ansammlung feiner Kristalle aus dem vom Teilchen abgetrennten Pulver.

zerstörungsfreie Analysemethoden an: EDX und FTIR. Zerstörungsfrei bedeutet, dass die Probe für die Probenmessung chemisch nicht aufbereitet werden muss, selbst eine physikalische Aufbereitung ist nur gelegentlich erforderlich.

EDX (energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektrometrie) ist eine Analysetechnik nach dem Prinzip „Positionieren und Messen.“ Infrarot-Spektroskopie (FTIR) ist eine Messmethode, mit der auch sehr hartes Material mit einer Einfachreflexion-ATR-Einheit (ATR = Abgeschwächte Totalreflexion) identifiziert werden kann, ohne irgendeinen anderen physikalischen Eingriff. Dies ist möglich, weil die ATR-Einheit Specac Quest™ ein integriertes Diamantfenster besitzt. Das ist die Voraussetzung für die Analyse sehr harter Feststoffe an der Oberfläche (Eindringtiefe des Infrarotstrahls ~ 2 µm). Die Diamanthärte hilft bei der Durchführung.

**Probenaufbereitung und Spektralanalyse mit der FTIR**

Eine spezielle Probenaufbereitung war nicht erforderlich. Das Teilchen wurde einfach auf dem 2 mm großen Diamantfenster platziert und dort mit einem Andruckstempel festgepresst, wobei es in kleinere, immer noch sehr harte Stückchen zerbrach. Das deutete auf anorganisches Material hin.

Die FTIR-Messung erfolgte im Bereich von 400 bis 4.600 cm<sup>-1</sup>. Die Infrarotspektren sind in den Abbildungen 2 bis 4 zu sehen.

Der Anpressdruck des Stempels wurde in drei Stufen erhöht. Zu jeder Stufe wurde ein einzelnes IR-Spektrum gemessen. Bei niedrigem Druck wurde ein Zellulosespektrum an der messtechnisch erfassbaren Oberflächenschicht gemessen. Dies ist plausibel, da das spezifische Körnchen von Brot umgeben war. Spuren von Zellulose verblieben auf der Partikeloberfläche.

Die Abbildungen 3 und 4 zeigen Messungen von Kornfragmenten. Das Pulver entstand durch das

Aufbrechen des Teilchens. Beide Messungen mit unterschiedlichem Andruck – mittlerer Druck (Fragment) und hoher Druck (Partikelstaub) – ergaben ein anorganisches Spektrum, höchst wahrscheinlich ein SiO<sub>2</sub>-Spektrum. Eine Bibliothekssuche ergab eine gute, der Siliziumdioxid zuzuordnende Übereinstimmung.

**Probenaufbereitung und Röntgenanalyse mit einem EDX-8000**

Zusätzlich zu den FTIR-ATR-Untersuchungen wurde die EDX-Technik eingesetzt, um die elementare Probenzusammensetzung im ppm- bis Prozentbereich zu erhalten. Eine Probenaufbereitung war

nicht nötig. Die Analyse ist zerstörungsfrei. Die Technik wird zum Screening unbekannter Substanzen verwendet. Um die Genauigkeit der Messergebnisse zu steigern ist eine Kalibrierung des Gerätes mit Referenzstandards nötig.

Zur Messung wurde das Teilchen in einen speziellen Kunststoffbecher überführt. Mit einem Kollimator wurde der Messbereich bis auf 1 mm herab eingengt. Die genaue Probenposition innerhalb der Probenkammer wurde mit Hilfe einer Kamera festgestellt. Zur Messung wurde eine einfache, in der Software serienmäßig zur Verfügung stehende, FP-Methode verwendet (Fundamental Parameter). ♦

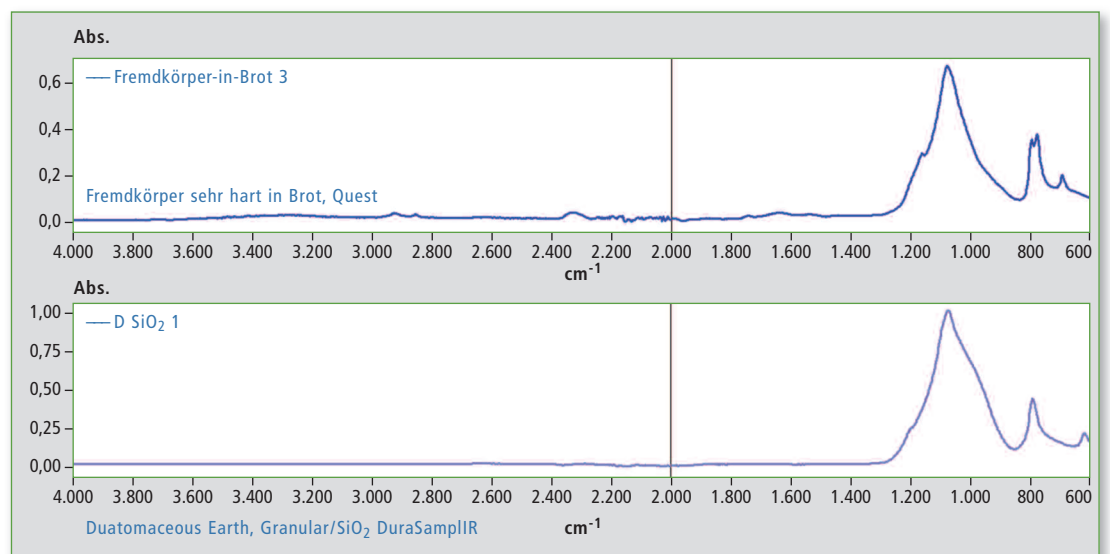


Abbildung 5: Bibliothekssuche und Treffer für Kieselerde, granulär/SiO<sub>2</sub> DuraSampIIR



Analyt	Ergebnis [%]	[3-sigma]	Proc.-Kalk.	Linie	Int. (cps/uA)
SiO <sub>2</sub>	91,851	[1,891]	Quan-FP	SiKa	3,0173
K <sub>2</sub> O	6,601	[0,246]	Quan-FP	K Ka	0,7465
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,949	[0,016]	Quan-FP	FeKa	3,7834
CaO	0,371	[0,018]	Quan-FP	CaKa	0,3355
SO <sub>3</sub>	0,213	[0,029]	Quan-FP	S Ka	0,1533
CuO	0,016	[0,002]	Quan-FP	CuKa	0,3445

Tabelle 1: EDX-Ergebnisse anhand der Grundparameter (Fundamental Parameter = FP-Methode)

Eine Gerätekalibrierung mit Referenzstandards war nicht nötig. Weder Filter noch Vakuumbedingungen wurden genutzt.

**Ergebnisse**

Das EDX zeigte, dass die Hauptkomponente der Probe aus SiO<sub>2</sub> bestand, weitere vorhandene Elemente, wie Eisen sind typisch für Steine und Mineralien. Es ist nun

klar: der vermeintliche Zahnkiller ist ein kleiner Stein.

**Instrumentierung**

- IRTracer-100 mit der LabSolutions IR-Software
- Einfachreflexionseinheit – Specac Quest™
- Shimadzu Bibliotheken
- EDX-8000
- EDXIR-Schadstoffbibliothek

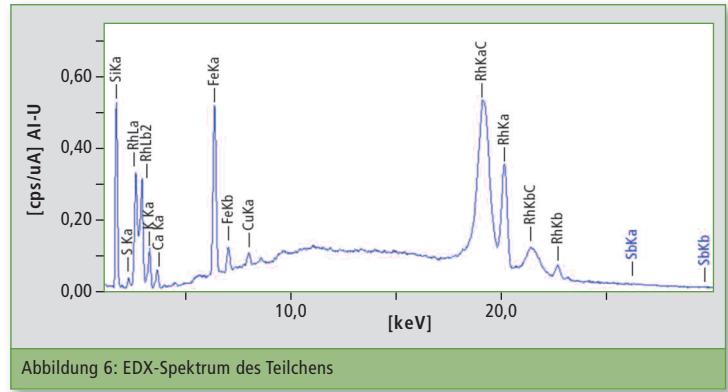


Abbildung 6: EDX-Spektrum des Teilchens

**Zusammenfassung**

Die Infrarotspektroskopie kann Hauptkomponenten in natürlichem und komplexem Probenmaterial identifizieren. Bestens geeignet ist Infrarot für die Bestimmung von Substanzen mit organi-

schen oder anorganischen Eigenschaften. Da anorganische mehr unspezifische Signalgruppen besitzen, liefert EDX eine gute Ergänzungsanalyse für die elementare Verteilung in einem kleinen Teilchen, wie in diesem Falle dem Steinchen.

# Feed to Food

## Strategien zur Messung von Pestiziden in Wasser und Lebensmitteln

Wasser bildet nicht nur die Grundlage jeglichen Lebens, sondern ist eine wichtige Ressource für Produktionsprozesse jeglicher Art, besonders im Rahmen der Landwirtschaft. Gerade die vergleichsweise geringen Süßwasseranteile der Oberflächengewässer und Grundwasser sind für den Menschen von großer Bedeutung.

Wasser umfasst verschiedene Anwendungsbereiche wie die Lebensmittelfunktion in Form von Trinkwasser oder als Grundlage für die Speise- und Getränkezubereitung, sowie die Produktions- beziehungsweise Rohstofffunktion in Industrie und Landwirtschaft [1, 2]. Gerade dadurch spielt das Wasser eine zentrale Rolle in der

Nahrungskette und Verunreinigungen haben eine direkte Auswirkung auf die Gesundheit des Menschen. Pflanzenschutzmittel (PSM) werden großflächig und sehr umfangreich in der Landwirtschaft zur Produktionssteigerung eingesetzt. Dadurch können PSM direkt auf den Lebens- und Futtermitteln als Rückstände zurückbleiben oder über Umwege ins Grundwasser beziehungsweise in Oberflächengewässer gelangen.

Darüber hinaus unterliegen PSM Umwandlungs- und Abbauprozessen, wodurch mit der Zeit unterschiedlichste Metabolite entstehen können. Auch diese müssen bei Monitoring-Programmen berücksichtigt werden, was sehr komplexe Anforderungen an die



Analytik stellt, da sich die Substanzen in ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften zum Teil sehr stark unterscheiden.

### Methodik: Analytik von Pflanzenschutzmitteln

In der Analytik von Lebensmitteln hat sich in den letzten Jahren die von Anastassiades et al beschriebene QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) Methode sehr stark durchgesetzt [3]. Hierbei wird die Probe direkt mit Acetonitril extrahiert, der Extrakt mit Puffersalzen versetzt und durch Zugabe von geeigneten Zusatzmitteln (PSA, C18, GCB) aufgereinigt. Dieser Extrakt kann dann direkt mittels GC-MS beziehungsweise LC-MS gemessen werden. In den letzten Jahren wurde sehr viel Arbeit zur Validierung dieser Methode für verschiedenste Lebensmittel-Matrices geleistet [4 - 11].

Auch die Entwicklung von Multi-analyt-Methoden im Bereich der GC-MS- und LC-MS-Technik hat sich hier sehr stark weiterentwickelt, wodurch es mittlerweile möglich ist mit einem Analysenrun mehr als 100 Analyten auf einmal zu bestimmen. Wenn eine Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg erreicht werden soll, ist mit diesen Methoden normalerweise eine Gerätebestimmungsgrenze von 10 µg/l ausreichend und mit den modernen Geräten im Regelfall problemlos zu erreichen.

Anders stellt sich die Situation bei der Rückstandsanalytik von Wasser gemäß EU Council Directive 98/83/EC [12] dar, wo eine Einzelsubstanz mit einer Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/l quantifiziert werden muss. Gerade für Pestizide, die auf der LC-MS im ESI (electrospray ionisation) negativ-Modus gemessen werden müssen, kann diese Bestimmungsgrenze nicht immer ohne weitere Probenvorbereitung, wie einem Aufkonzentrierungsschritt, erreicht werden. Außerdem ist bekannt, dass gerade die ESI-Quelle als Ionisierungsmethode auf Matrixeffekte sehr sensibel reagiert [13].

Gerade schwankende Salzgehalte und organische Substanzen wie Huminstoffe führen sehr oft zu



Online-SPE-HPLC-ESI-MS/MS

Ionisationssuppression aber auch zu Ionisationsverstärkung [14]. Dies kann in weiterer Folge leicht zu Unter- und Überbefunden bei der Pestizidanalytik führen. Die teilweise notwendige Aufkonzentrierung einer Probe, aber besonders auch die Entfernung von unerwünschten Matrixbestandteilen, macht eine Probenvorbereitung wie Festphasenextraktion (SPE) in der Wasseranalytik oftmals unumgänglich. Solche Schritte sind meist zeit-, personal- und materialaufwändig. Eine Möglichkeit der vollständigen Automatisierung mit dem Einsatz geringster Proben- und Lösungsmittelmengen bietet die Verwendung von online-SPE-LC/MS-Systemen.

Hiermit können Wasserproben simultan aufkonzentriert, aufgereinigt und mit Multianalyt-Methoden gemessen werden, bei Verwendung von wenigen Millilitern an Probe. Die HPLC-Laufmittel werden dabei gleichzeitig zur Probenextraktion als auch zur Analyse verwendet. Die Gesamtanalysenzeiten für Probenvorbereitung und Messung können dadurch auf wenige Minuten reduziert werden, wie dies von der Firma ESW Consulting Wruss mit einer Shimadzu LCMS-8040 gezeigt wurde [15].

### Schlussfolgerung: Automatisierbare Online-Analytik von Wasserproben

Gerade in Anbetracht der großen Anzahl an weltweit eingesetzten PSM (> 1.000) müssen Messsysteme sehr flexibel in Bezug auf die

zu analysierenden Substanzen einsetzbar sein. Für Routine-Laboratorien spielen dabei der Probandurchsatz und die Analysenzeiten eine wesentliche Rolle. Im Rahmen der teilweise sehr umfangreichen Monitoring-Programme sind der sparsame Material- und Lösungsmitelesatz und die notwendige Probenmenge von großer Bedeutung.

Durch den Einsatz solcher automatisierbaren online-Systeme können Fehler im Probenvorbereitungsprozess auf ein Minimum reduziert werden und die Messungen werden deutlich robuster hinsichtlich verschiedenster Matrices bei der Extraktion von Wasserproben unterschiedlichen Ursprungs.

### Autor

Oliver Mann, Wruss Umwelanalytik

### Literatur

- [1] R. Mull, H. Nordmeyer, Pflanzenschutzmittel Im Grundwasser – Eine Interdisziplinäre Studie, Springer-Verlag, 1994.
- [2] A. Reller, L. Marschall, S. Meißner, C. Schmidt, Ressourcenstrategien, WBG, 2013.
- [3] M. Anastassiades, S.J. Lehotay, D. Stajnbaher, F.J. Schenck, J. AOAC Int. 86 (2003) 412.
- [4] S.W. Lee, J.-H. Choi, S.-K. Cho, H.-A. Yu, a M. Abd El-Aty, J.-H. Shim, J. Chromatogr. A 1218 (2011) 4366.
- [5] D. Tomasini, M.R.F. Sampaio, S.S. Caldas, J.G. Buffon, F.A. Duarte, E.G. Primel, Talanta 99 (2012) 380.
- [6] R.P. Carneiro, F.A.S. Oliveira, F.D. Madureira, G. Silva, W.R. De Souza, R. Pereira, Food Control 33 (2013) 413.
- [7] M.R.F. Sampaio, D. Tomasini, L.V. Cardoso, S.S. Caldas, F.A. Duarte, E.G. Primel, Anal. Methods (2013) 2028.

## IMPRESSUM

Shimadzu NEWS, Kundenzeitschrift der Shimadzu Europa GmbH, Duisburg

### Herausgeber

Shimadzu Europa GmbH  
Albert-Hahn-Str. 6 - 10 · D-47269 Duisburg  
Telefon: +49 (0)203 76 87-0  
Telefax: +49 (0)203 76 66 25  
shimadzu@shimadzu.eu  
www.shimadzu.eu

### Redaktion

Uta Steeger  
Telefon: +49 (0)203 76 87-410  
Ralf Weber, Maximilian Schulze

### Gestaltung und Produktion

m/e brand communication GmbH GWA  
Düsseldorf

### Auflage

Deutsch: 5.850 · Englisch: 3.595

### © Copyright

Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Juli 2017. Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Redaktion gestattet.

Windows ist Warenzeichen der Microsoft Corporation. ©2017 Apple Inc. Alle Rechte vorbehalten. Apple, das Apple Logo, Mac und Mac OS sind Warenzeichen von Apple.

- [8] U. Koesukwiwat, K. Sanguankaew, N. Leepipatpiboon, Anal. Chim. Acta 626 (2008) 10.
- [9] S.C. Cunha, J.O. Fernandes, a Alves, M.B.P.P. Oliveira, J. Chromatogr. A 1216 (2009) 119.
- [10] S.J. Lehotay, A. de Kok, M. Hiemstra, P. Van Bodegraven, J. AOAC Int. 88 (2005) 595.
- [11] S. Walorczyk, J. Chromatogr. A 1208 (2008) 202.
- [12] The Council of the European Union, Off. J. Eur. Communities (1998) 32.
- [13] C.R. Mallet, Z. Lu, J.R. Mazzeo, Rapid Commun. Mass Spectrom. 18 (2004) 49.
- [14] A.C. Hogenboom, M.P. Hofman, D.A. Jolly, W.M.A. Niessen, U.A.T. Brinkman, J. Chromatogr. A 885 (2000) 377.
- [15] O. Mann, E. Pock, K. Wruss, W. Wruss, R. Kraska, Int. J. Environ. Anal. Chem. (2016).



# Tapferes Helferlein beim Allergen-Management

## Reinigungsvalidierung in der Feinkostherstellung

**W**ährend der TOC als universeller Parameter zur Analyse des Reinheitszustands einer Anlage in der Lebensmittelproduktion dient, gibt der  $TN_b$  eine selektivere Abschätzung hinsichtlich Verunreinigungen durch Proteine. Im Zusammenspiel dienen sie der Lebensmittelsicherheit und somit dem Verbraucherschutz, was vor allem für Lebensmittel-Allergiker von hohem Wert ist.

Auf etwa sechs Millionen schätzt der Deutsche Allergie- und Asthmabund (DAAB) die Zahl der behandlungsbedürftigen Nahrungsmittel-Allergiker in Deutschland. Während bei Kindern und Säuglingen Kuhmilch, Soja, Hühnerei, Weizen, Erdnüsse und Haselnüsse die Hauptauslöser sind, reagieren Jugendliche und Erwachsene in der Regel häufiger auf rohe Gemüse- und Obstsorten, Nüsse, Fisch, Krebs- und Weichtiere. Allergische Reaktionen zeigen sich oft an Haut und Schleimhaut, im Hals-Nasen-Ohrenbereich, an den Bronchien oder im Magen-Darmbereich.

Lebensbedrohlich ist der sogenannte anaphylaktische Schock als schwerste allergische Reaktion, die zu Kreislaufzusammenbruch und Tod führen kann.



Nahrungsmittel-Allergiker reagieren empfindlich auf bestimmte Inhaltsstoffe in den Lebensmitteln, sogenannte Allergene. Um die betroffenen Menschen vor dem Verzehr auf die allergenhaltigen Lebensmittel hinzuweisen, sind in Deutschland die 14 häufigsten Auslöser von Lebensmittelallergien kennzeichnungspflichtig (z.B. Senf, Eier, Sellerie, Erdnüsse usw.). Enthält ein Lebensmittel eine dieser Zutaten muss auf der Verpackung deutlich darauf hingewiesen werden.

Bei der Herstellung oder Verarbeitung von Lebensmitteln können aber auch Spuren von Allergenen über Vorprodukte unbeabsichtigt in die Lebensmittel gelangen, ohne selbst als Zutat auf dem Re-

zept zu stehen. Um solche Kreuzkontaminationen zu vermeiden, setzen viele Lebensmittelhersteller auf die Reinigungsvalidierung.

### Die Reinigungsvalidierung

Viele Lebensmittel werden diskontinuierlich in Mehrzweckanlagen hergestellt. Nach der Herstellung verpackt, kommen die Lebensmittel anschließend in den Handel. Die Anlage selbst wird gereinigt, um neue Chargen des Lebensmittels oder andere Lebensmittel unterschiedlichster Rezepturen herzustellen. Um die Wirksamkeit dieser Reinigung zu belegen, wird neben der optischen Kontrolle und mikrobiologischen Abstrichen, beispielsweise das letzte Spülwasser (final Rinse) auf

eventuelle Rückstände und Inhaltsstoffe untersucht. Ein hierfür vielfach verwendeter Parameter ist der TOC (Total Organic Carbon = gesamter organischer Kohlenstoff). Er erfasst den gesamten Kohlenstoff, der aus organischen Substanzen stammt.

### TOC als universeller Parameter

Bei der Bestimmung des TOC wird das Spülwasser zunächst mit einer Mineralsäure versetzt. Dabei werden die im Wasser enthaltenen Carbonate und Hydrogencarbonate zu  $CO_2$  umgesetzt. Ein Spülgas entfernt das Kohlenstoffdioxid aus der Probe. Anschließend wird ein Aliquot der vorbereiteten Probe auf einen heißen Katalysator injiziert. Dabei werden die organischen Substanzen zu  $CO_2$  umgesetzt. Ein Trägergas transportiert das  $CO_2$  zu einem NDIR-Detektor und erfasst die Menge des Kohlenstoffdioxids.

Moderne Analysatoren wie die der TOC-L Serie von Shimadzu übernehmen die Probenvorbereitung (Ansäuern und Ausgasen) automatisch. Die Systeme arbeiten mit einem hocheffektiven Platin-Katalysator bei einer Verbrennungstemperatur von  $680\text{ }^\circ\text{C}$ . Eine spezielle Spritzeinheit ermöglicht bei Überschreitung des Kalibrierbereichs die Proben automatisch zu verdünnen; das Gleiche geschieht mit Standards, um Kalibrierkurven auch in äquidistanten Konzentrationsabständen zu erstellen.

Da nahezu alle Lebensmittel aus organischem Material bestehen, ist der TOC bei der Reinigungsvalidierung

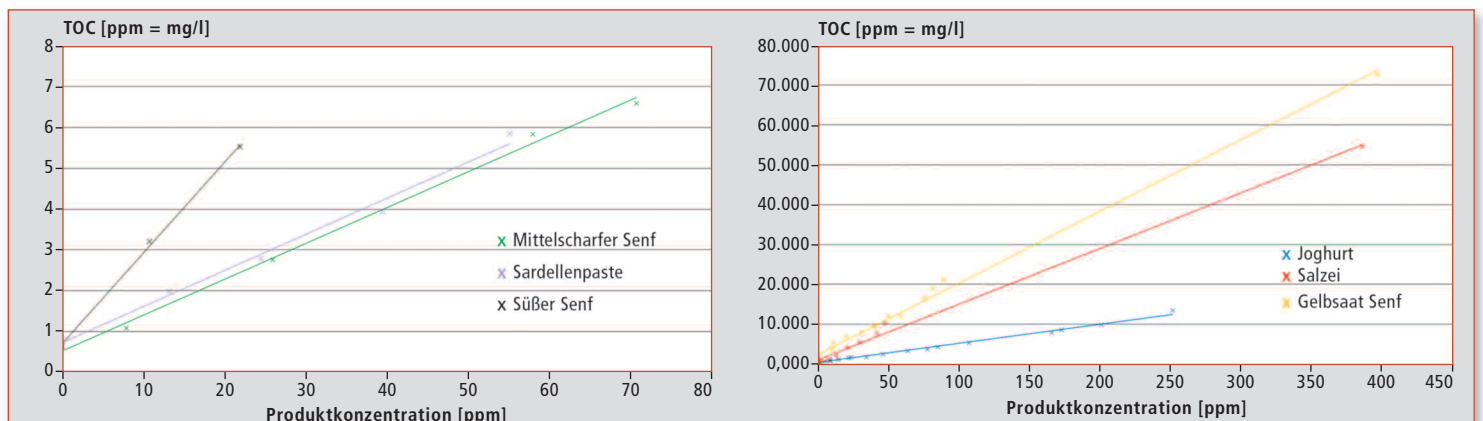


Abbildung 1a und 1b: TOC-Ergebnisse verschiedener allergenhaltiger Lebensmittel in unterschiedlichen Konzentrationen



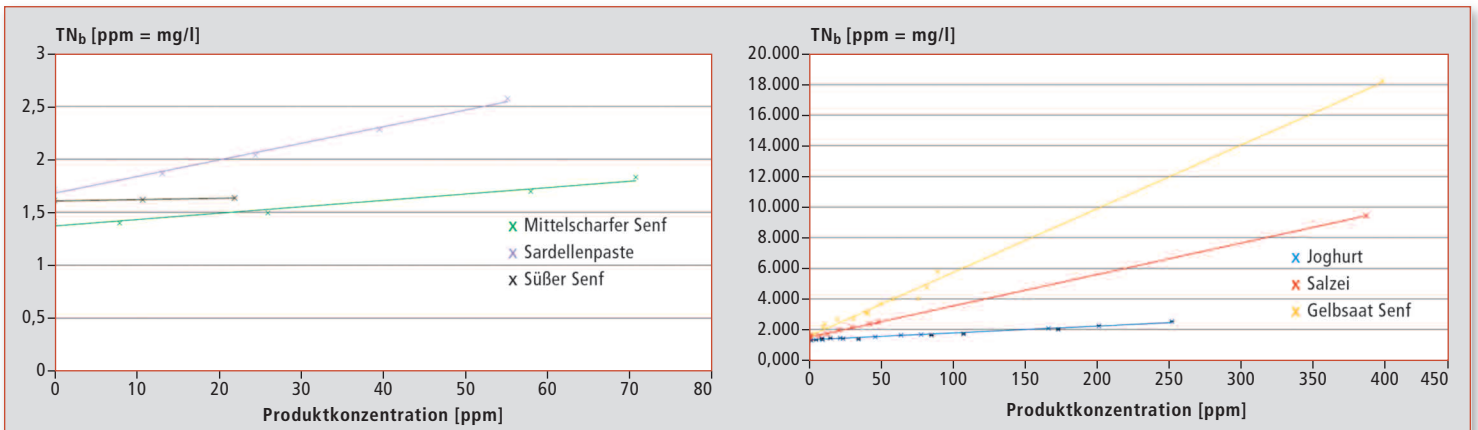


Abbildung 2a und 2b: TN<sub>b</sub>-Ergebnisse verschiedener allergenhaltiger Lebensmittel in unterschiedlichen Konzentrationen

dierung ein universeller Parameter, der sich für unterschiedlichste Produkte eignet. Zudem werden bei der TOC-Bestimmung auch Rückstände von Reinigungsmitteln erfasst. Ein weiterer Vorteil des TOC liegt in der Einfachheit und in der Geschwindigkeit. Eine Dreifach-Bestimmung des TOC in einem Spülwasser dauert in der Regel weniger als 15 Minuten. Wird ein entsprechender Grenzwert im Spülwasser eingehalten, ist die Reinigung der Anlage analytisch belegt.

**Der TN<sub>b</sub>**

Bei der Verbrennung des Spülwassers während der TOC-Analyse entsteht nicht nur Kohlenstoffdioxid aus den organischen Substanzen. Stickstoffkomponenten werden bei Temperaturen über 700 °C zu Stickstoffmonoxid umgesetzt. Ein Trägergas transportiert das entstandene NO zu einem Chemilumineszenz-Detektor. Hier wird das Messgas mit Ozon zusammengebracht. Ozon, als starkes Oxidationsmittel, oxidiert das NO zu Stickstoffdioxid.

Bei dieser Reaktion werden Lichtquanten freigesetzt (Chemilumineszenz), die der Detektor erfasst. Dieser Summenparameter TN<sub>b</sub> (Total Nitrogen bounded = gesamter gebundener Stickstoff) detektiert die organischen und anorganischen Stickstoffverbindungen. Die Bestimmung des TOC und des TN<sub>b</sub> kann mit den TOC-L Systemen von Shimadzu simultan erfolgen – eine Injektion, zwei Messergebnisse. Hierbei wird die Verbrennungstemperatur auf 720 °C gesetzt und die beiden Detektoren in Reihe geschaltet.

Die Ergebnisse aus der Reinigungsvalidierung lassen sich zusätzlich verwenden, um eine mögliche Verunreinigung durch Allergene abzuschätzen. Dies erfolgt hierbei über eine „Worst-Case“ Betrachtung, die annimmt, dass alle organischen Substanzen Allergene sind.

mitteln eine Allergenverschleppung stattgefunden hat oder nicht.

Für diese Versuche wurden verunreinigte Spülwasserproben „nachgestellt“, d.h. es wurden definierte Konzentrationen eines allergenhaltigen Rohstoffs oder eines Produkts in Leitungswasser her-

diese Berechnung ist sichergestellt, dass keine relevanten Allergengen in die Folgeproduktion verschleppt werden können. Die hiermit gewonnene Abschätzung soll Allergenverschleppungen innerhalb eines Werkes eines Lebensmittelherstellers ausschließen und die valide Reinigung bestätigen. Zudem reduziert das Verfahren Kosten, da aufwändigere Allergentests eingespart werden können.

**Fazit**

Die Reinigungsvalidierung ist ein hilfreiches Werkzeug, um die Wirksamkeit eines Reinigungsverfahrens in der Lebensmittelherstellung zu überprüfen. Der TOC dient hier als universeller Parameter zur Analyse des Reinheitszustands einer Anlage.

Der TN<sub>b</sub> ermöglicht darüber hinaus eine selektivere Abschätzung hinsichtlich Verunreinigungen durch Proteine. Eine Worst-Case-Betrachtung hilft mögliche Verunreinigungen durch Allergene zu beurteilen, dient der Lebensmittelsicherheit und somit dem Schutz betroffener Verbraucher. Zudem ist diese Art der Messung ein objektives, analytisch valides Messergebnis, das sich als Grundlage der Bewertung einer Verbrauchergefährdung eignet, um sicherzustellen, dass die Reinigung den Verbraucherschutz gewährleistet. Damit wird eine Angabe auf den Produkten „Kann Spuren von Allergen XY enthalten“ zu einer quantifizierten Bewertung des Allergierisikos und nicht nur zu einer vorsorglichen Angabe aus Haftungsgründen.

**Für Sie gelesen in Laborpraxis 12/16**



Abbildung 3: TOC-L mit Autosampler zur Bestimmung des TOC und des TN<sub>b</sub>

Da es sich bei den in Lebensmitteln enthaltenen Allergenen fast ausschließlich um Proteine mit Stickstoffatomen handelt, ist der Parameter TN<sub>b</sub> für die Worst-Case-Betrachtung zur Abschätzung von Allergenverschleppungen wesentlich aussagekräftiger als die Bewertung durch den TOC.

**Feinkosthersteller testet TN<sub>b</sub> als Parameter für Allergenverschleppung**

Mitarbeiter des Unternehmens Devey Senf & Feinkost GmbH haben hierzu umfangreiche Untersuchungen mit unterschiedlichen allergenhaltigen Lebensmitteln durchgeführt und herausgefunden, dass sich der Summenparameter TN<sub>b</sub> dazu eignet abzuschätzen, ob bei der Verarbeitung von Lebens-

gestellt. Anschließend wurden die Proben hinsichtlich ihres TOC- und TN<sub>b</sub>-Gehaltes untersucht. Dabei wurde erwartungsgemäß festgestellt, dass sowohl die TOC- als auch die TN<sub>b</sub>-Konzentration mit zunehmender Produktkonzentration linear ansteigt.

Während ein TOC-Wert aus einer unbekanntem Spülprobe aus unzähligen Verbindungen, wie Kohlenhydrate, Fette, Tenside usw., stammen könnte, ist die Aussagekraft des TN<sub>b</sub> hinsichtlich der Anwesenheit von Proteinen wesentlich selektiver. Dies erlaubt eine „Worst-Case“ Abschätzung hinsichtlich enthaltener Allergene in dem Spülwasser. Die Ergebnisse werden als allergenes Protein bewertet und auf die medizinischen Referenzdosen interpretiert. Durch



# Stand der Prozessanalysetechnik

## TOC-Prozesstag in Duisburg mit Vorträgen und Austausch zur Prozessanalysetechnik



Abbildung 1: Reger Austausch und interessante Vorträge beim 2. TOC-Prozesstag in Duisburg

**M**itte März 2017 war Shimadzu zum zweiten Mal Gastgeber des TOC-Prozesstags. Anwender, Planer und Ingenieure aus Industrie und Wissenschaft trafen einander, um sich über den Stand der Prozessanalysetechnik auszutauschen.

Die Bestimmung des TOC (Total Organic Carbon = gesamter organischer Kohlenstoff) ist in vielen Industrien von großer Bedeutung. Der Summenparameter gibt in einem Analysenwert die gesamte Konzentration des Kohlenstoffs aus organischen Verbindungen an. Die Bestimmung lässt sich im Labor sowie als online-Messung im Prozess sicher und einfach durchführen. Shimadzu bietet für die Analyse im laufenden Prozess aktuell die Systeme der TOC-4200 Serie an.

Als Plattform für Erfahrungsaustausch und „Netzwerken“ für die Anwender von Prozessanalysetechnik hat Shimadzu vor zwei Jahren das erste Mal den TOC-Prozesstag veranstaltet. Er findet nun im Wechsel statt mit den bereits seit 15 Jahren bestehenden

TOC-Anwendertreffen. Wie schon zum ersten TOC-Prozesstag, brachten Referenten aus Wirtschaft und Wissenschaft ihre Erfahrungen und Anwendungen mit, um sie mit den Teilnehmern zu teilen.

### Kontrolle von Reinwasser

In vielen Anwendungen entspricht der TOC unerwünschten Verunreinigungen. Gerade bei der Verwendung von reinen Wässern spielt ihre Kontrolle eine wichtige Rolle. Dr. Raoul Schröder (Bürkert Werke), zeigte, dass aber auch die Peripherie der verwendeten Anlagen einen Einfluss auf die Wasserqualität hat.

Bürkert, unter anderem Hersteller von Ventilen und Ventiltechnik, untersucht den Einfluss von verschiedenen Bauteilen einer wasserführenden Anlage hinsichtlich der Verunreinigung des Wassers. Das Wasser kommt beim Fluss durch die Anlage mit verschiedenen Anlagenteilen in Berührung, wie Pumpen, Rohren oder Ventilen. Dabei kann es zur Mobilisierung

von unterschiedlichen Verbindungen aus den Bauteilen kommen, die das Wasser verunreinigen. Die Größenordnung der Verunreinigungen liegt hier zwar im unteren ppm-Bereich, ist aber im Hinblick auf die Nutzung von Reinstwasser von Bedeutung – und ganz bestimmt zur Qualitätssicherung für

Hersteller von wasserführenden Bauteilen.

### Stetig steigende Produktionsqualität erfordert höhere Datendichte

Die Anforderungen an die moderne Produktion steigen stetig an.



Abbildung 2: Referententeam (von links nach rechts): Dr. Raoul Schröder (Bürkert Werke GmbH & Co. KG), Bettina Gierszewski (Shimadzu Europa GmbH), Mischa Dings (Shimadzu Deutschland GmbH), Ralf Kienle (Clariant Plastics & Coatings Deutschland GmbH), Dr. Tomas Sauter (Covestro Deutschland AG), Andreas Gräfe (Lanxess Deutschland GmbH) und Sascha Hupach (Shimadzu Deutschland GmbH).



Neben dem ständigen Anspruch, die Kosten zu senken sowie Energie und Rohmaterialien einzusparen, soll gleichzeitig die Produktionskapazität erhöht werden, ebenso Effizienz und Flexibilität – und das bei immer höheren Qualitätsansprüchen. „Um diese Anforderungen zu erfüllen, ist es notwendig, eine höhere Datendichte für die automatisierte Prozesskontrolle zu erzeugen“, sagte Andreas Gräfe von der Lanxess Deutschland, der den allgemeinen Nutzen der Prozessanalysetechnik (PAT) erörterte.

Die Verwendung von Laboranalytik gerät dabei immer mehr in den Hintergrund. Kaum eine großtechnische Anlage wird heutzutage angefahren, ohne dass entsprechende Prozessanalytik Daten zur Prozesssteuerung liefert. Dabei liegt der Anspruch an die verwendeten Systeme vor allem auf der möglichst hohen Verfügbarkeit sowie der Steigerung der Datendichte. Die Prozesstechnik nutzt auf diese Weise der Anlagensicherheit und Prozess-Sicherheit, aber auch dem Mitarbeiter- und dem Umweltschutz.

#### **TOC-Datendichte erlaubt exaktere Produktionssteuerung**

Moderne Systeme der Online-Messtechnik haben mit Verfügbarkeiten von 99 % oder mehr die notwendige Zuverlässigkeit zur automatisierten Prozessführung. Andreas Gräfe machte dies an einem Praxisbeispiel deutlich: Die Überwachung eines Abwassers wurde vor dem Einsatz von Prozesstechnik bislang durch entsprechende Laboranalysen durchgeführt. Inklusiv Probenahme und Transport, dauerte die Durchführung einer TOC-Analyse etwa 40 Minuten. Durch den Einsatz eines Prozess-TOC werden Analysendaten im Takt von zehn Minuten „automatisch“ geliefert. Durch die höheren Datenmengen, wird das Abwasser engmaschiger kontrolliert. Der Betrieb bekommt mehr Informationen über sein Abwasser und kann dadurch seine Produktion exakter steuern. Die anfallenden Kosten zur Reinigung in der Kläranlage können nun besser (nach dem Verursacherprinzip) abgerechnet werden. Und auch die Meldungen an die Behör-

den sind durch die hohe Datendichte genauer.

#### **MCERTS zertifiziert Leistungs- und Zuverlässigkeitsstandard**

Um die hohe Verfügbarkeit von Prozessanalytoren zu belegen, hat die Umweltagentur von England und Wales (UK) ein Zertifizierungssystem für Mess-Einrichtungen entwickelt – die MCERTS-Akkreditierung. Es stellt Unternehmen Rahmenbedingungen und Qualitätsziele für Mess-Systeme, um die Anforderungen der Behörde an die Umweltüberwachung einzuhalten. Nach und nach entwickelt sich MCERTS zu einem von Organisationen weltweit geforderten Leistungs- und Zuverlässigkeitsstandard. Mit akkreditierten Geräten stellen Unternehmen und Behörden sicher, dass sie das Möglichste zum Schutz ihrer Umwelt tun.

Voraussetzungen für Prozessanalytoren das MCERTS-Zertifikat zu erhalten, sind verschiedene Laborversuche, sowie ein 3-monatiger Feldtest unter Realbedingungen. Die Messungen werden von einer unabhängigen Prüfstelle nach vordefinierten Prüfverfahren durchgeführt. Den Mess-Systemen der TOC-4200 Serie von Shimadzu wurde die MCERTS-Akkreditierung erteilt. TOC-Produktmanagerin Bettina Gierszewski, Shimadzu, berichtete in ihrem Vortrag von MCERTS und den durchgeführten Testmessungen sowie den Ergebnissen des Praxis-tests des TOC-4200.

#### **TOC-Gehalt der Abwässer gilt als entscheidendes Kriterium zur Entsorgung**

Ralf Kienle, Clariant Plastics & Coatings Deutschland, berichtete über die Verwendung von Labor- und Online-Messungen zur Kontrolle von Betriebsabwässern. In dem pigmentherstellenden Betrieb fallen aus verschiedenen Reinigungsstufen Abwässer an, die in regelmäßigen Abständen in die Kläranlage des Chemiepark Hoechst geleitet werden.

Der TOC-Gehalt der Abwässer gilt als entscheidendes Kriterium zur Entsorgung. Bis vor einiger



Abbildung 3: Shimadzu TOC-4200 mit MCERTS-Akkreditierung

Zeit wurde diese Analytik durch ein Laborsystem zuverlässig durchgeführt. Durch Einsatz eines Online-Messsystems wird nun Zeit eingespart. Zudem kann durch die Anbindung des Analytators an das Prozessleitsystem frühzeitiges Ablassen des Abwassers durch menschliches Versagen verhindert werden. Während der Analysenzeit werden über das Prozessleitwerk automatisch alle Pumpen gesperrt.

#### **Planungsstufen und Projektentwicklung der Prozessanalysetechnik**

Als letzter Referent am 2. TOC-Prozesstag, gewährte Dr. Thomas Sauter von Covestro Deutschland einen interessanten Einblick in die unterschiedlichen Planungsstufen

und in die Projektentwicklung der Prozessanalysetechnik in Investitionsprojekten. Dabei zeigte er den bewährten Projektablauf zum Bau von „steckerfertigen“ Analysencontainern. Diese wurden durch die PAT-Spezialisten von Covestro für verschiedenste Projekte entworfen, gebaut und bis an ihren Bestimmungsort transportiert, etwa eine Chemiefabrik in China. Thomas Sauter zeigte auf, was es hierbei zu beachten gibt und wie viele unterschiedliche Ansprechpartner zu beteiligen sowie Gewerke zu berücksichtigen sind.

**Für Sie gelesen** in LABO Mai 2017



# Ein Jahrhundert Erfahrung

## Shimadzu feiert 100 Jahre Testmaschinen



100 Jahre Testmaschinen

In der Materialprüftechnik blickt Shimadzu auf eine 100-jährige Erfahrung und Entwicklungsarbeit zurück. Das Produktprogramm umfasst statische und dynamische Universalprüfmaschinen, Härteprüfgeräte, Kapillarrheometer sowie die Hochgeschwindigkeitskamera HPV-X, die mit 10 Mio. Bildern pro Sekunde die leistungsfähigste ihrer Klasse ist. Die Prüfmaschinen von Shimadzu sind auf dem neuesten technologischen Stand

hinsichtlich Regelungstechnik, Sensorik oder Informationsverarbeitung und unterstützen somit zuverlässig Entwickler und Anwender.

Was 1917 mit Faser- und Zementprüfanlagen begann, setzte sich in den folgenden Jahrzehnten fort mit hydraulischen, dynamischen und vollautomatischen Prüfanlagen, mit Ultraschall-Ermüdungsprüfsystem sowie einem Partikelgrößenanalysator.

### Test von innovativen und immer leistungsfähigeren Materialien

Die Eigenschaften von Materialien sind vielfältig und verhalten sich unterschiedlich, abhängig von Umgebungsbedingungen und wirkenden Kräften. Für innovative und immer leistungsfähigere Materialien bzw. Materialkombinationen oder Verbindungstechniken benötigen die Forschungs- und Entwicklungsabteilungen sehr

genaue und zuverlässige Daten für die Produktion und auch Qualitätskontrolle. Stellvertretend ein Beispiel für die Vielseitigkeit und Leistungsfähigkeit der Shimadzu Materialprüfsysteme.

### Präzisions- Universalprüfmaschine für Forschung und Entwicklung

Die Modelle der Shimadzu AG-Xplus Serie sind besonders leistungsstarke und vielseitige elektromechanische Prüfmaschinen. Mit ihrem steifen Rahmen und den präzisen Messzellen sind sie optimal für alle Anforderungen ausgelegt, insbesondere auch für Forschung und Entwicklung.

Für kundenspezifische Anforderungen gibt es zahlreiche Lösungen, etwa eine Maschine mit zwei Prüfräumen, die den Werkzeugwechsel für den Druck- und den Zugversuch überflüssig macht. Auch ein vergrößerter Prüfraum ist eine Option, zum Beispiel für Bauteile oder Proben mit großer Dehnung wie Elastomere oder Gummi. Für Druckversuche an kleinen Teilen hingegen, zum Beispiel elektrische oder elektronische Bauteile, ist eine Ausführung mit einer Prüfraumhöhe von nur 700 mm erhältlich. Mit der bedienfreundlichen Software Trapezium X können alle notwendigen Einstellungen in kürzester Zeit selber durchgeführt werden.

Weitere Informationen zu unserer Testmaschinen-Expertise auf Seite 28.





# Wein sensorisch und analytisch getestet

Die Geheimnisse von Weinanalyse und Weinverkostung: vom Riechen und Schmecken zum Messen



**W**elche Stoffe im Rotwein sollen gesundheitsfördernd und lebensverlängernd sein? Welche Aromen sind für den Sortencharakter verantwortlich und in welchem Konzentrationsbereich kann man sie noch mit der Nase erkennen? Wie identifiziert man illegale Aromatisierung? Spielen Histamine eine Rolle bei Weinintoleranz?

Im Wein scheinen viele Wahrheiten zu liegen. Oft auch kriminelle Energien: Gefälschte Lebensmittel, seien es Etikettenschwindel, Produktfälschungen oder Inhaltsfälschungen, werfen für die Betrüger satte Gewinne ab – und verursachen bei den Originalherstellern betriebswirtschaftliche Schäden, darüber hinaus volkswirtschaftliche und bei den Konsumenten oft gesundheitliche.

Prof. Erich Leitner, Technische Universität Graz, Leiter des Insti-

tuts für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie, beschäftigt sich seit vielen Jahren wissenschaftlich mit der Qualität von Lebensmitteln. Er hat das zweiteilige Seminar „die Geheimnisse von Weinanalyse und Weinverkostung“ bei Shimadzu geleitet, zu dem exklusiv eingeladen wurde.

Neben der Bestimmung von sortenrelevanten Aromastoffen mit fortschrittlichster GC-Analytik, wurden weitere Methoden in Theorie und Praxis diskutiert, um Wein und dessen Inhaltsstoffe zu charakterisieren (Metalle, Polyphenole, Farbstoffe, sowie unerwünschte Rückstände).

Eine kommentierte Verkostung der analysierten Weine ermöglichte den Teilnehmern einen direkten Zusammenhang herzustellen zwischen Sensorik und Analytik, sowie die Leistungsfähigkeit der



menschlichen Nase mit der Geräteeempfindlichkeit zu vergleichen.

Die Seminarreihe wird fortgesetzt – wieder auf persönliche Einladung, um allen Teilnehmern aus-

reichend Zeit zu geben, die unterschiedlichen analytischen Techniken anhand realer Proben selbst vor Ort im Labor kennenzulernen.



# Neu – Anwenderhandbuch Materialprüfung

## 100 Jahre Materialprüfung

Das Anwenderhandbuch Materialprüfung ist ab sofort verfügbar und kann über [www.shimadzu.eu](http://www.shimadzu.eu) heruntergeladen werden. Es enthält 112 Anwendungen aus acht Branchen, wie Automobil-, Luft- und Raumfahrtindustrie, Schienen-transport, bio- und medizinische Materialien, Nahrungsmittelproduktion, Verbundstoff-, Metall-, Gummi- und Plastikindustrien. Die Anwendungen tragen zum Verbraucher- und Umweltschutz bei, ebenso wie zur Produktsicherheit.

Das Anwenderhandbuch Materialprüfung ist praxis- und lösungsorientiert. Die beschriebenen Anwendungen decken die modernsten Technologien ab, beispielsweise Allgemein-, Ermüdungs- und Härtetestverfahren und auch die Hochgeschwindigkeits-Videoanwendung.

Seit 1917 stellt Shimadzu Testmaschinen her; sie sind kunden-

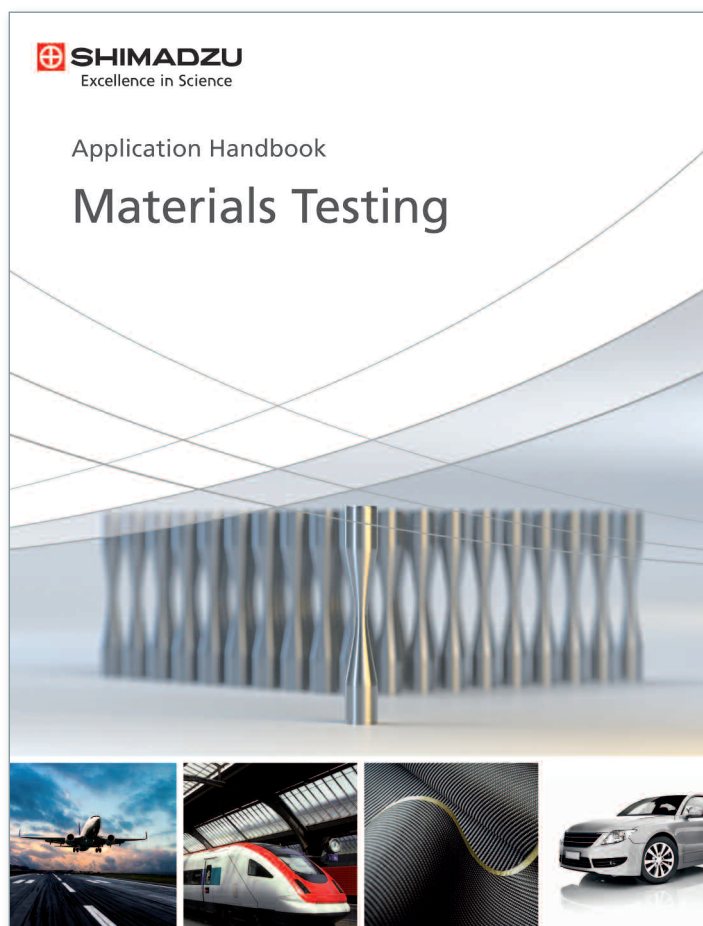
oder anwendungsspezifisch zugeschnitten. Bis heute hat das Unternehmen zehntausende Systeme verkauft. Das 100-jährige Jubiläum ist ein Ansporn, wie bisher auch zukünftig die Kunden weltweit auf höchstem Serviceniveau zu versorgen.

Weitere Anwenderhandbücher sind zu folgenden Themen verfügbar:

- Flüssigchromatographie
- Nahrungsmittel & Getränke
- TOC
- Klinik
- GC/GC-MS

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:

- Application Handbook Materials Testing



## Shimadzu live

### Euroanalysis

Stockholm, Schweden  
28.08 - 01.09.2017  
[www.euroanalysis2017.se](http://www.euroanalysis2017.se)

### MSACL

Salzburg, Österreich  
10.09 - 14.09.2017  
[www.msac1.org](http://www.msac1.org)

### Weurman Symposium

Graz, Österreich  
18.09. - 22.09.2017  
[www.analytchem.tugraz.at/weurman](http://www.analytchem.tugraz.at/weurman)

### ISSS

Wien, Österreich  
19.09. - 22.09.2017  
[www.iss2017.at/symposium/welcome](http://www.iss2017.at/symposium/welcome)

### Composite

Stuttgart, Deutschland  
19.09 - 21.09.2017  
[www.composites-europe.com](http://www.composites-europe.com)

### Ourcon

Doorn, Niederlande  
25.09. - 28.09.2017  
[www.ourcon.org/ourconV](http://www.ourcon.org/ourconV)



@ShimadzuEurope

## NEWS – gedruckt und digital



**Printversion:** Wenn Sie die Shimadzu News regelmäßig erhalten wollen, senden Sie uns einfach Ihre Post-Adresse an folgende E-Mail: [shimadzu-news@shimadzu.eu](mailto:shimadzu-news@shimadzu.eu)



**Auch als App:** Die Shimadzu NEWS gibt es auch als WebApp unter [www.shimadzu-webapp.eu](http://www.shimadzu-webapp.eu) oder iPhone App im AppStore



Registrieren Sie sich für unseren Newsletter:  
[www.shimadzu.eu/newsletter](http://www.shimadzu.eu/newsletter)