

secrets of science

magazine

02 / 2022



Analyse von rotem Garn in historischen Wandteppichen

Geringere Probenmengen
bei der Analyse

Heliumknappheit – alternative Trägergase

Vorteile von Wasserstoff und Stick-
stoff für die Gaschromatographie

Schneller. Höher. Weiter.

Ein Wiedersehen auf der
analytica 2022



Analyse von rotem Garn in historischen Wandteppichen
Geringere Probenmengen bei der Analyse Seite 28



Heliumknappheit – alternative Trägergase
Vorteile von Wasserstoff und Stickstoff für die Gaschromatographie Seite 46



Schneller. Höher. Weiter.
Ein Wiedersehen auf der analytica 2022 Seite 26



Veranstaltungen
Seite 56

Die fünf Kategorien in der „Secrets of Science“

SWITCH ON
Erfahren Sie mehr über unsere Produkte und Applikationen sowie aktuelle Themen.



MOVE ON
Wir begeben uns auf Neuland: Neue Anwendungen und Einsatzgebiete unserer Systeme und neue Konfigurationen für Applikationen.

Die Bienen sind los
Mit beeswe.love im Einsatz für Umwelt und Naturschutz

Die Wasseranalyse legt einen Zahn zu
Schnelle ppt-Wertüberwachung von wenig erforschten Chemikalien im Wasser mittels LCMS

Eine schnelle Säule für die Umweltanalytik
Die neue Shim-C18-PAH-Säule bietet exzellente und schnelle Ergebnisse für PAK-Analysen

Vereinfachung der Wirksamkeitstests von CBD-Fruchtgummis
Neues, flexibles Verfahren zur genauen Bestimmung des Cannabidiol-Gehalts in Fruchtgummis

ON SHOW
Shimadzu vor Ort: Berichte zu Events, Ausstellungen und Seminaren.

VOICES
Hier kommen unsere Kunden zu Wort in Interviews, Gastbeiträgen und Kommentaren.

HANDS-ON
Service-Themen sowie Tipps und Tricks zu unseren Geräten (Funktionen, Wartung etc.).

04

06

12

14



Fettanalyse: schnell und nicht schmutzig

Aufstreichen und messen: zeitsparende Analyse von Streichfetten mithilfe der Molekülspektroskopie

21

Der forensische Kampf gegen Arzneimittel-fälschungen

Bessere Bestimmung illegaler PDE-5-Inhibitoren mithilfe von UHPLC-MS/MS

32

Hau(p)tsache Sonnenschutz

Analyse von Sonnencreme mit dem Shimadzu UV-2600i, Integrationskugel und LabSolutions UV-Vis

38

Engagement fürs Recycling gefährlicher Abfälle

Premifab benötigte Geräte höchster Qualität, um seine Ziele zu erreichen

42

Nachweis von PFAS-Verbindungen in Lebensmittelverpackungen

Die versteckte Gefahr der „ewigen Chemikalien“ besser beurteilen

52

Digitale Version

Mehr Einblicke, wie zusätzliche Chromatogramme, Auswertungen und inhaltliche Details, bietet die digitale Ausgabe.



In Deutschland gibt es fast 600 unterschiedliche Bienenarten. Die Hälfte davon ist inzwischen vom Aussterben bedroht. Pestizide, Schädlinge und Futtermangel sind nur einige Gründe dafür. Mit dem Imkerprojekt von beeswe.love setzt sich Shimadzu aktiv für den Artenschutz ein.

Die Bienen sind los

Mit beeswe.love im Einsatz für Umwelt und Naturschutz



Insekten bilden die Grundlage eines funktionierenden Ökosystems. Sie bestäuben mehr als 85 % aller Pflanzenarten, darunter viele, die für den Menschen als Nahrungslieferanten essenziell sind. Gäbe es keine Insekten, müssten die Blüten von Hand bestäubt werden. Das Ökosystem, auf das Mensch und Tier angewiesen sind, würde allmählich zusammenbrechen.

Von Bienen und Blüten

Bienen zählen zu den weltweit wichtigsten Bestäubern und sind somit ein wichtiger Faktor für die Landwirtschaft. Mit ihrer Bestäubungsleistung beläuft sich ihre ökonomische Bedeutung auf ca. 265 Milliarden Dollar pro Jahr. Laut den Organisatoren des Weltbienentags haben sich Nutzpflanzen, die auf Bestäubung angewiesen sind in den vergangenen 50 Jahren verdreifacht. Darunter fallen Pflanzenarten, die Obst, Gemüse, Samen, Nüsse und Ölsaaten hervorbringen. Durch die Bienen und deren Bestäubung von Pflanzen erhöht sich nicht nur die Menge an landwirtschaftlichen Produkten, auch deren Qualität und Widerstandsfähigkeit gegenüber Schädlingen wird verbessert. Je mehr Bienen- und Insektenvölker, desto größer die Biodiversität der Erde. Allerdings gefährden Monokulturen, der Einsatz von Pestiziden sowie Krankheiten und Parasiten die Vielfalt der Bienen-völker. Die Hälfte aller Bienenarten ist vom Aussterben bedroht.

Gemeinsam für ein gesundes Ökosystem

Shimadzu setzt sich aktiv für den Artenschutz ein, eine Verantwortung, die jeder übernehmen kann. Im gemeinsamen Imkerprojekt mit beeswe.love hat das Unternehmen eine Patenschaft für ein Bienenvolk übernommen. Das Ziel von beeswe.love ist es, Nachhaltigkeitsbestrebungen für jeden möglich

zu machen – ob Einzelperson, Kleinunternehmen oder Mittelstand – und so das Artensterben einzudämmen.

Mit den Shimadzu-Bienen entstehen fast 100 Quadratmeter Bienenweide. Diese naturbelassene Wiese schafft Lebensräume für eine Vielzahl an Tieren und Pflanzen. Und nebenbei produzieren die fleißigen Bienen auch noch Shimadzu-Honig.

Das Bienenvolk wird von Imkern aufgebaut, betreut und bienengerecht gepflegt. Auf der Bienenweide geben unterschiedliche Pflanzenarten, wie Schneeglöckchen, Sonnenblumen, Malven oder Phazelie, auch anderen Insekten ein neues Zuhause. Die Blüten locken dabei nicht nur Bienen, sondern auch Hummeln an, die fleißig Nektar sammeln. Der daraus produzierte Honig wird geerntet, geschleudert und in Gläser gefüllt. Im Jahr 2020 ließ sich dadurch sowohl Früh- als auch Sommertracht gewinnen. In den Wintermonaten ging es für die Shimadzu-Bienen dann in die wohlverdiente Winterruhe.

Bieneninitiative auch in Frankreich

Nicht nur Shimadzu in Deutschland, auch die französische Tochtergesellschaft Alsachim hat zum #Weltbienentag insgesamt drei Bienenvölker auf dem eigenen Gelände aufgenommen. Gemeinsam mit der örtlichen Imkervereinigung Asapistra kümmern sich hier die Mitarbeiter des Unternehmens selbst um die Bienen und deren Stöcke. Asapistra wurde 2008 auf Initiative von jungen Imkern in Straßburg gegründet und hat eine große Anzahl an lokalen Mitgliedern. Ziel der Organisation ist es, durch gezielte Aktionen auf die Erhaltung der Artenvielfalt aufmerksam zu machen und so für ein gesundes Ökosystem zu sorgen.

Die Imkerprojekte mit beeswe.love und Asapistra sind Ausprägungen der Philosophie von Shimadzu, Verantwortung gegenüber der Umwelt und den Mitmenschen zu übernehmen. Die Technologien des Unternehmens finden in den unterschiedlichsten Industrien Anwendung.

Speziell in der Lebensmittelindustrie und der Landwirtschaft dienen sie dem Verbraucher- und Umweltschutz sowie der Produktsicherheit.

Denn: Together we can #beemore

Die neuesten Informationen und Entwicklungen der Shimadzu-Bienen gibt es auf den Shimadzu Webseiten. Tipps und Tricks für einen bienenfreundlichen Garten bietet die Digitalausgabe des Texts.



Oben: Glas mit Shimadzu-Honig
Rechts: Die Shimadzu-Bienen
Unten: Bienenstock mit Shimadzu-Logo





Dr. Leon Barron, Imperial College London
Dr. Helena Rapp Wright, Imperial College London

Das Thema Umweltschadstoffe ist in letzter Zeit in den Fokus gerückt und dürfte in Zukunft noch mehr Aufmerksamkeit erregen, da die Gefahren, die einige Chemikalien für die Gesundheit von Mensch und Umwelt darstellen, immer deutlicher werden. Wir haben mit Dr. Leon Barron und Dr. Helena Rapp Wright vom Imperial College London darüber gesprochen, wie sie mit dem LCMS-8060 und dem LCMS-9030 von Shimadzu groß angelegte, schnelle Analysen von Abwasser und Flusswasser durchführen und wie die gewonnenen Erkenntnisse zu einem besseren Verständnis der Tausenden von nicht regulierten Chemikalien beitragen, über die nur wenig bekannt ist – sogenannte „neuartige chemische Kontaminanten“.

Neuartige chemische Kontaminanten: Die Wasseranalyse legt einen Zahn zu



Schnelle ppt-Wertüberwachung von wenig erforschten Chemikalien im Wasser mittels LCMS

Aufklärung der Umweltbelastung durch chemische Schadstoffe

Dr. Leon Barron begeistert sich schon sein ganzes Leben lang für die analytische Chemie: „Ich glaube, mein Interesse für das Thema wurde geweckt, als ich noch zur Schule ging und ein Praktikum in einem Labor absolvierte, in dem Düngemittel analysiert wurden. Und obwohl die Geräte, die ich heute verwende, viel leistungsfähiger sind als damals, ist der Prozess im Grunde gleich geblieben: Ich verwende Analyseverfahren, um Informationen aus physikalischen Substanzen zu gewinnen.“

In seiner jetzigen Tätigkeit am Imperial College London tragen diese Informationen dazu bei, die Auswirkungen des Menschen auf die Umwelt besser zu verstehen. „Mit den uns zur Verfügung stehenden Geräten versuchen wir, das Wasser in einem bislang unerreichten Detailgrad chemisch zu charakterisieren – und zwar nicht nur die regulierten Chemikalien auf den Ziellisten, sondern alles, was im Wasser enthalten ist, insbesondere die nicht regulierten Chemikalien und diejenigen, über die wir sehr wenig wissen“, sagt er.

Dr. Barron leitet das Emerging Chemical Contaminants Team am Imperial College, das eines von neun Teams der Environmental Research Group ist, die wiederum zum

Institute of Public Health gehört. Dabei handelt es sich um eine führende Quelle von Informationen zur Luft- und Wasserqualität in Großbritannien. Mit verschiedenen Ansätzen werden die Auswirkungen der Umweltverschmutzung ermittelt und Maßnahmen zur Abschwächung dieser Auswirkungen gefördert. →



Abb. 1: Dr. Barron demonstriert an der Themse in London die einfachen, aber effektiven Geräte, die das Team zum Auffangen des Wassers verwendet.

Eine der Mitarbeiterinnen ist Dr. Helena Rapp Wright, und eine der Hauptanwenderinnen der LCMS-Geräte von Shimadzu für die Analyse von organischen Chemikalien im Wasser.

Bei der Arbeit mit der Shimadzu Ausstattung liegt der Schwerpunkt auf neu aufkommenden bedenklichen Chemikalien. Dr. Rapp Wright erklärt, worum es sich dabei handelt: „Es werden ständig neue Chemikalien zur Verwendung zugelassen, aber darüber hinaus wurden Zehn- oder sogar Hunderttausende von nicht regulierten Metaboliten und Transformationsprodukten in der Umwelt nachgewiesen. Das Problem ist, dass wir einfach nicht viel über diese Chemikalien wissen – und weil es so viele sind, brauchen wir besonders leistungsstarke Geräte, um sie zu isolieren, zu identifizieren und zu quantifizieren.“

Maximierung von Sensibilität, Zuverlässigkeit und Geschwindigkeit

An dieser Stelle kommen die Geräte von Shimadzu ins Spiel, erklärt Dr. Barron: „Wir haben zwei LCMS-8060-Systeme von Shimadzu, die wir für unsere routinemäßigen Zielanalysen und die Zielforschung verwenden. Außerdem haben wir kürzlich ein LCMS-9030 erworben, das wir hauptsächlich für das Suspect-Screening einsetzen.“ Er erläutert zudem, wie die Systeme die Herausforderungen bewältigen, die die Proben mit sich bringen: „Um unsere Forschungsziele zu erreichen, benötigen wir Sensibilität, Zuverlässigkeit und Geschwindigkeit. Besonders erfreulich für uns ist, dass die Systeme 8060 und 9030 in allen drei Kategorien hervorragend abschneiden.“



Abb. 2:
Dr. Rapp Wright mit dem LCMS-9030-System von Shimadzu, das für das Verdachtsscreening von neuartigen chemischen Kontaminanten in Fluss- und Abwasser verwendet wird.

„Was die Sensibilität angeht, so können wir sowohl mit dem 8060 als auch mit dem 9030 routinemäßig bis auf wenige Nanogramm pro Liter heruntergehen, was einem niedrigen ppt-Wert entspricht und für den Nachweis kleinster Spuren von Substanzen unerlässlich ist. Daher analysieren wir jetzt in der Regel nur noch 10 µl einer gefilterten Probe. Dies wirkt sich wiederum auf die benötigte Probenmenge aus und erspart in vielen Fällen das Einfrieren mehrerer Liter an Proben. Stattdessen können wir Tausende von Proben in einem einzigen doppeltürigen Gefrierschrank unterbringen“, so Barron.

„Zuverlässigkeit ist ein weiteres wichtiges Thema für uns, denn wir möchten unbehandeltes städtisches Abwasser injizieren, ohne irgendeine andere Form der Reinigung als die Filtration“, erläutert er. „Die meisten Wissenschaftler wären darüber entsetzt, aber dank der Hilfe von Shimadzu bei der Methodenentwicklung machen wir das jetzt schon seit fast drei Jahren ... und wir haben immer noch die gleichen Geräte!“

Das Wichtigste für ihre Forschungskapazität sei aber wohl die Geschwindigkeit: „Beim 8060 haben wir zum Beispiel eine Laufzeit von etwas mehr als 5 Minuten und können damit etwa 260 Injektionen pro Tag durchführen. Bei Berücksichtigung der Quantifizierung in dreifacher Ausführung für 200 Chemikalien plus matrixabgestimmte Kalibrierungslinien können wir zwischen 30 und 60 Proben pro Tag bearbeiten. Damit können wir viele Proben in einem geografischen Gebiet oder über einen bestimmten Zeitraum hinweg nehmen und erhalten so äußerst detaillierte Daten über die Verteilung der festgestellten Chemikalien.“

Das Team nutzt das System 9030 seit Oktober 2021 und konnte damit die Anzahl der nachweisbaren Chemikalien erweitern. „Da es sich um ein Quadrupol-Flugzeitmassenspektrometer (QTOF) handelt, verfügt es über die hochauflösende Massenkapazität, die für das Suspect-Screening benötigt wird“, erklärt Dr. Barron. „Derzeit analysieren wir etwa 1.200 Verbindungen – und das bei einer Laufzeit von etwa 17 Minuten!“

Benutzerfreundliche Software für optimierte Arbeitsabläufe

Das Team erhält eine riesige Menge an Informationen, weshalb eine einfache Datenverarbeitung ebenfalls sehr wichtig ist. Dr. Rapp Wright nutzt die Systeme täglich und schildert uns ihre Sichtweise: „Wir müssen so viele Daten verarbeiten, dass dies leicht die Grenze des analytischen Durchsatzes darstellen könnte. Die Software von Shimadzu erleichtert allerdings alles. Die Diagramme sind leicht zu verstehen und liefern genau die Informationen, die wir benötigen. Was den Daten-Explorer betrifft, gefällt mir vor allem das in der Bibliothek verwendete Markierungssystem: Ich kann einen Signal-Rausch-Pegel mit einem bestimmten Schwellenwert festlegen und die Farbcodierung zeigt mir sofort an, wenn eine Probe die Nachweiskriterien nicht erfüllt.“

Die mit dem 9030 bereitgestellte Bibliothek von Verbindungen ist laut Dr. Rapp Wright von entscheidender Bedeutung: „Shimadzu hat für uns eine umfangreiche Bibliothek mit MS-Daten mit Schwerpunkt auf Pharmazeutika und Pestiziden erstellt, an denen wir hauptsächlich interessiert sind“, sagt sie. „Wenn der Umfang unserer Projekte weiter wächst, möchten wir diese Bibliothek natürlich noch weiter ausbauen. Daher ist es gut zu wissen, dass Shimadzu uns dabei behilflich sein wird“, erklärt sie.

Und nicht nur das – ein nahtloser Datenfluss zwischen verschiedenen Shimadzu Geräten sei für ihre Arbeit unerlässlich, sagt sie: „Die Geräte sind voneinander abhängig. Wir verwenden das 8060 zum Beispiel häufig, um eine punktuelle Verschmutzungsquelle oder das Eindringen einer Chemikalie in ein Gewässersystem schnell zu identifizieren. Anschließend überprüfen wir mit dem 9030, was sonst noch vorhanden ist, und einige dieser Chemikalien können dann für die quantitative Überwachung mit dem 8060 markiert werden. Es handelt sich also um eine ständige Rückkopplungsschleife zwischen diesen Methoden, wodurch wir den Detailgrad unserer Analysen präzisieren und verbessern können.“

Zuverlässiger technischer Support

Während des gesamten Prozesses – von der Laborkonfiguration über die Methodenentwicklung bis hin zum kontinuierlichen Support – stand das Shimadzu Team stets unterstützend zur Seite. →

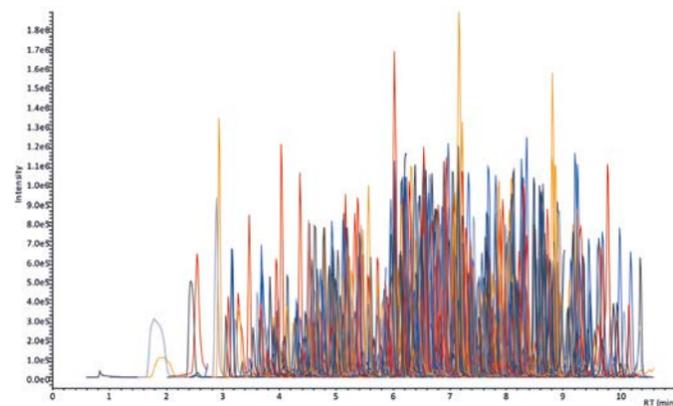


Dr. Rapp Wright fand den Einarbeitungsprozess für das 9030 sehr gründlich: „Da nicht jeder im Labor schon einmal mit einem QTOF gearbeitet hatte, fanden wir es wirklich hilfreich, dass das Team von Shimadzu die Grundlagen von Anfang an erläuterte. Im Hinblick auf die Software verarbeitete das Team einige Beispiele aus der Praxis für uns. Das war großartig, denn so konnten wir uns ein klares Bild davon machen, was uns bei unserer täglichen Arbeit erwartet.“ Aber auch nach der Schulung war das Labor keineswegs auf sich allein gestellt: „Bei Fragen bekamen wir innerhalb von einer Stunde eine Antwort – ob per E-Mail, Telefon oder Teams.“

Gleiches gelte im Allgemeinen, sagt Dr. Barron: „Im Rahmen unserer Forschungsarbeit müssen wir eine große Anzahl von Probenanalysen durchführen, weshalb unsere Geräte nahezu rund um die Uhr in Betrieb sind. Bei Shimadzu beeindruckt mich vor allem die Qualität des Supports, sogar während der Pandemie. Das Team war jederzeit hilfsbereit.“

Neue Visionen für erreichbare Ergebnisse dank LCMS

Wie sieht es mit den Ergebnissen aus? Dr. Barron betont die Bedeutung der Arbeit seines Labors: „Dank Shimadzu konnten wir die Laufzeit und das Probenvolumen für diese Art von Analysen deutlich reduzieren und so den für groß angelegte Überwachungsprojekte erforderlichen Probenumsatz erzielen. So überwachten wir kürzlich mehr als 100 Probenahmestellen an der Themse auf über 200 neu auftretende bedenkliche Chemikalien. Wir analysierten alle Proben und Daten mit dem 8060 und erstellten innerhalb eines Monats eine Risikobewertung. Vor ein paar Jahren hätte ich noch gesagt, dass dies nicht möglich ist.“



Er relativiert die Arbeit des Labors, indem er hinzufügt: „Ich glaube, es ist das erste Mal, dass jemand eine Analyse-methode für Hunderte von Chemikalien in Rohabwasser aus einem Forschungsprojekt als Werkzeug für die Routineüberwachung mit hohem Durchsatz übertragen hat, obwohl die erforderlichen Probenvolumina nur wenige zehn Mikroliter betragen.“

Auch die Qualität der Daten ist laut Dr. Rapp Wright hervorragend: „Da wir die Rohprobe injizieren, gehen während des Extraktionsprozesses keine Analyten aus unseren Proben verloren. Daher sind unsere Kalibrierungslinien bei unserer Quantifizierungsarbeit mit dem 8060 in den meisten Fällen vollkommen gerade, mit R²-Werten, die absolut genau stimmen, und das bei einer doppelt-logarithmischen Darstellung über drei Größenordnungen!“

Erweiterung der Grenzen des Suspect-Screenings

Wie sieht die Zukunft aus? Dr. Barron ist zuversichtlich: „Mit dem 8060 haben wir bereits Fluss- oder Abwasserbecken auf der Grundlage einer multivariaten Analyse ihres chemischen Gehalts voneinander unterschieden. Allerdings haben wir die Anwendung noch nicht auf hochauflösende MS-Daten ausgeweitet. Ich würde das gerne mit dem 9030 testen und sehen, welche zusätzlichen Erkenntnisse wir gewinnen können. Derzeit können wir etwa 1.200 Chemikalien im Rahmen unseres Verdachtscreenings untersuchen, aber im Idealfall würden wir diese Zahl gerne um ein oder zwei Nullen erhöhen, um Transformationsprodukte, Metaboliten usw. einzubeziehen. Unsere Geräte von Shimadzu könnten uns in Verbindung mit maschinellem Lernen genau das ermöglichen.“

Abb. 3: Diese Analyse von 652 Pestiziden mit einem Shimadzu LCMS-8060 in etwas mehr als 10 Minuten ist ein gutes Beispiel für die Leistung, die im Labor von Dr. Barron routinemäßig erzielt werden kann. Die verwendete Methode (siehe Barron & Loftus, 2019) eignet sich auch für das Verdachtsscreening mit dem LCMS-9030.

LCMS: ein unverzichtbares Werkzeug zur Bewältigung neuartiger chemischer Kontaminanten

Betrachtet man die Arbeit des Teams im weiteren Sinne, so ist offensichtlich, dass die Nachfrage nach dieser Kombination aus Fachwissen und analytischer Leistung weiter steigen wird. Dr. Barron bringt den Stand der Dinge auf den Punkt: „Das Problem der neuartigen chemischen Kontaminanten verschwindet nicht einfach. Erst kürzlich machten polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS) Schlagzeilen. Daher denke ich, dass der Bedarf an genauester Überwachung von Fließgewässern, der Ermittlung von Expositionswegen, dem Verständnis der Rolle von Synergieeffekten zwischen Chemikalien und vielem mehr zunehmen wird.“

Bis vor Kurzem schienen derartige Möglichkeiten noch undenkbar, aber Dr. Barron stellt klar, dass sich dies geändert hat: „Die Systeme 8060 und 9030 von Shimadzu sind heute ein wesentlicher Bestandteil unserer Geräteausrüstung für schnelle und hochempfindliche Analysen. Auf diese Weise tragen wir dazu bei, ein umfassenderes Verständnis von chemischen Schadstoffen zu gewinnen, und helfen so, den ökologischen Fußabdruck der Menschheit zu verringern.“

Während der gesamten Arbeit konnte sich Dr. Barrons Team auf die Unterstützung von Shimadzu verlassen: „Shimadzu war immer interessiert, neue Herausforderungen anzunehmen, Gerätekonfigurationen zu optimieren und neue Methoden zu entwickeln. Das unterscheidet das Unternehmen für mich von anderen Herstellern. Ohne diese Begeisterung und harte Arbeit hätten wir unsere Ergebnisse nicht erreicht, das steht fest!“

Hinweis

Weitere Informationen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.



Eine schnelle Säule für die Umweltanalytik

Die neue Shim-C18-PAH-Säule bietet exzellente und schnelle Ergebnisse für PAK-Analysen

Dr. Carola Thiering, Shimadzu Europa GmbH



Was haben Gummienten, Grillfleisch und Autoreifen gemeinsam?

Alle gehören zu unserem Alltag und alle können polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) enthalten. PAK können bei zu hoher Konzentration gesundheitsschädlich sein. Daher ist eine strikte Einhaltung von Grenzwerten besonders wichtig. Die neue Shim-C18-PAH-Säule ermöglicht eine schnelle und präzise Analyse – und findet Rückstände von PAK selbst in kleiner Konzentration.

PAK sind ein Risiko für die menschliche Gesundheit. Viele von ihnen sind krebserregend, verändern das Erbgut und gefährden gar die Fortpflanzung. Außerdem sind sie in der Umwelt kaum abbaubar. [1] Die U.S. Environmental Protection Agency (EPA) hat insgesamt 16 PAK als „prioritäre Schadstoffe“ (Englisch: priority pollutants) eingestuft. [2] Daher sind PAK-Analysen von immenser Bedeutung.

Die Shim-C18-PAH-Säule, spezialisiert auf die Messung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK, Englisch: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)), ergänzt seit Kurzem das Shimadzu LC-Säulen-Portfolio.

Exposition unvermeidlich

PAK sind praktisch allgegenwärtig. Sie entstehen bei jeglichen Verbrennungsprozessen – hauptsächlich in der Industrie, doch auch bei offenen Feuern – und können so durch die Atmung aufgenommen werden. Aber nicht nur das: Die PAK gelangen auch ins Wasser und in den Boden und verteilen sich dort weiter. Im Alltag nehmen wir sie über die Nahrung auf beim Verzehr von geräucherten und gegrillten Lebensmitteln. Darüber hinaus sind PAK oftmals in Produkten aus Gummi und Plastik oder Produkten aus der Raffinerie enthalten, wie z. B. Autoreifen, Straßenbelägen und sogar in Kinderspielzeug wie Badeenten. [1] Da wir einer Exposition kaum entgehen können, ist die PAK-Analytik immens wichtig.

Sinnvoll für die Analyse: spezielle PAK-Säulen

Die Shim-C18-PAH-Säule ist speziell für die anspruchsvolle PAK-Analyse konzipiert und bietet daher einige Vorteile im Vergleich zu den konventionellen C18-Säulen, wie der bisher empfohlenen Shim-pack GIS C18-P.

Shim-C18-PAH ermöglicht eine schnellere Analyse bei gleichzeitig sehr guter Auflösung – kurz: Sie spart Zeit. Ein wichtiger Faktor vor allem für Anwender, die PAK-Routine-Analysen durchführen.



Abbildung 1: Shim-C18-PAH P/N 961-18002; 3 µm; 100 x 4,0 mm ID.

Shim-C18-PAH im Qualitätstest

Um die Trennungsgüten der Shim-C18-PAH zu demonstrieren, wurde eine PAK-Standardmischung aus den 16 als „primäre Schadstoffe“ eingestuften PAK und 2 zusätzlichen kritischen PAK ausgewählt. Die Analyse dieser 18 PAK auf der Shim-C18-PAH erfolgte mit zwei verschiedenen Säulendimensionen mittels eines Shimadzu LC-40-X3-Systems.

P/N	Beschreibung	Partikelgröße	Länge	I.D.
961-18002	Shim-C18-PAH	3 µm	100 mm	4,0 mm
961-18001	Shim-C18-PAH	3 µm	150 mm	2,0 mm

Tabelle 1: Das Portfolio der Shim-C18-PAH umfasst zwei Säulendimensionen.

Die Konzentration aller PAK in den Proben, detektiert mit der Photodiodenzeile (PDA-Detektor), beträgt 2 µg/ml und die der PAK in der Probe für die Fluoreszenzdetektion 10 µg/l.

Kurze Analysezeiten

Die Ergebnisse der PDA-Detektion für beide Säulendimensionen zeigen: Alle Peaks sind mit guter Auflösung voneinander getrennt. Die Analysezeit mit Säulendimension 3 µm; 100 x 4,0 mm beträgt nur etwa 10 Minuten. Die für die Säulengröße 3 µm; 150 x 2,0 mm ist mit etwa 12 Minuten ebenfalls kurz.

Die PAK wurden auch mittels Fluoreszenzdetektion gemessen, da diese wesentlich sensitiver als die Detektion mit der PDA ist. Die dafür verwendeten Proben hatten eine Konzentration von 10 ppb. Diese geringe Konzentration ist für viele Richtlinien und Vorschriften zur PAK-Analyse wichtig.

Die Shim-C18-PAH-Säulen zeigen eine hervorragende Leistung für die PAK-Analyse mit PDA- und Fluoreszenzdetektion bei der Verwendung von verschiedenen Säulendimensionen. Die Analysezeiten sind kurz und alle 18 PAK werden gut voneinander getrennt.

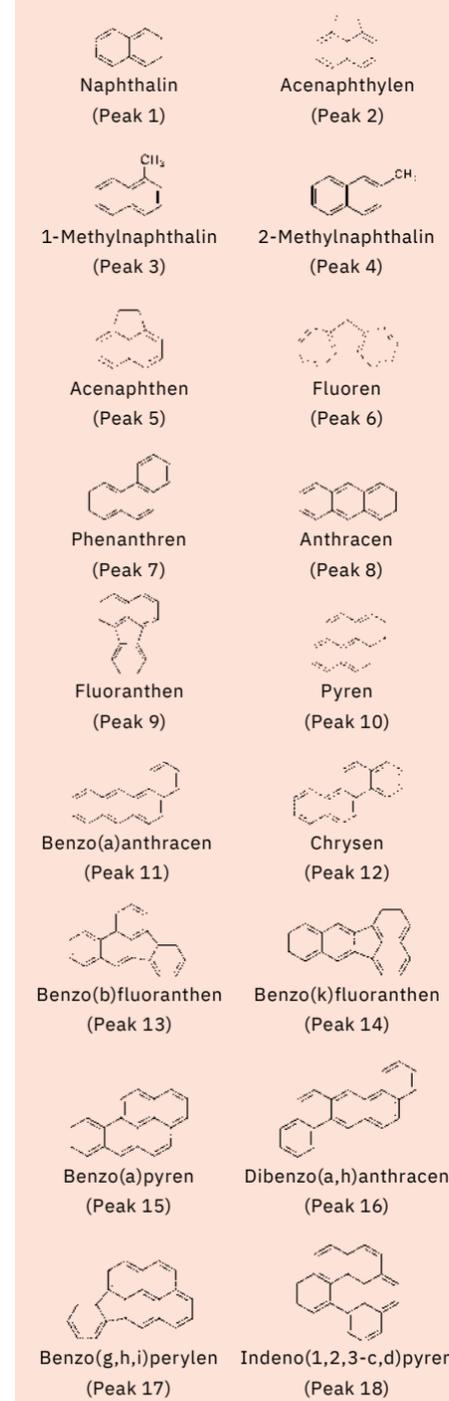


Abbildung 2: Strukturen mit Namen und Peak-Nummerierung der untersuchten 18 PAK.

Hinweis

Weitere Chromatogramme, Informationen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.



Vereinfachung der Wirksamkeitstests von CBD-Fruchtgummis für Labore

Neues, flexibles Verfahren vereinfacht die genaue Bestimmung des Cannabidiol-Gehalts in Süßigkeiten auf Fruchtgummi-Basis

Angela Jein, Shimadzu UK



Das aktuelle und rasche Wachstum der weltweiten Cannabinoid-Branche hat auch zur Einführung von zahlreichen medizinisch wirksamen Lebensmitteln (Nutrazeutika) geführt. Zu den beliebtesten zählen Süßigkeiten auf Fruchtgummi-Basis. Shimadzu nahm eine Reihe von Untersuchungen vor, um zu prüfen, inwieweit derzeit verfügbare Geräte den Gehalt von Cannabidiol (CBD) in Fruchtgummis messen können. Die Tests waren eindeutig: Eine einfache Lösungsmittelextraktion und anschließende HPLC-Analyse mit Detektoren der i-Serie LC-2060 mit Photodiodenarraydetektor (PDA) ist ein sensitives, robustes Verfahren für die exakte Extraktion und Bestimmung des CBD-Gehalts und erfordert nur sehr wenig zusätzliche Laborausrüstung.

In den vergangenen Jahren wurde der Cannabispflanze erneut Aufmerksamkeit zuteil, die meistens positiv ausfiel. Während ihre Verwendung für Medizin- oder Freizeitzwecke weiterhin Gegenstand von Diskussionen ist, sind Produkte, die weniger als 0,2 % des psychoaktiven Wirkstoffs Delta-9-Tetrahydrocannabinol (THC) enthalten, seit Langem in vielen Ländern legal.

Infolgedessen ist der Markt für Nahrungsmittel, die Cannabidiol (CBD) enthalten, enorm gewachsen. Dies hat die Anforderungen an die Hersteller für die genaue Bestimmung von Cannabinoiden in ihren Produkten erhöht. Insbesondere für Produkte, die Süßigkeiten für Kinder gleichen – wie beispielsweise CBD-haltige Gummibären – muss garantiert sein, dass sie keine potenziell toxischen Inhaltsstoffe enthalten.

Angela Jein, Technikerin für Flüssigchromatographie bei Shimadzu UK, wurde zunehmend bewusst, dass sowohl Hersteller als auch Labore bei der Bestimmung des CBD-Gehalts ihrer Süßwaren vor Herausforderungen standen. Schließlich konnte Angela eine sechsmonatige Studie anzustoßen, wie das CBD-Extraktionsverfahren verbessert werden kann, um den Marktanforderungen besser gerecht werden zu können.

1. Ziel: Untersuchung eines neuen, leistungsfähigeren Verfahrens

Das vorrangige Ziel der Studie war, ein einfaches und dennoch zuverlässiges Verfahren für die Extraktion und Analyse von Cannabinoiden (in CBD-Nutrazeutika) zu finden

und zu testen, um es Herstellern und Kontrolllaboren zu erleichtern, die Qualität sicherzustellen.

Die Analyse von Wirkstoffen in Nahrungsmitteln ist im Allgemeinen immer eine Herausforderung, da Nahrungsmittelproben zahlreiche verschiedene Substanzen enthalten, die den Test beeinflussen können. In Süßwaren auf Fruchtgummi-Basis (Abb. 1) sind der hohe Zucker- und Gelatinegehalt eine derartige Herausforderung.



Abbildung 1: Süßigkeitsproben auf Fruchtgummi-Basis

2. Ziel: Einrichtung eines wirtschaftlichen Verfahrens

Beim zweiten Ziel lag das Augenmerk auf den praktischen Aspekten des Tests. Laut Angela Jein wird zudem für die wenigen für Nahrungsmittel, Kosmetika und Nutrazeutika verfügbaren CBD-Extraktionsverfahren „im Allgemeinen eine umfangreiche Hightechausrüstung wie die Tieftemperatur-Probenvorbereitung, automatische Rüttelgeräte, Zentrifugen und Sonstiges benötigt.“ Daher sollte der Test auch dazu dienen, ein robustes Verfahren zu etablieren, bei dem die Extraktion mit einer möglichst einfachen Laborausrüstung zufriedenstellend realisiert werden kann.

Material und Methoden

Alle Proben wurden mit dem extrem sensitiven Verfahren zur Wirksamkeitstestung von Shimadzu [1] auf dem Detektor LC-2060 mit Photodiodenarraydetektor (PDA) analysiert. Hierbei handelt es sich um ein integriertes Hochleistungs-Flüssigchromatographiesystem (UHPLC) der i-Serie. →

Referenzstandards wurden aus einzelnen Cannabinoid-Standards für einen Konzentrationsbereich von 0,5 bis 90,9 ppm für 11 Cannabinoide hergestellt (Abb. 2): Cannabidivarin (CBDV), Cannabidiolsäure (CBDA), Cannabigerolsäure (CBGA), Cannabigerol (CBG), Cannabidiol (CBD), Tetrahydrocannabivarin (THCV), Cannabinol (CBN), Δ^9 -Tetrahydrocannabinol (Δ^9 -THC), Δ^8 -Tetrahydrocannabinol (Δ^8 -THC), Cannabichromen (CBC), Δ^9 -Tetrahydrocannabinolsäure (THCA).

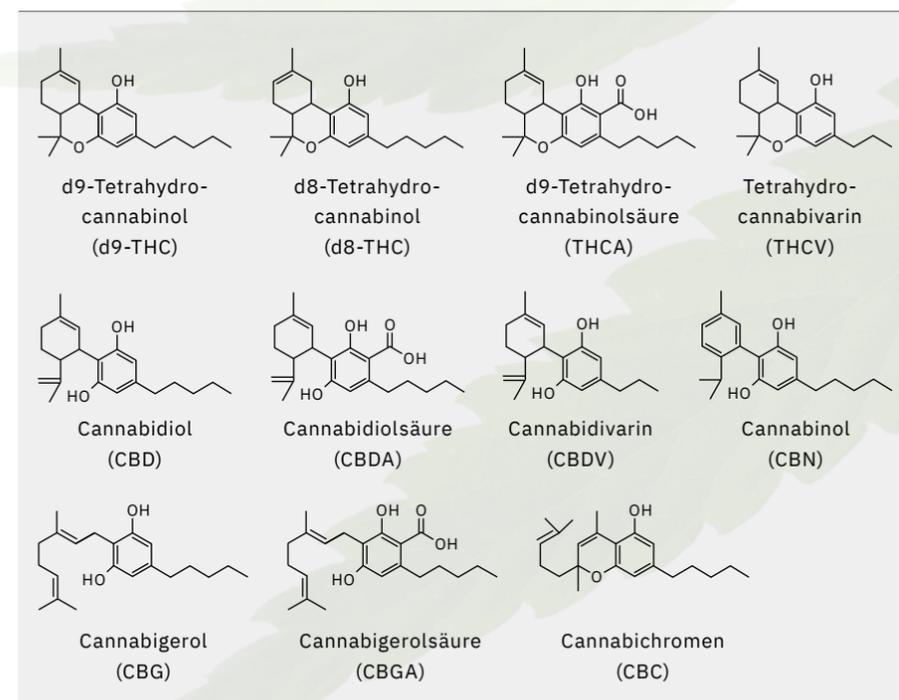


Abbildung 2: Cannabinoide, die mit einem hochempfindlichen Verfahren zur Wirksamkeitstestung analysiert wurden

Probenvorbereitung

Die Dotierlösung (A) nur für CBD wurde mit ca. 100 mg/l eines CBD-Isolats mit bekannter Reinheit in Methanol hergestellt. Die Dotierlösung (B) für alle Cannabinoide wurde hergestellt, indem man ein bekanntes Volumen jedes Cannabinoids direkt der Probe hinzufügte.

Kontroll-Fruchtgummis ohne Cannabinoide wurden kleingeschnitten und gründlich zu einer repräsentativen Probe vermischt.

Es wurden interne Standards mit bestimmten Mengen an Dotierlösung A oder B erstellt, die in das Fruchtgummi einziehen konnte, bevor das Extraktionsverfahren angewendet wurde (Abb. 3).

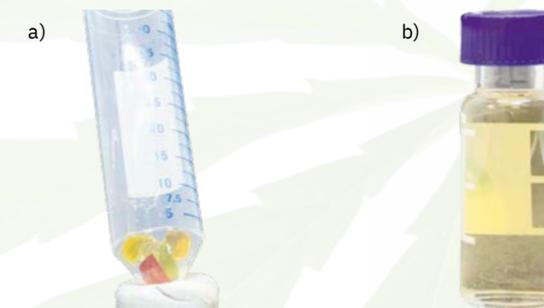


Abbildung 3: Die Fruchtgummis werden in einer bestimmten Menge der Dotierlösung aufgelöst.

Zur Beurteilung der Präzision des Extraktionsverfahrens wurden durch Zugabe von Dotierlösung A sechs Wiederholungproben mit einer CBD-Endkonzentration von 20 ppm erstellt. Darüber hinaus wurden zwei Proben mit Lösung (B) versetzt, um alle 11 Cannabinoide nach der Extraktion doppelt zu analysieren.

Da handelsübliche CBD-Nahrungsmittel in den unterschiedlichsten Größen und Konzentrationen verkauft werden, wurde die Genauigkeitstestung doppelt bei 5 ppm, 20 ppm und 40 ppm durchgeführt.

Zur Bestimmung der Selektivität des Tests gegen unbekannte Peaks in der Gummimatrix, die möglicherweise den Cannabinoid-Nachweis beeinflussen könnten, wurden die folgenden Referenzproben getestet:

1. Durchsichtiges (reines) Gummi / kein interner Standard
2. Rotes (reines) Gummi / kein interner Standard
3. Orangefarbenes (reines) Gummi / kein interner Standard
4. Gelbes (reines) Gummi / kein interner Standard
5. Grünes (reines) Gummi / kein interner Standard
6. Gummi sämtlicher Farben / kein interner Standard
7. Zufällig gefärbtes Gummi / kein interner Standard
8. Kein Gummi vorhanden / interner Standard
9. Kein Gummi vorhanden

Für realitätsnahe Proben wurden drei handelsübliche CBD-Gummiprodukte (vegan und nicht vegan) von zwei unterschiedlichen Herstellern mit dem beschriebenen Verfahren analysiert. Es wurden Unterproben von jedem Typ genommen und kleingeschnitten (< 1/16 Größe). Zur Untersuchung der Robustheit der Proben selbst wurden mehrere Teilproben (8) jeder Probe getestet.

- Probe 1 – nicht vegan – Hersteller A [bunt]
- Probe 2 – vegan – Hersteller A [bunt]
- Probe 3 – vegan – Hersteller B [nur grün]

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse für Präzision, Genauigkeit und Selektivität der Extraktion und Gehaltsbestimmung von CBD in den Referenzproben. →

Kennzeichnung / Nummer		CBD-Gehalt (ppm)	% Nennwert
Dotierlösung A	---	107,2 mg/ml	---
Präzision	1	19,886	98,9
	2	19,905	99,0
	3	20,187	100,4
	4	20,254	100,8
	5	19,862	98,8
	6	19,933	99,2
Genauigkeit	1 (25 % Präzision)	4,984	99,2
	2 (25 % Präzision)	4,930	98,1
	3 (100 % Präzision)	20,109	100,1
	4 (100 % Präzision)	19,839	98,7
	5 (200 % Präzision)	39,821	99,1
	6 (200 % Präzision)	40,194	100,0
Selektivität	1 – Durchsichtig / kein interner Standard	---	---
	2 – Rot / kein interner Standard	---	---
	3 – Orange / kein interner Standard	---	---
	4 – Gelb / kein interner Standard	---	---
	5 – Grün / kein interner Standard	---	---
	6 – Alle / kein interner Standard	---	---
	7 – Gemischt / kein interner Standard	---	---
	8 – Gemischt / kein interner Standard	19,848	98,8
	9 – Kein Gummi / kein interner Standard	---	---

Tabelle 1: Extraktionstestergebnisse (CBD)

Kennung / statistischer Aspekt		CBD-Gehalt (ppm)	% Nennwert
Präzision	Standardabweichung	20,005	99,5
	Durchschnitt	0,170	99,5
	% RSD	0,851 %	0,851 %
Genauigkeit	Durchschnitt 25 %	4,957	98,7
	Standardabweichung	0,038	0,008
	% RSD	0,770 %	0,770 %
	Durchschnitt 100 %	19,974	99,4
	Standardabweichung	0,191	0,009
	% RSD	0,956 %	0,956 %
	Durchschnitt 200 %	40,008	99,5
	Standardabweichung	0,264	0,007
	% RSD	0,659 %	0,659 %

Tabelle 2: Statistische Analyse der Extraktionstestergebnisse (CBD)

uV

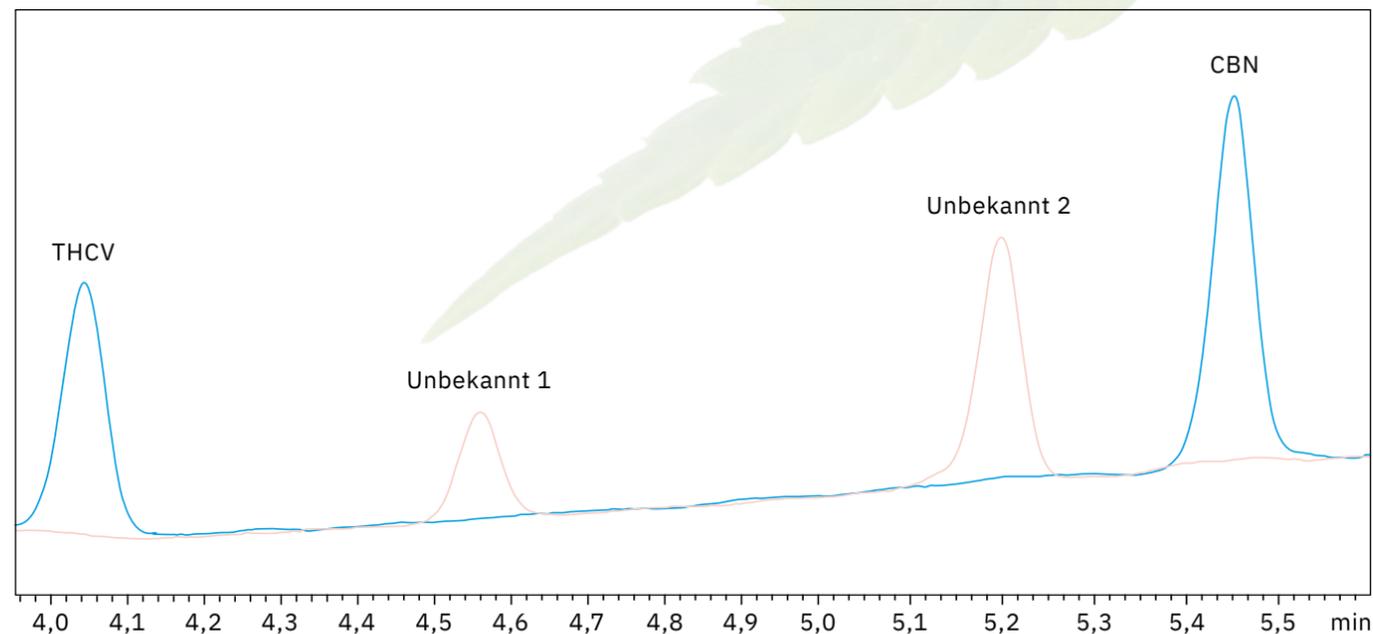


Abbildung 4: Übereinandergelegte Chromatogramme der Referenzprobe 4 (rosa) und der 0,5-ppm-Standardlösung (blau) (3,9–5,6 min)

Zur Bestimmung der Selektivität des Tests wurden sämtliche Gummiprodukte auf unbekannte Peaks neben den 11 Cannabinoiden untersucht. Es wurde in sämtlichen Chromatogrammen ein Signal unterschiedlicher Konzentrationen bei einer Retentionszeit (tR) von 3,88 min festgestellt. Man fand heraus, dass es CBD von einem Gehalt von ca. 0,05 ppm entspricht, also erheblich unterhalb des niedrigsten Standards.

Die Gummiprüfungen 4, 6, 7 und 8 wiesen außerdem Peaks bei 4,52 und 5,15 Minuten auf, die sehr wahrscheinlich auf den gelben Farbstoff im Produkt zurückzuführen sind, der allen vier Extrakten gemeinsam war. Da jedoch diese beiden Signale, die zwischen den Peaks von THCv und CBN lagen, deutlich von allen anderen Stoffen von Interesse getrennt waren, werden sie keine Fehlinterpretationen oder Einordnungsprobleme verursachen. Referenzprobe 4 wies unbekannte Peaks bei tR = 4,52 und 5,15 min auf, die jedoch in der Standardlösung von 0,5 ppm nicht vorhanden waren, wie aus den beiden übereinandergelegten Chromatogrammen hervorgeht (Abb. 4).

Mit dem hochempfindlichen Verfahren wurden weitere Präzisionsproben analysiert, die mit Lösung (B) versetzt wurden, damit alle 11 Cannabinoide vorhanden waren. Aufgrund der geringeren Konzentration der unbedeutenderen Cannabinoide der Proben war hier der zusätzliche Verdünnungsschritt nach der Extraktion nicht erforderlich (Abb. 3).

Tabelle 3 zeigt die durchschnittlichen Wiederfindungsergebnisse und die % RSD für die Extraktion der beiden Proben zur Beurteilung der Präzision des Verfahrens für alle 11 Cannabinoide.

Die drei ausgewählten handelsüblichen Produkte wurden extrahiert und auf alle 11 Cannabinoide untersucht. In Probe 1 und 2 wurden die 10 unbedeutenderen Cannabinoide mithilfe des unverdünnten Extrakts (A) bestimmt. CBD wurde in der Verdünnung bestimmt (4 x wie in Abbildung 3 dargestellt). Da Probe 3 eine geringere Menge an CBD aufwies, wurden alle Cannabinoide mithilfe des unverdünnten Extrakts (A) bestimmt. Die Ergebnisse der Bestimmung des Cannabinoid-Gehalts in handelsüblichen Proben sind in den Tabellen 4–6 aufgeführt.

Da CBD der einzige Peak in dem Konzentrationsbereich war, der in allen drei Proben festgestellt wurde, erfolgte die statistische Analyse nur von CBD von den acht Extraktionen (Tabelle 7). →

Cannabinoid	Durchschnittsgehalt (ppm)	% Nennwert	% RSD
CBDV	1,976	98,8	0,465
CBDA	2,032	101,6	1,427
CBGA	2,030	101,5	0,627
CBG	1,997	99,9	0,637
CBD	2,033	101,7	0,835
THCV	1,983	99,1	1,177
CBN	1,969	98,4	1,401
D9-THC	2,025	101,2	0,873
D8-THC	1,967	98,3	1,043
CBC	1,971	98,6	0,359
THCA	2,008	100,4	0,493

Tabelle 3: Statistische Analyse der Extraktionstestergebnisse für 11 Cannabinoide

	Ergebnis (mg/g)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
CBDV	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
CBDA	---	---	---	---	---	---	---	---
CBGA	---	---	---	---	---	---	---	---
CBG	---	---	---	---	---	---	---	---
CBD	4,490	4,923	4,812	4,783	4,839	4,959	4,614	4,681
THCV	---	---	---	---	---	---	---	---
CBN	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
D9-THC	---	---	---	---	---	---	---	---
D8-THC	---	---	---	---	---	---	---	---
CBC	---	---	---	---	---	---	---	---
THCA	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5

Tabelle 4: Ergebnisse der Bestimmung des Cannabinoid-Gehalts in der handelsüblichen Probe 1



	Ergebnis (mg/g)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
CBDV	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
CBDA	---	---	---	---	---	---	---	---
CBGA	---	---	---	---	---	---	---	---
CBG	---	---	---	---	---	---	---	---
CBD	4,541	4,463	4,294	4,548	4,550	4,124	4,595	4,520
THCV	---	---	---	---	---	---	---	---
CBN	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
D9-THC	---	---	---	---	---	---	---	---
D8-THC	---	---	---	---	---	---	---	---
CBC	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
THCA	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5

Tabelle 5: Ergebnisse der Bestimmung des Cannabinoid-Gehalts in der handelsüblichen Probe 2

	Ergebnis (mg/g)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
CBDV	---	---	---	---	---	---	---	---
CBDA	---	---	---	---	---	---	---	---
CBGA	---	---	---	---	---	---	---	---
CBG	---	---	---	---	---	---	---	---
CBD	0,903	0,608	0,733	0,677	0,726	0,713	0,968	0,637
THCV	---	---	---	---	---	---	---	---
CBN	---	---	---	---	---	---	---	---
D9-THC	---	---	---	---	---	---	---	---
D8-THC	---	---	---	---	---	---	---	---
CBC	---	---	---	---	---	---	---	---
THCA	---	---	---	---	---	---	---	---

Tabelle 6: Ergebnisse der Bestimmung des Cannabinoid-Gehalts in der handelsüblichen Probe 3

Probe Nr.	Durchschnitt	Standard-abweichung	% RSD	mg/Gummi	% Nennwert
1	4,762	0,159	3,33	9,51	95,1
2	4,454	0,162	3,64	18,86	94,3
3	0,746	0,126	16,91	2,41	48,2

Tabelle 7: Statistische Analyse der CBD-Bestimmung in Extrakten handelsüblicher Proben

Es wurden auch weitere Informationen zu den Gummis berücksichtigt. Die Konzentration wird auf handelsüblichen Produkten im Allgemeinen als mg/Gummi oder mg/Beutel unter Angabe der Anzahl der Gummiprodukte angegeben. Dementsprechend wurde die Analyse durch Wiegen von 10 Stück jeder Probe durchgeführt, um ein Durchschnittsgewicht der Gummis zu erhalten.

Probe 1 – 19,9713 g/10 Gummis [10 mg/Gummi]
 Probe 2 – 42,3488 g/10 Gummis [20 mg/Gummi]
 Probe 3 – 32,2951 g/10 Gummis [5 mg/Gummi]

Die in Tabelle 7 aufgeführten Ergebnisse beinhalten auch die Ergebnisse für mg/Gummi und % Nennwert laut Packungsangabe.

Fazit

Das hochempfindliche Verfahren von Shimadzu zur Wirksamkeitstestung mit den Detektoren der i-Serie LC-2060 mit Photodiodenarraydetektor (PDA) ist ein sehr robustes Verfahren für die exakte Bestimmung des CBD-Gehalts und ein einfaches Lösungsmittelextraktionsverfahren und erfordert wenig zusätzliche, für die Probenvorbehandlung notwendige Laborausrüstung.

Evaluierungen von Extraktionen von mit einem internen Standard versetzten Gummibären lieferten genaue Daten mit guter Wiederfindungsrate (über 98 %, < 1,5 % RSD für alle Cannabinoide).

Hinweis

Weitere Informationen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.



Fettanalyse: schnell und nicht schmutzig

Aufstreichen und messen: zeitsparende Analyse von Streichfetten mithilfe der Molekülspektroskopie

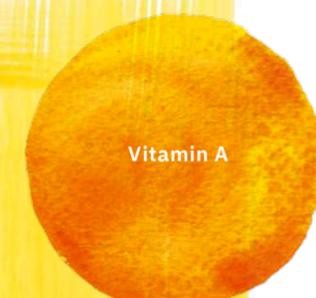
Marion Egelkraut-Holtus, Shimadzu Europa GmbH

Die „gute Butter“, Butterschmalz oder Margarine – sie alle sind kaum wegzudenken aus der feinen Küche. Was in welchem Streichfett enthalten sein darf, ist in der EU streng geregelt. Mithilfe der Molekülspektroskopie lässt sich im Rahmen der Lebensmittelanalyse schnell und ohne vorherige chemische Analysenvorbereitung ermitteln, ob in den Lebensmitteln auch das drin ist, was laut Verordnung drin sein sollte. →





Wasser



Vitamin A



Vitamin E



Vitamin D



Arachidonsäure



Linolsäure

Goldgelb, fein im Geschmack und daher gern genutzt: Butter, Butterschmalz und Margarine. Aber was sind die Unterschiede zwischen den Fetten?

Fett ist nicht gleich Fett

Jede Art von Fettaufstrich hat ein anderes Verhältnis von Fett und Wasser. Nach den Rechtsvorschriften in der EU muss Butter einen Milchfettgehalt von mindestens 80 % und weniger als 90 % aufweisen. Es dürfen also nicht mehr als 16 % Wasser enthalten sein. Butter besteht überwiegend aus gesättigten Fettsäuren, ist gekühlt eher hart und wird erst durch Zusatz von Ölen streichfähig.

Butterschmalz ist Butter, aus der fast alles an Wasser, Milcheiweiß und Laktose durch langsames Erhitzen entfernt wurde. Dadurch hat es einen Fettgehalt von z. B. 99,8 % und eignet sich somit ideal zum Erhitzen. Der gesunde Aspekt soll ein hoher Vitamin-A-Gehalt sein, den es nachzuweisen gilt.

Margarine ist eine Emulsion aus pflanzlichen und/oder tierischen Fetten und Wasser oder Magermilch mit einem Fettgehalt zwischen 39 % und 90 %. Sie enthält daher normalerweise viel weniger Fett. Darüber hinaus gilt Margarine als gesund, weil sie reich an Vitaminen wie A, D und E ist. Jedoch werden diese dem Produkt hinzugefügt.

Das Wohlbefinden im Blick

Die Diskussion, welches dieser fetten Produkte das gesündeste oder hochwertigste ist, ist ein Dauerbrenner. Galt etwa in der Vergangenheit Margarine als „billiger Ersatz“ für die „gute Butter“, wird sie heute sogar als gesünder als die tierischen Fette angesehen und hat sich in der Riege der Brotaufstriche etabliert.

Um die Angaben der Verpackung, die Unbedenklichkeit, aber auch den ernährungsphysiologischen Nutzen von Fetten zu überprüfen, ist die Analyse von Speisefetten und -ölen mittels Infrarotspektroskopie eine bekannte Methode bei Lebensmittelkontrollen. Hersteller von Streichfetten und Ölen wollen etwa die genaue Zusammensetzung von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren ihrer Produkte kennen, denn hohe Cholesterinwerte im Blut sind verantwortlich für Herz- und weitere Erkrankungen. Darüber hinaus interessiert die Ernährungsphysiologie, die sich über den cis/trans-Wert der ungesättigten Fettsäuren abbildet. Denn einige der ungesättigten Fettsäuren sind lebensnotwendig, wie z. B. Linolsäure und die Arachidonsäure.

Die chemische Analyse sollte eine qualitative und quantitative Bestimmung von jeder Fettsäure/jedem Fettsäureester enthalten, jedoch ist diese Analyse sehr komplex und zeitaufwendig. Die Industrie nutzt daher Analysenzahlen (Fettkennzahlen), um die Fette zu charakterisieren und zu identifizieren. Dazu zählen vor allem Säurezahl, Verseifungszahl, Esterzahl oder Jodzahlen. Mit der Infrarotspektroskopie kann sehr genau die cis- und trans-Fettsäure bestimmt werden.

Schnelle Qualitätskontrolle

Mit der Infrarotspektroskopie ist es möglich, Fette einer schnellen Qualitätskontrolle zu unterziehen und ihren Wassergehalt zu bestimmen, ohne das Fett für die Analyse aufbereiten zu müssen. Untersucht wurden fünf handelsübliche Fette aus dem Supermarkt und die Ergebnisse mit den Angaben auf der Verpackung verglichen. Einmal fand die Analyse mittels Infrarotspektroskopie statt, um die Unterschiede im Wasseranteil aufzuzeigen. Des Weiteren kam die Fluoreszenzspektroskopie zum Einsatz, um das Vorhandensein von Vitamin A zu überprüfen. Die Fette wurden bei Raumtemperatur im festen Zustand gemessen.

Da bei der Analyse die Schnelligkeit und Einfachheit, mit der Informationen über die Zusammensetzung gewonnen werden, im Vordergrund standen, galt für beide Techniken die Zielsetzung, die Analyse mit einfacher Probenvorbereitung ohne chemische Vorbehandlung der Fette durchzuführen. [1] [2] [3]

Einfach auftragen, schnell reinigen: Probenvorbereitung und -analyse

Die Probenvorbereitung ist für beide Messtechniken einfach: Beim Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) wird das Fett mit dem Spatel auf das Messfenster blasenfrei aufgetragen. Für die Fluoreszenzspektroskopie wird die sogenannte „FrontFace“-Analyse angewendet. Dazu wird ein Probenhalter des Feststoffprobenhalters mit dem Fett bis zur Kante gefüllt und mit einer Quarzplatte abgedeckt, sodass der Quarz Kontakt mit dem Fett hat. Dies wird in den Feststoffprobenhalter in den Probenraum gegeben.

Bei der Infrarotspektroskopie kam ein Shimadzu IRspirit-T FTIR-Laborgerät zum Einsatz, ausgerüstet mit einem diamantbasierten ATR-Zubehör für eine Messung in Einfachreflexions-ATR. Der Diamant ist robust und lässt sich einfach pflegen. Das Messfenster – nur 2 mm groß – wird mit Papier abgerieben bis zur subjektiven Fettfreiheit und dann mit einem fettlösenden Reiniger bis zur absoluten Fettfreiheit nachgearbeitet. Insgesamt beträgt der Reinigungsaufwand unter einer Minute und das Zubehör ist sofort einsatzbereit für die nächste Probe.

Zur Fluoreszenzspektroskopie zum Nachweis der Vitamine, seien sie natürlich oder beigemischt, wurde das Shimadzu RF-6000 Fluoreszenzspektrometer eingesetzt. So lässt sich beispielsweise Vitamin A, das sich im Fett gelöst befindet, ohne chemische Vorbereitungen über die Fluoreszenz messen und bestimmen. Zur Reinigung wird auch hier Papier benutzt bis zur offensichtlichen Fettfreiheit von Probengefäß und Quarzplatte und das Ganze mit einem fettlösenden Mittel nachgearbeitet. Der Aufwand der Reinigung beträgt hier unter fünf Minuten.

Diverse Kochfette und Aufstriche

Typ	Beschreibung
Ghee/Butterschmalz aus Kuhmilch	Geklärte Butter mit einem Fettgehalt von 99.8 g auf 100 g.
Butter	Butter von der Kuhmilch mit einem Fettgehalt von 82.5 g auf 100 g, Wassergehalt ~17.5 g
Butter plus	Butter von der Kuhmilch plus Rapsöl, eine Mischung aus 63 % Butter und 13 % Rapsöl, mit einem Fettgehalt von 65 g auf 100 g, Wassergehalt ? g
Margarine	Soft Margarine mit einem Fettgehalt von 60 g auf 100 g und 800 µg Vitamin A, Wassergehalt ~40 g
Margarine	Backen und Kochen – Margarine mit einem Fettgehalt von 70 g auf 100 g, Wassergehalt ~30 g

Tabelle 1: Diverse Kochfette und Aufstriche bekannter Marken aus dem Supermarkt, Liste von 5 handelsüblichen Streich- und Kochfetten und deren Inhaltsstoffe (Wasser, Vitamin A) nach Beschreibung auf der Verpackung →



Der erste Blick – Ergebnisse der Infrarotspektroskopie

Die mittleren Infrarotspektren zeigen für die wasserarmen Fettspektren ein scharfes Signal bei 966 cm⁻¹. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf transsubstituierte Fettsäuren, Doppelbindungen, die für die Weichheit oder Streichfähigkeit des Fettes verantwortlich sind. So findet man sehr viele trans-Fettsäuren in Ölen und anteilsweise weniger in Butter und Margarine. Bei Letzteren werden diese sogenannten „guten“ Fette synthetisch hinzugefügt.

Eine der für die Analyse ausgewählten Buttersorten ist mit einem Rapsöl versetzt worden, um die Anteile der trans-Fettsäuren zu erhöhen.

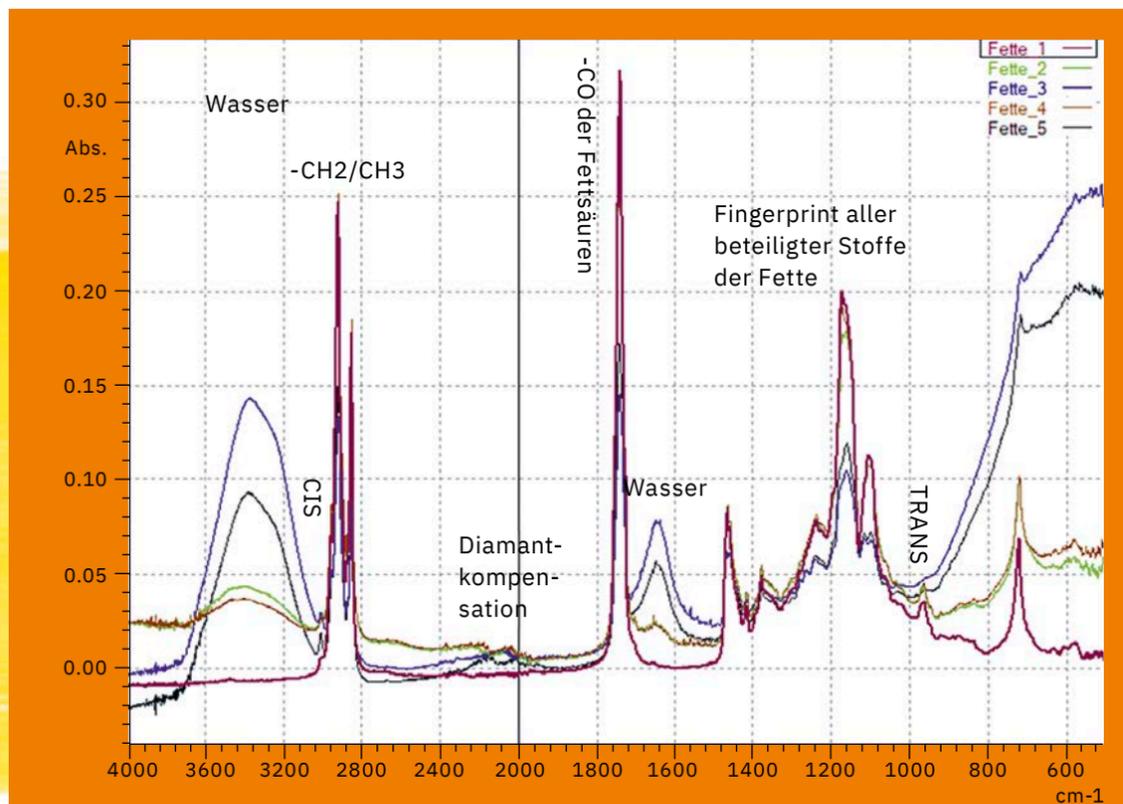


Abb. 1: Infrarotspektren von 5 verschiedenen Butter- und Margarine-Proben: Ghee/Butterschmalz (Fette 1), Butter-und-Öl-Mix (Fette 2), weiche Margarine (Fette 3), Butter (Fette 4), Margarine zum Backen (Fette 5)

Der Analysenbereich lässt sich um einige Inhaltsstoffe erweitern. Dies ist hilfreich, wenn es sich um eine Vielzahl an Produkten handelt. So ist der Wassergehalt einfach zu bestimmen. Die erstellte Kalibration konnte für die Wassergehaltbestimmung weiterer industriell produzierter Streichfette genutzt werden.

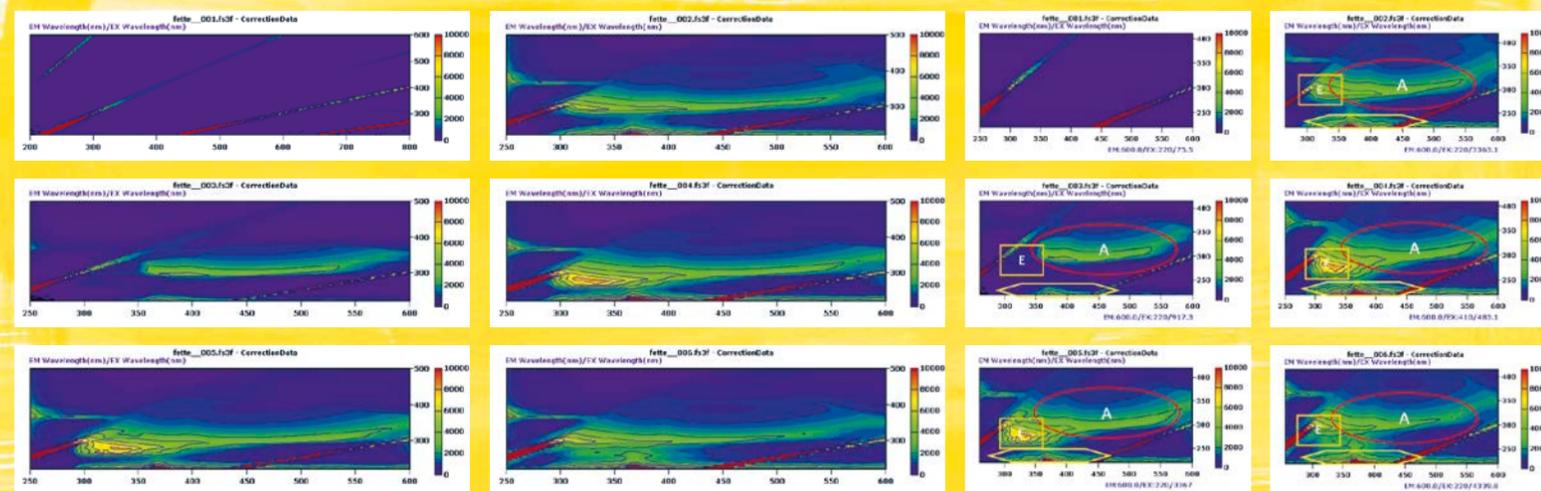


Der zweite Blick – Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopie

Dieselben Fette wurden mit der Fluoreszenzspektroskopie gemessen unter Ausführung einer EEM-Matrix. Dazu wurde für die Analyse die Anregungswellenlänge gegen das Emissionsspektrum stufenweise erhöht. Zur grafischen Darstellung wurden die Wellenlängen der Emissionsspektren (x-Achse) gegen die Anregungswellenlängen (y-Achse) aufgetragen. Diese Flächendiagramme weisen fluoreszenzaktive Bereiche aus. Bereiche, Intensitätswolken oder Hotspots entstehen durch Einzelsubstanz oder Familien, wie zum Beispiel Vitamine zu klassifizieren sind. In diesem Beispiel sind es Retinol (Vitamin A, Region A) und Tocopherol (Vitamin E, Region E), sowie UV-aktive Inhaltsstoffe als Matrix (Region M).

Die EEM-Matrix des Butterschmalzes zeigte deutlich ein durch das Vitamin A induziertes Spektrum, während die Butter und Margarine darüber hinaus noch andere Emissionsbereiche aufzeigten. Diese können den restlichen Inhaltsstoffen von Butter und Margarine wie Vitamine, Eiweiße und Wasser zugeordnet werden.

Abb. 3: Fluoreszenz-EEMs von Quarzplatte und Halter und fünf verschiedenen Fettproben, Region A zeigt den Vitamin-A-Bereich (rotes Oval), Region E das Vitamin E (orange Rechteck), Region M ist der Bereich der UV-aktiven Matrix der Fette in dem Halter (gelbe Raute).



Zeit ist Geld

Der Test bestätigt: Mit der ATR-Infrarotspektroskopie lassen sich die Fettspektren einfach und schnell identifizieren, auf die Inhalte an gesättigten und ungesättigten Fettsäuren (cis/trans) prüfen und der Wassergehalt kann bestimmt werden.

Die Fluoreszenzspektroskopie zeigt eine andere Sicht auf die Lebensmittel. Chemisch unbehandelt, als Feststoff, können Fette klassifiziert werden. Es kann einfach gegen ein Referenzmaterial gemessen werden und so eine Qualitätskontrolle in Bezug auf Vitamine durchgeführt werden.

Der Messaufwand beider Systeme ist zeitlich gering im Vergleich zur Reinigung der Messzubehöre. Eine Analyse könnte für beide Gerätesysteme zusammen unter 10 Minuten bleiben.

Hinweis

Weitere Informationen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.





SCHNELLER. HÖHER. WEITER.

Ein Wiedersehen auf der analytica 2022

Dr. Isabelle Spenner,
Shimadzu Deutschland GmbH



Das Warten hat ein Ende! Nach zwei langen Jahren, in denen durch COVID-19 zahlreiche Messen nur virtuell stattfinden konnten oder gar ausfallen mussten, ist der Messekalender bei Shimadzu nun wieder prall gefüllt. Highlight ist die analytica 2022 in München, eine der weltweit größten Leitmesse für innovative Labortechnik und zukunftsweisende Biotechnologie. Dort feiern gleich mehrere Produktneuheiten von Shimadzu ihre Europa-premiere.

Die analytica in München ist seit über 50 Jahren eine feste Größe im Terminkalender vieler analytisch Interessierter. Bei ihrer letzten Live-Auflage 2018 brach die Messe mit knapp 1.200 Ausstellern und über 35.000 Besuchern alle Rekorde. Nach einer rein virtuellen analytica 2020 ist es nun wieder soweit: Die Besucher können vom 21. bis 24. Juni endlich wieder Messeluft schnuppern.

Für Shimadzu ist die analytica ein absolutes Highlight im Messejahr. Auf über 190 Quadratmetern Standfläche steht in diesem Jahr alles unter dem Motto: Schneller. Höher. Weiter.

Neuheiten und Produktpremieren

Neues entdecken und bisherige Grenzen verschieben: Das treibt die Wissenschaft und die instrumentelle Analytik gleichermaßen an und zeigt sich auch in den ausgestellten Produkten. Die Besucher können neue Highlights und aktuelle Systeme aus der Chromatographie, Spektroskopie, Massenspektrometrie, TOC und Testmaschinen kennenlernen, darunter auch einige Europa-premieren und Systeme, die in Deutschland zum ersten Mal ausgestellt werden.

Auf der Shimadzu-Presskonferenz am 21. Juni werden die Highlights und Produktpremieren das erste Mal einer europäischen Öffentlichkeit vorgestellt.



Vier neue Produkte für mehr Leistung im Labor

Nach langer Messeabstinenz freut sich Shimadzu darauf, neue Produkte und Software live auf der analytica vorzustellen. Insbesondere erwarten wir mit Spannung die Präsentation dieser vier Neuheiten:

■ LCMS-2050: High-End-Leistung im Kompaktformat

Mit dem LCMS-2050 führt Shimadzu einen neuen Single Quadrupol LCMS-Detektor ein, der nicht nur durch seine kompakte Größe, sondern auch durch Langlebigkeit und leichte Bedienbarkeit überzeugt – ohne Abstriche auf Spezifikationen wie Empfindlichkeit, Flexibilität oder Geschwindigkeit. Das LCMS-2050 verbindet leistungsstarke Flüssigkeitschromatographie (LC) mit den qualitativen Möglichkeiten der Massenspektrometrie (MS) und liefert mit seinen umfangreichen Funktionen wie einer Dual-Ionen-Quelle (HESI/APCI), hoher Empfindlichkeit und der MASS-IT-Funktion eine zuverlässige Analyse mit High-End-Ergebnissen.

■ LabSolutions MD – neue Software

Die neue Software LabSolutions MD unterstützt zusätzlich zur etablierten „Method Scouting“-Funktionalität zum automatisierten Säulen- und Lösungsmittel-Screening „Analytical Quality by Design“ (AQbD). Dank eines multifaktoriellen Designs ist nur eine reduzierte Anzahl an Experimenten erforderlich, um einen festgelegten analytischen Raum zu erfassen. Computersimulationen des Retentionsverhaltens der zu analysierenden Substanzen innerhalb dieses Rahmens ermöglichen schnelle, statistisch fundierte Entscheidungen über geeignete, robuste Trennbedingungen und reduzieren gleichzeitig das Fehlerisiko.

■ MALDI-8030 – anspruchsvolle Technik für den Labortisch

Das MALDI-8030 ist das neueste in einer langen Reihe von MALDI-TOF-Produkten von Shimadzu. Die Leistungsdaten des Geräts wurden gegenüber dem MALDI-8020 erweitert, um Verbindungen zu erfassen, die sich am besten für die Analyse im negativen Ionenmodus eignen. Dieses lineare MALDI-TOF-Massenspektrometer für den Tischbetrieb mit doppelter Polarität bietet eine herausragende Leistung in einem kompakten Gehäuse und ist damit die ideale Wahl für die immer anspruchsvolleren Labors von heute.

■ TOC-1000e – Analyse im Kleinformat

Der TOC-1000e ist der erste Analysator der eTOC-Serie von Online-TOC-Analysatoren, der für Reinwasseranwendungen entwickelt wurde. Das TOC-1000e-System verfügt über das weltweit kleinste und leichteste Gehäuse und bietet eine hochempfindliche Detektion. Daher eignet sich das Gerät ideal für Bereiche, die hochreine Wasseranwendungen erfordern wie Präzisionsfertigung, Pharmazie und Halbleiter. Mit seinem geringen Platzbedarf von weniger als A4-Größe kann der TOC-1000e flexibel installiert werden – entweder als Tischgerät, zur Wand- oder zur Mastmontage.

Größeres Team – optimierter Messestand

Nicht nur die Produktpalette, sondern auch das Team bei Shimadzu Deutschland ist inzwischen stark gewachsen, so dass viele der Kollegen ihrer ersten analytica entgegenfieberten. Für den perfekten Auftritt der Produkthighlights und -neuerungen hat Shimadzu den Messestand optimiert. So stehen die Sicherheit der Kunden und des Messteams bei allen Überlegungen im Vordergrund – von der Produktpräsentation bis zur Ausgabe der allseits beliebten Giant Microbes.

Damit der Standbesuch und die Beratung hygienekonform verlaufen, erhalten die Besucher die begehrten Plüsch-Mikroben gegen Vorlage ihrer Einladungskarte am Messestand oder mit dem QR-Code aus dem Newsletter: www.shimadzu.de/newsletter. Die beliebte tägliche Auslosung der extragroßen Mikroben findet ausschließlich digital statt.

„Wir freuen uns, wenn wir unseren Kunden Lösungen bieten, die ihnen das Leben im Labor angenehmer und komfortabler gestalten“, sagt Michael Lahme, Sales Manager Shimadzu Deutschland. „Dazu bieten wir eine persönliche und kompetente Beratung, ob direkt vor Ort auf der analytica in München oder digital.“

Vom **21. bis 24. Juni 2022** finden Sie Shimadzu auf der analytica am **Stand 502** in der **Halle A1** der Messe München.

Wir freuen uns auf ein Wiedersehen!



Analyse von rotem Garn in historischen Wandteppichen



HPLC-PDA-ESI-MS-Methode reduziert Probenmengen bei der Textilanalyse

Dr. Anna Baroni, Dr. Valeria Comite, Prof. Vittoria Guglielmi, Dr. Mattia Casanova, Dr. Paolo Redegalli, Prof. Paola Fermo

Mit der hier vorgestellten HPLC-PDA-ESI-MS-Methode können (insbesondere rote) Naturfarbstoffe identifiziert werden. An der Universität Mailand erfolgten Farbstoffanalysen von Wandteppichen des 17. bis 19. Jahrhunderts unter Verwendung eines Shimadzu LCMS-8045 mit einem UHPLC der Nexera-Serie mit Photodiodenarray-Detektor (PDA-Detektor), Elektrosprayionisation (ESI) und Triple-Quadrupol. Die Ergebnisse belegten eine ausgezeichnete und schnelle Identifizierung verschiedener Arten von Anthrachinonen in verschiedenen Farbstofftypen mit nur kleinen Probenmengen, selbst wenn die Konzentration der Farbstoffe im Laufe der Zeit abgenommen hat.



Erhaltung von historischen Wandteppichen für die Nachwelt

Historische und antike Wandteppiche sind ein bedeutender Teil des menschlichen Kulturguts. Früher galten diese als wichtiges Zeichen für Reichtum und Einfluss. Gleichzeitig vermittelten sie Kulturgeschichte sowohl für Schriftkundige als auch für Analphabeten. So entstand eine bildhafte Kunst, die mit Gemälden, Steinstatuen und Glasmalereien vergleichbar ist.

Anders als einige dieser Kunstwerke sind Wandteppiche leicht zu transportieren. Auf diese Weise konnte eine kulturell bedeutsame Geschichte – etwa ein ruhmreicher Sieg oder ein zentrales religiöses Ereignis – überall dort, wo es genügend Platz zum Aufhängen der Wandteppiche gab, nacherzählt werden.

Wie alle bildnerischen Kunstwerke sind jedoch auch Wandteppiche mit der Zeit anfällig für Zersetzung und die meisten müssen schließlich professionell restauriert werden.

Aufgabe der Restauratoren ist es, das Objekt durch gezielte Maßnahmen zu schützen und/oder es wieder in seinem ursprünglichen Glanz erstrahlen zu lassen. In jedem Fall müssen sie historisch authentische Materialien und Techniken einsetzen.

Eine Herausforderung stellt jedoch seit langem die erforderliche Probenmenge dar. Niemand will einen großen Teil aus einem historischen Wandteppich heraus-schneiden, um ihn zu analysieren. Aus diesem Grund gibt es nicht annähernd genug diagnostische Analysen historischer Farbstoffe und Materialien. →

Die Rolle der Wissenschaft bei der Erhaltung des Kulturerbes

Die Probenmenge ist deshalb so wichtig, weil Wandteppiche häufig Zersetzungserscheinungen aufweisen. Diese beeinflussen die Farben und reduzieren die im Wandteppich enthaltene Farbstoffmenge. Hinzu kommt, dass das Vorhandensein von Chromophoren mit ähnlichen Strukturen die Identifizierung der Farbstoffe erschweren kann [1].

Die Wissenschaftler des Fachbereichs Chemie an der Universität Mailand überlegten, ob es nicht eine bessere Methode zur Analyse von Farbstoffen geben könnte. Die beste Technik im Hinblick auf Selektivität und Effizienz war die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (HPLC-MS), die auch die Auflösung komplexer Farbstoffgemische ermöglicht [2]. Zudem war bekannt, dass die Entwicklung von Tandem-Massenspektrometern mit der Möglichkeit, das Fragmentierungsmuster eines bestimmten Moleküls zu untersuchen, die Erkennung verschiedener Verbindungen, insbesondere von Isomeren, verbesserte [3].

In Zusammenarbeit mit anderen Experten für die Restaurierung von Textilobjekten testeten die Wissenschaftler anhand dieser Methoden, ob mit kleineren Stichproben eine korrekte Identifizierung der Farbstoffe von Wandteppichen aus dem 17. bis 19. Jahrhundert möglich war. Den Schwerpunkt legten sie dabei auf rotes Garn.



Abbildung 1



Abbildung 2

Identifizierung von Naturfarbstoffen in historischen Wandteppichen mittels LC-MS/MS

Die Analysen wurden unter Verwendung eines Shimadzu LCMS-8045 durchgeführt. Das Gerät war mit einem UHPLC der Nexera-Serie mit Photodiodenarray-Detektor (PDA-Detektor), Elektrosprayionisation (ESI) und Triple-Quadrupol ausgestattet und konnte sowohl im Scan- als auch im Produkt-Ionen-Scan-Modus betrieben werden. Außerdem kam eine Biphenyl-Säule zum Einsatz (2,1 x 100 mm, 2,7 µm) und als mobile Phase wurde ein Gradient aus Wasser (Elutionsmittel A) und mit Ameisensäure versetztes Methanol (Elutionsmittel B) gewählt. Der verwendete Gradient ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Zeit (min)	A (% Konz.)	B (% Konz.)
0	95,0	5,0
1,00	90,0	10,0
3,00	45,0	55,0
10,5	0,0	100,0
12,00	0,0	100,0
12,01	95,0	5,0
0	95,0	5,0

Tabelle 1: verwendeter Gradient

Die Geräte von Shimadzu wurden aus zwei bestimmten Gründen gewählt. Zum einen werden die Geräte in der Wissenschaft aufgrund ihrer fortschrittlichen Technologie und allgemeinen Sensibilität sehr geschätzt. Zum anderen bot Shimadzu Italia S.r.l. kompetente Unterstützung an, sodass die Wissenschaftler das Potenzial der Geräte bestmöglich ausschöpfen konnten.

Die roten Farbstoffe wurden aus den Textilfasern extrahiert und nach einer zuvor festgelegten Methode [5] mit einem Säure-Methanol-Gemisch aufbereitet. Die Proben wurden mit 3 ml CH₃OH und 100 µl HCl behandelt. Die Lösung wurde eine Stunde lang in einem Wasserbad bei 70 °C belassen. Anschließend wurde die Lösung im Stickstoffstrom schonend getrocknet. Jegliche Rückstände wurden schließlich vor der Injektion in 120 µl CH₃OH gelöst [5, 6].

Die Farbtöne der roten Garne von Wandteppichen aus verschiedenen historischen Epochen reichen von Rosa bis

Violett (Abb. 1). Proben wurden entnommen und analysiert, um die Art der eingesetzten Farbstoffe und deren chemische Beschaffenheit zu bestimmen.

Zunächst standen Fasern aus einem Wandteppich aus dem 17. Jahrhundert im Fokus. Dabei zeigte sich, dass in allen untersuchten Proben Krapp als Hauptfarbstoff verwendet wurde. Insbesondere wurde das Vorkommen der Anthrachinonverbindungen Alizarin 239 m/z [M-H]⁻ und Purpurin 255 m/z [M-H]⁻ zusammen mit anderen Verbindungen untersucht. Alle nachgewiesenen Anthrachinone wurden sowohl mit der zuvor angelegten Datenbank als auch mit Daten aus der Literatur [7, 8, 9] abgeglichen.

Die Analysen von Garnen aus Wandteppichen aus dem 19. Jahrhundert (Abb. 2) ergaben, dass in allen Proben eine Mischung aus Krapp und Karmin eingesetzt wurde. Letzteres wurde durch das Vorhandensein von Karminsäure 491 m/z [M-H]⁻, Kermessäure 329 m/z [M-H]⁻ und Flavokermessäure 313 m/z [M-H]⁻ nachgewiesen (Tabelle 3). Alle nachgewiesenen Verbindungen wurden sowohl mit der zuvor angelegten Datenbank als auch mit Daten aus der Literatur [4, 10, 11] abgeglichen.

Die Forscher kamen zu dem Schluss, dass sich die HPLC-PDA-ESI-MS-Technik hervorragend für die Identifizierung verschiedener Arten von Anthrachinonen in diversen Farbstoffen eignet, selbst bei historischen Artefakten, deren Farbstoffkonzentration im Laufe der Zeit abgenommen hat oder bei denen Zersetzungsprozesse stattgefunden haben. Darüber hinaus ergab die Betrachtung von Proben aus dem 19. Jahrhundert, dass die Verwendung einer Farbstoffmischung nachgewiesen werden kann. Insbesondere die Möglichkeit, die Fragment-Ionen-Spektren zu erfassen, war für die Bestätigung der Zuordnungen entscheidend.

Mehr Ergebnisse mit weniger Proben

Die Forscher der Universität Mailand stellten jedoch fest, dass dank neuer Methoden und Technologien heute eine schnellere Datenerfassung möglich ist. Sie kamen außerdem zu dem Schluss, dass die verschiedenen Arten von Anthrachinonen in diversen Farbstofftypen anhand von nur sehr kleinen Probenmengen identifiziert werden können, selbst bei Artefakten, deren Farbstoffkonzentration im Laufe der Zeit abgenommen hat.

Diese Erkenntnis ist für die Erhaltung und Restaurierung aller historisch wertvollen Textilien von großer Bedeutung.

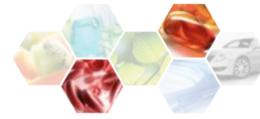


Hinweis

Weitere Informationen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.



Die HPLC-PDA-ESI-MS-Methode liefert nicht nur die Informationen, die für eine fachgerechte Restaurierung eines Objekts notwendig sind, sondern auch einen minimal-invasiven Ansatz, der die Unversehrtheit des untersuchten Objekts gewährleistet.



Der forensische Kampf gegen Arzneimittel-fälschungen

Bessere Bestimmung illegaler PDE-5-Inhibitoren mithilfe von UHPLC-MS/MS

Phosphodiesterase(PDE)-5-Inhibitoren wie Viagra® sind für die Behandlung von erektiler Dysfunktion (ED) zugelassen und werden häufig eingesetzt. Allerdings sind auch einige nicht zugelassene, synthetische PDE-5-Inhibitoren leicht erhältlich, insbesondere auf Online-Marktplätzen. Viele dieser Substanzen sind gefährlich und haben in der Vergangenheit bereits gesundheitliche Schäden verursacht oder sogar zu Todesfällen geführt. Die erfolgreiche strafrechtliche Verfolgung der Anbieter dieser Produkte ist maßgeblich von der forensischen Toxikologie abhängig und Wissenschaftler in Polen haben nun eine Methode entwickelt, um den Nachweis illegaler PDE-5-Substanzen mithilfe von UHPLC-MS/MS-Ausrüstung von Shimadzu zu vereinfachen.

*Kaja Tusiewicz, BSc
Olga Wachetko, MSc
Agnieszka Chłopaś-Konowatek, PhD
Paweł Szpot, PhD
Marcin Zawadzki, PhD
Institute of Toxicology Research*

Illegale Nachahmer als Trittbrettfahrer

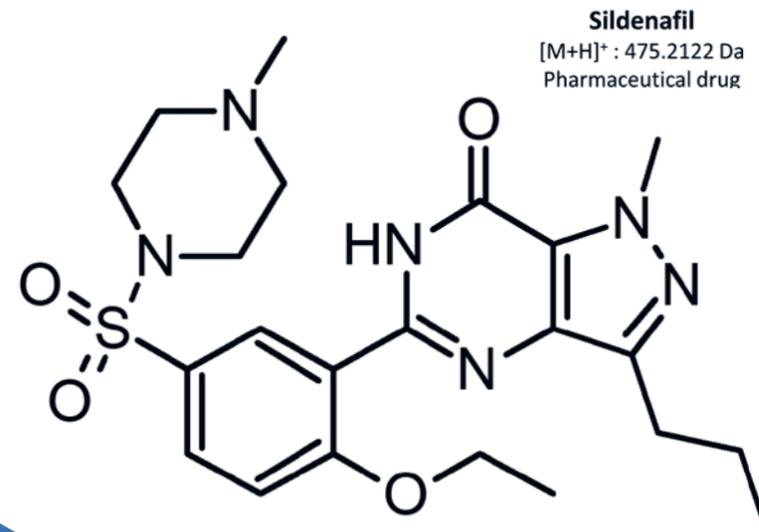
Medikamente zur Behandlung von erektiler Dysfunktion (ED) erfreuen sich großer Beliebtheit und sind extrem lukrativ. Dadurch kommt es zu einer zunehmenden Anzahl an Fälschungen und anderen nicht zugelassenen Medikamenten, die dieselben Ergebnisse versprechen wie geprüfte und zugelassene Medikamente, zum Beispiel Viagra®.

Viele dieser sogenannten Medikamente sind nicht nur illegal, sondern können für Menschen gefährlich – und sogar tödlich – sein.

Das Problem der erektilen Dysfunktion

ED beschreibt das dauerhafte Unvermögen, eine Erektion zu erreichen und/oder aufrechtzuerhalten, wodurch der Geschlechtsverkehr eingeschränkt wird [1]. Schätzungen zufolge sind weltweit über 150 Millionen Männer von dieser Krankheit betroffen [2]. Die Erstlinientherapie bei ED sieht oral einzunehmende Medikamente vor, die selektive und reversible Phosphodiesterase (PDE)-5-Inhibitoren enthalten. Die am häufigsten eingesetzten Arzneimittel sind Sildenafil und das Analogon Vardenafil.

→



Sildenafil war der erste orale PDE-5-Inhibitor, der für die Behandlung von ED zugelassen wurde. Im Jahr 1996 erhielt Pfizer Inc. von der US-amerikanischen Arzneimittelbehörde FDA die Zulassung dafür, Sildenafil unter der Handelsbezeichnung Viagra® herzustellen [16]. Das Produkt kam 1998 auf den Markt und erfreute sich sehr schnell großer Beliebtheit und wurde in den ersten sechs Monaten nach der Markteinführung sechs Millionen Mal verschrieben [18]. Sildenafil ist mittlerweile ein in weltweit über 120 Ländern zugelassenes Arzneimittel [2].

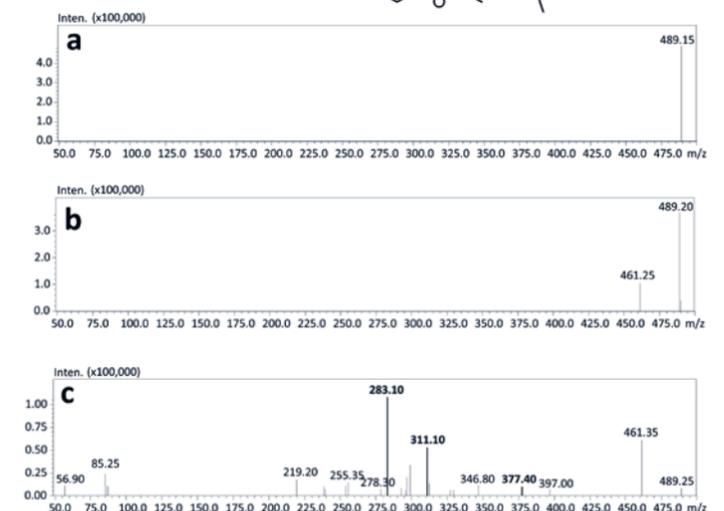
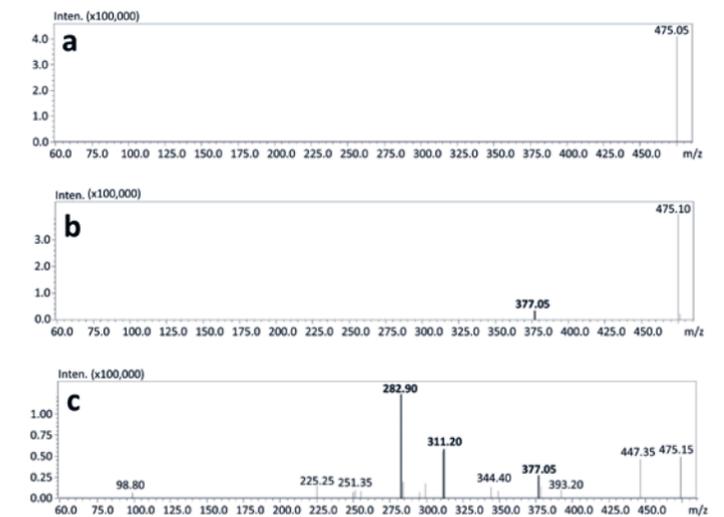
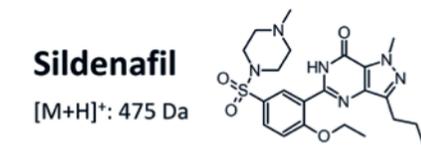
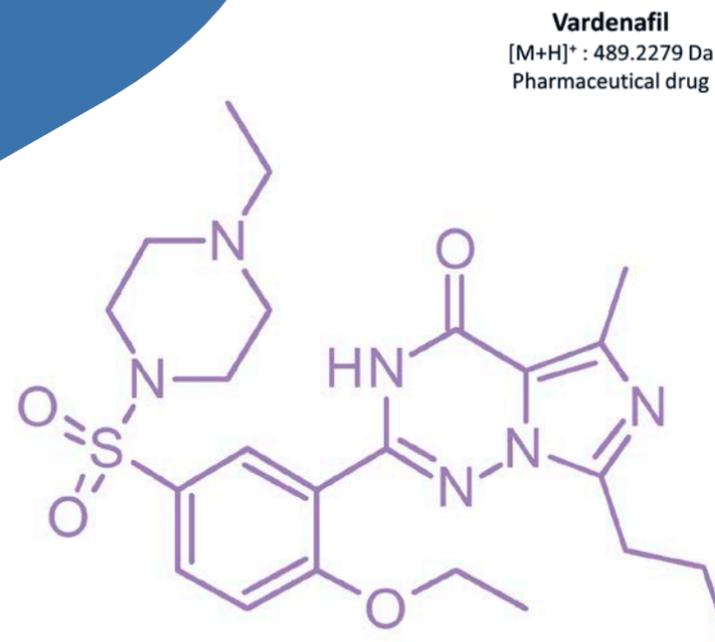
2003 kam Vardenafil als alternative ED-Behandlung auf den Markt [6]. Sowohl Sildenafil als auch Vardenafil weisen einen vergleichbaren Wirkmechanismus, eine ähnliche Wirksamkeit und vergleichbare Behandlungsindikationen auf. Außerdem wurden weitere Medikamente zur Behandlung von erektiler Dysfunktion eingeführt, die andere Phosphodiesterase-5-Inhibitoren enthalten, unter anderem Tadalafil und Avanafil [19].

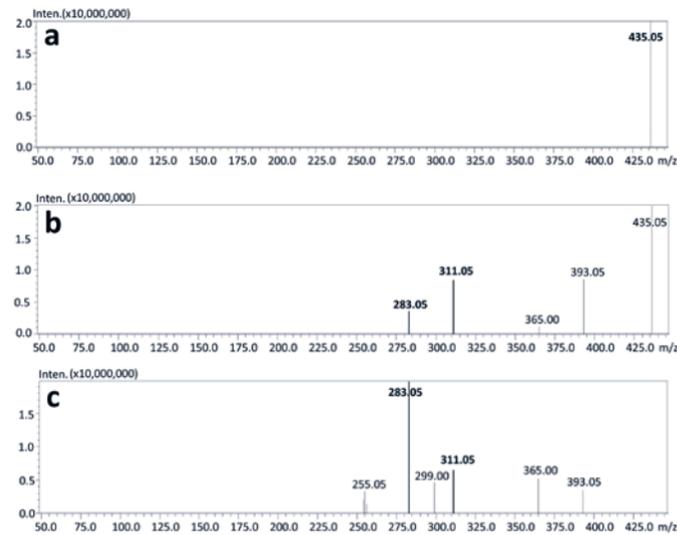
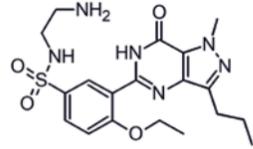
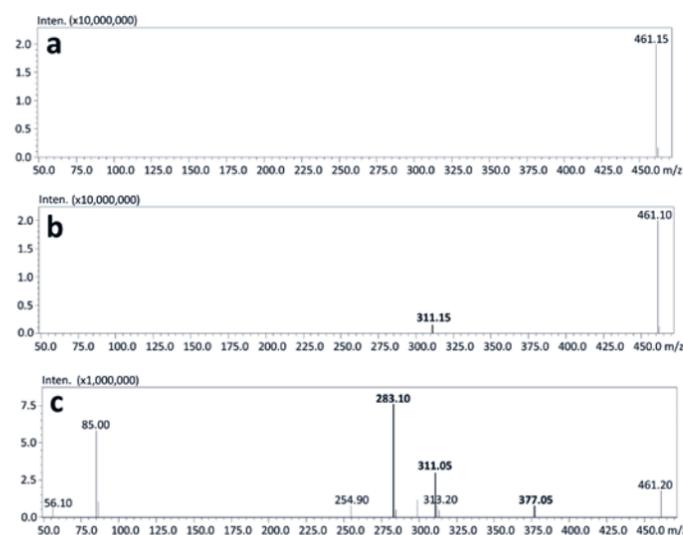
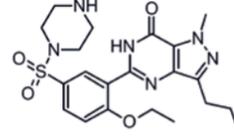
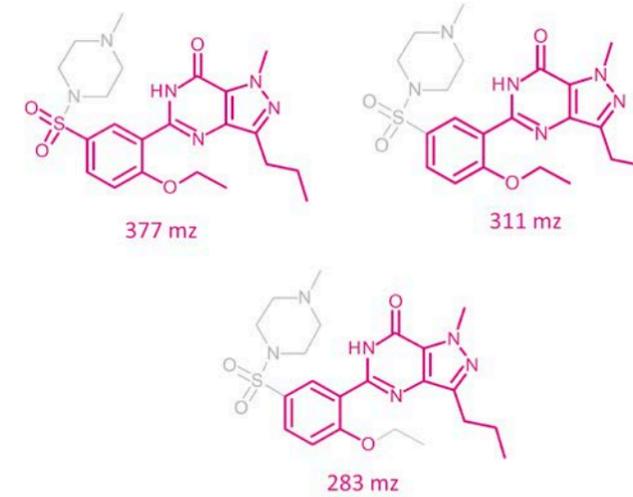
Nicht zugelassene ED-Medikamente – ein gefährlicher Markt

Bereits vor dem Patentablauf von Viagra® im Jahr 2013 [19] erschienen Konkurrenzprodukte auf dem Markt, die weder für die medizinische Anwendung zugelassen noch auf ihre Verbrauchersicherheit hin untersucht worden waren – darunter auch synthetische Analoga von Sildenafil. Im Zeitraum von 2002 bis 2014 wurden 39 illegale Wirkstoffe entdeckt [16], am häufigsten: Homosildenafil; Hydroxyhomosildenafil; Hongdenafil; Hydroxyhongdenafil; Aminotadalafil; Piperidenafil und Methiosildenafil [20]. Ein weiteres Sildenafil-Analogon, Isosildenafil, wurde bisher wenig untersucht und ist nicht für die medizinische Anwendung zugelassen [19]. Tatsache ist, dass gefälschte und andere illegale Substanzen, die als seriöse, zugelassene Medikamente angepriesen werden, ein erhebliches Gesundheitsrisiko darstellen. Glibenclamid, Talkumpuder, Amphetamine und Farbstoffe sind nur ein Teil der Unreinheiten, die in illegalen ED-Medikamenten gefunden wurden.

Besonders gefährlich ist dies, wenn die Einnahme zusammen mit anderen gefäßerweiternden Mitteln wie Alkylnitriten, auch bekannt als „Poppers“, erfolgt. Im schlimmsten Fall kann dies sogar zum Tod führen.

→



UK-331, 849[M+H]⁺: 435 Da**N-desmethyl sildenafil**[M+H]⁺: 461 Da**Characteristic fragments****Fazit**

Durch die Adaption einer zuvor entwickelten Methode für biologische Analysen konnten die Wissenschaftler das Vorhandensein gefährlicher Substanzen – PDE-5-Analoga und deren Metaboliten – in nicht zugelassenen Medikamenten zur Behandlung von ED identifizieren und quantifizieren.

Die von ihnen entwickelte Methode bietet einen soliden reproduzierbaren Ansatz, der für Toxikologen und klinische oder analytische Chemiker von Interesse ist, die versuchen, neue, auf dem illegalen Arzneimittelmarkt auftauchende Substanzen aufzuspüren und nachzuweisen. Anhand dieser Methode wird die hohe Empfindlichkeit und Selektivität des Shimadzu Nexera X2 sowie die Tatsache sichtbar, dass Q1/Q3 dank seiner Hochgeschwindigkeits-MS/MS-Detektion in einem Scanning-Modus verwendet werden kann. Dies ist für diese Art von Detektor einzigartig. Darüber hinaus minimiert die Methode den Einsatz von biologischem Probenmaterial, so dass bei der Probenvorbereitung wesentlich geringere Mengen an organischen Lösungsmitteln benötigt werden.

Einsatz von UHPLC-MS/MS bei der forensischen Ermittlung von gefälschten Arzneimitteln

Im Rahmen eines Gerichtsverfahrens, bei dem es um eine Vergiftung mit Todesfolge ging, bat die zuständige Strafverfolgungsbehörde das Institute of Toxicology Research in Borowa, Polen, um Unterstützung bei der toxikologischen Analyse eines mutmaßlich gefälschten Präparats. Die Wissenschaftler des Instituts kamen der Bitte nach und entwickelten dabei eine nützliche neue Methode, die der Ermittlung illegaler ED-Medikamente dient.

Dazu hatte das Institut zuvor eine Screening-Methode für die zeitgleiche Bestimmung vieler Wirkstoffgruppen entwickelt, darunter auch PDE-5-Inhibitoren und ihre Metaboliten. Diese Methode wurde durch Verwendung von dotierten Blutproben und einer Quantifizierungsmethode unter Verwendung eines internen Standards entwickelt und umfassend validiert.

Bei dieser Methode basiert das Probenvorbereitungsverfahren auf einer schnellen und einfachen Flüssig-Flüssig-Extraktion (pH 9 mit Ethylacetat). Die Ermittlung

unbekannter Substanzen gelang durch den Einsatz eines Shimadzu Nexera X2 Ultra Hochleistungsflüssigkeitschromatographen (Ultra-High-Performance Liquid Chromatograph, UHPLC) in Kombination mit einem Shimadzu LCMS-8050 (QqQ) Tandem-Massenspektrometer.

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit dieser Geräte konnte das Probenvolumen auf nur 200 µl reduziert werden. Für die Screening-Analyse der vom Gericht zur Verfügung gestellten Blutprobe wurde der Q3-Scan-Modus verwendet, während die Bestimmung der chemischen Verbindungen mittels Produktionen-Scan-Experimenten erfolgte. Vorläufer-Ionen wurden bei drei Kollisionsenergien fragmentiert (10, 20 und 35 V).

Die Ergebnisse dieser toxikologischen Analyse mit detaillierten chromatographischen und massenspektrometrischen Bedingungen sowie charakteristischen Fragmenten sind in den Abbildungen dargestellt. Fünf Analoga, die zur Gruppe der Phosphodiesterase-Inhibitoren gehören, darunter zwei Metaboliten, wurden mithilfe der oben genannten Methode identifiziert. Bei den nachgewiesenen Substanzen handelte es sich um Sildenafil und seine

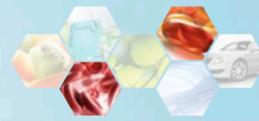
Metaboliten (N-Desmethylsildenafil und UK-331, 849) sowie um zwei synthetische Analoga von PDE-5-Inhibitoren (Isosildenafil und Homosildenafil), deren Vorhandensein im Blut darauf hindeuten kann, dass das Medikament von illegalen Akteuren hergestellt und/oder erworben wurde.

Die Gefahr, die mit Sildenafil-Analoga einhergeht, begründet sich im Mangel an Daten bezüglich Toxizität und Sicherheit.

Durch diese mangelnde Vorhersehbarkeit und die Tatsache, dass Sildenafil, andere Phosphodiesterase-5-Inhibitoren und ihre Analoga in einer Reihe von weithin erhältlichen Produkten enthalten sein können, entsteht ein großer Bedarf an schnellen, einfachen und zuverlässigen Methoden zur Substanzermittlung.

**Hinweis**

Weitere Informationen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.



HAU(P)TSACHE SONNENSCHUTZ

Dr. Benjamin Thomas,
Shimadzu Europa GmbH

Analyse von Sonnencreme mit dem Shimadzu UV-2600i, Integrationskugel und LabSolutions UV-Vis

Es ist so weit: Der Sommer ist hier, die Sonne steht hoch am wolkenlosen Himmel und es lockt der Strandurlaub. Doch zunächst heißt es: Schnell zur Drogerie und Sonnencreme einpacken! Wichtigstes Kaufkriterium: der Lichtschutzfaktor, der in großen Ziffern auf jeder Packung aufgedruckt ist. Da Sonnencreme hauptsächlich vor intensiver Strahlung im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich schützt, ist die UV-Vis Spektroskopie perfekt, um diese Schutzwirkung zu quantifizieren. Mit der LabSolutions UV-Vis Automated-Control-Funktion kann die Auswertung per Makro automatisiert werden.

Sonnenschutzprodukte schützen unsere Haut vor Schäden durch ultraviolette und intensive sichtbare Lichtstrahlung, vom unangenehmen Sonnenbrand bis zum gefährlichen Hautkrebs. An Auswahl mangelt es nicht in den Regalen: Allerlei Sonnencremes, Sonnenmilch, Sonnensprays und weitere Produktbezeichnungen prangen auf sommerlich gestalteten Packungen.

Der erste Blickfang und oft auch wichtigstes Entscheidungskriterium ist in der Regel der Lichtschutzfaktor – oft 30 oder 50. Dieser ist ein Multiplikator für den Eigenschutz der Haut bei korrekter Anwendung des Sonnenschutzes.



Abbildung 1: Reichlich Auswahl im Sonnencreme-Regal. Die Qual der Wahl beim Sonnenschutz.

Typ	Hautfarbe	Bräunung	Sonnenbrand	Hautkrebs	Eigenschutz [Min]
I	Sehr hell	Nur Sommersprossen	Häufig	Hohes Risiko	3 - 10
II	Hell	Minimal, langsam	Häufig	Hohes Risiko	10 - 20
III	Mittel	Langsam	Manchmal	Risiko vorhanden	20 - 30
IV	Bräunlich	Schnell	Selten	Niedriges Risiko	> 45
V	Dunkel	Schnell	Kaum	Niedriges Risiko	> 60
VI	Dunkel bis Schwarz	Nicht relevant	Niemals	Niedriges Risiko	> 90

Tabelle 1: Hauttypen und Eigenschutzzeit.

Allen Produkten gemein ist, dass es sich um hautverträgliche Emulsionen handelt, die zumindest ein Lichtschutzmittel enthalten. Dieses diffundiert nach dem Auftragen in die Hornschicht der Haut und schützt sie vor Schäden durch Sonnenlicht – entweder bis zum Abbau durch absorbierte Strahlung oder bis zum Abwaschen. Grob unterscheidet man Öl-in-Wasser-Emulsionen („Sonnenmilch“) und Wasser-in-Öl-Emulsionen („Sonnenlotion“).

Messtechnik in vitro

Der Lichtschutzfaktor und andere Parameter werden an freiwilligen Probanden in vivo oder an lebenden Zellen außerhalb des Körpers in vitro getestet. [1] Insbesondere zwei Gründe sprechen für eine apparative Ermittlung in vitro: Bei In-vivo-Studien sind den Testparametern Grenzen gesetzt, um Verletzungen durch zu lange oder intensive Bestrahlung zu

vermeiden. Zur Vergleichbarkeit verschiedener Proben ist außerdem eine definierte Probenpräparation entscheidend.

Die Vorschriften zur Ermittlung des Lichtschutzfaktors in vitro wurden durch die Interessengemeinschaft Cosmetics Europe (ehemals COLIPA) in den 1990er-Jahren festgelegt und zuletzt 2011 als öffentlich zugängliche Richtlinie zur Verfügung gestellt,

da lange Zeit kein normiertes Verfahren verfügbar war. [2] Darauf basierend wurde die Norm ISO 24443 erarbeitet und in der aktuellen Fassung 2021 veröffentlicht. [3]

Nach COLIPA-Vorschrift wird das Produkt auf angeraute Platten aus Polymethylmethacrylat aufgetragen und in die Oberfläche mit definierter Rauheit einmassiert, was das Einmassieren in die Haut simuliert. →



Abbildung 2: PMMA-Platte nach COLIPA vor dem Verreiben der Sonnencreme (links) und bereit für die Messung an der Integrationskugel montiert (rechts).

Die so präparierten Proben werden mithilfe einer Integrationskugel gemessen, um auch das gestreute Licht zu erfassen. Dabei handelt es sich um eine Hohlkugel, deren Innenseite mit einem hochreflektierenden Material beschichtet ist. Sämtliches durch die Probe transmittierte und gestreute Licht wird so lange an den Innenwänden der Integrationskugel reflektiert, bis es den Detektor trifft. Anschließend wird der Lichtschutzfaktor (Englisch: sun protection factor, SPF), idealerweise automatisiert durch die Gerätesoftware, berechnet.

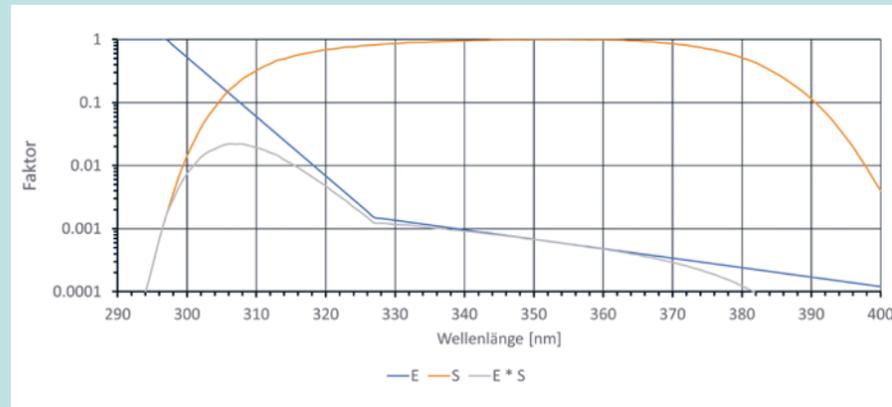


Abbildung 3: Graphische Darstellung der Faktoren E und S und deren Produkt aus Gleichung 1 nach der Definition von Webb et al. [4]

Der Wellenlängenbereich von 315 bis 380 (UV-A) ist besonders relevant für die Bildung von Hautrötungen (Abb. 3). Ab 380 nm wird das Produkt aus Erythem-Wirksamkeit $E(\lambda)$ (Erythem = Hautrötung) und Standard-Sonnenlicht $S(\lambda)$ verschwindend gering. Daraus ergibt sich allgemein die Einteilung in einen UVA- (315–380 nm) und einen UVB- (280–315 nm) Bereich. Viele Produkte sind explizit für UVA- und UVB-Schutz getestet und zertifiziert.

In der Fachliteratur werden neben dem SPF aus der ursprünglichen COLIPA-Richtlinie weitere Parameter definiert, die sich von dieser Formel ableiten: Das Erythem-Wirksamkeit kann durch eine Kurve ersetzt werden, welche die individuelle Empfindlichkeit eines Patienten bzw. Hauttyps beschreibt, etwa um Produkte auf ihre Wirksamkeit für Menschen mit Sonnenallergie zu testen. In diesem Fall spricht man von Photosensibilisierungs-Schutzfaktor (Englisch: photo-

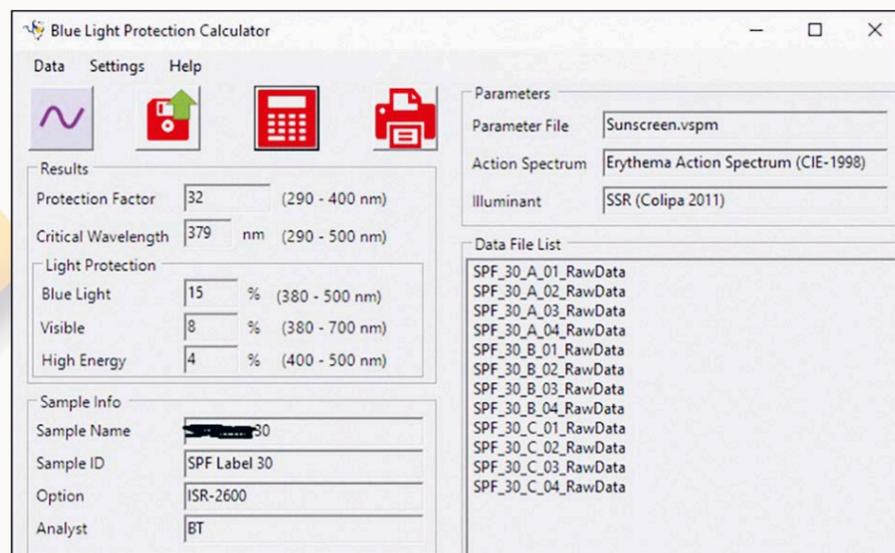
sensitivity protection factor, PPF) [5]. S kann außerdem durch ein Lichtspektrum ersetzt werden, das relevanter für den Zielmarkt ist, z. B. Sommersonne in Australien, Sonnenbank.

Automatisierte Auswertung dank Makro

Für diese Berechnungen wurde basierend auf der aktuellen Steuerungssoftware LabSolutions UV-Vis ein Makro entwickelt, das den kompletten Workflow von der Messung bis zum Bericht automatisiert (Abb. 4).

In diesem Makro können beliebige Kurven für die Faktoren E und S geladen werden. Die Standardkurven und die CIE-Normlichtarten [6] (Abb. 3) sind bereits hinterlegt.

Abbildung 4: Oberfläche des LabSolutions UV-Vis Sonnenschutz-Makros. Links sind die berechneten Parameter und die Probenbeschreibung zu sehen, rechts die Dateinamen der verwendeten Kurven.



Die Bezeichnungen bzw. Dateinamen der verwendeten Kurven werden zur lückenlosen Nachvollziehbarkeit der Auswertung im Bericht festgehalten. Der Nutzer wird durch die Messung der Proben geführt und die gemittelten Absorptionswerte werden automatisch nach jeder Messung ermittelt.

Zur Analyse wurden drei Platten mit einer Lichtschutzfaktor-30-Sonnencreme präpariert und an je vier verschiedenen Positionen gemessen, um Unregelmäßigkeiten bei der Präparation auszugleichen. Verwendet wurde ein Shimadzu UV-2600i mit ISR-2600 Integrationskugel.

Abgesehen vom Lichtschutzfaktor SPF bzw. PPF berechnet dieses Makro auch die kritische Wellenlänge und die Schutzwirkung in drei Wellenlängenbereichen, die bei der Formulierungsentwicklung ebenfalls relevant sind.

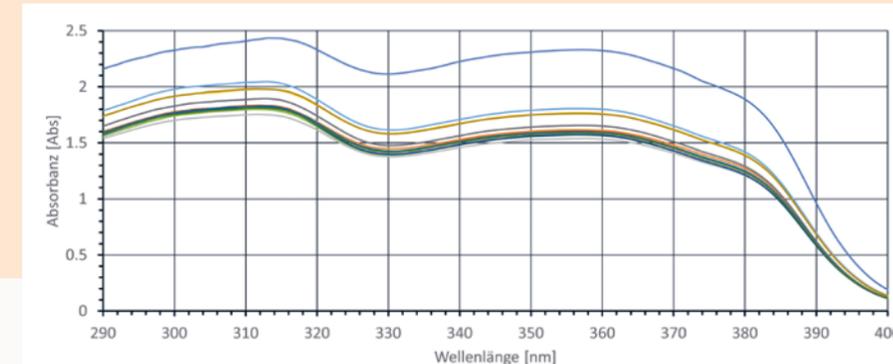


Abbildung 5: Absorptionsspektren verschiedener Proben einer Sonnencreme mit Lichtschutzfaktor 30.

Neben SPF bzw. PPF – der für den Wellenlängenbereich von 290 bis 400 nm definiert ist – und der kritischen Wellenlänge sind noch die Schutzfaktoren in drei Wellenlängenbereichen besonders relevant:

- Blaues Licht mit 380 bis 500 nm
- Sichtbares Licht mit 380 bis 700 nm
- Hochenergetisches Licht (Englisch: high-energy visible, HEV) mit 400 bis 500 nm

Schutz vor blauem Licht ist insbesondere für Menschen mit photoallergischer Dermatitis („Sonnenallergie“) relevant, da in diesem Wellenlängenbereich photochemische Reaktionen ausgelöst werden können, die entsprechende Symptome hervorrufen. Insbesondere HEV-Licht als Teilbereich des blauen Lichts kann die Hautalterung beschleunigen und zu einer unregelmäßigen Pigmentierung der Haut führen. [7]

Weitere Anwendungen

Das Hauptaugenmerk liegt bei allen Parametern auf dem Schutz vor Strahlung im oder nah am ultravioletten Wellenlängenbereich, die Hautrötungen, Sonnenbrand und – schlimmstenfalls – Hautkrebs auslösen kann. Doch lässt sich die Messung auch auf Infrarotstrahlung mit Wellenlängen bis 2.500 nm anwenden. Infrarotstrahlung – auch als Wärmestrahlung bekannt – wird allgemein positiv empfunden und in der Medizintechnik und im Haushalt als wohltuende Wärmequelle genutzt. Doch exzessive Exposition zu intensiver Infrarotstrahlung kann unter anderem die Hautalterung beschleunigen, weshalb Sonnenschutzprodukte auch einen gewissen Schutz im nahen Infrarot bieten sollten. [8]

Das Makro wurde daher so gestaltet, dass die ausgewerteten Wellenlän-

genbereiche je nach Anwendungsfall flexibel angepasst werden können. Mit einem Shimadzu UV-3600i Plus und der Integrationskugel ISR-603 sind Messungen von 220 bis 2.500 nm möglich. Ergänzend kann der UV-Schutzfaktor von Textilien mit der LabSolutions UV-Vis UPF-Software berechnet werden. Somit ist es möglich, den gesamten Themenkomplex „Sonenschutz“ abzubilden – weit über den Lichtschutzfaktor auf den Sonnencremepackungen hinaus.

Hinweis

Weitere Informationen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.





Engagement fürs Recycling gefährlicher Abfälle



Premifab benötigt Geräte höchster Qualität, um seine Ziele zu erreichen

Silvija Petković, Premifab

Das kroatische Unternehmen Premifab verfolgt das ehrgeizige Ziel, High-Tech-Lösungen für die Aufbereitung organischer Lösungsmittel und die stoffliche Verwertung anderer gefährlicher Abfälle zu entwickeln. Im Rahmen eines von der EU finanzierten Forschungs- und Entwicklungsprojekts in Zusammenarbeit mit der Universität Zagreb erwarb Premifab kürzlich hochmoderne Shimadzu-Geräte für die Gaschromatographie (GC) und UV-Vis-Spektrophotometrie.

Silvija Petković, Laborleiterin bei Premifab, erklärt die Entscheidung für Shimadzu.

Europäische Umweltleistung

Die Europäische Union (EU) hat bei den weltweiten Anstrengungen zum Schutz der Umwelt eine Vorreiterrolle inne. Zu den vielen Regeln und Maßnahmen der EU zur Förderung der Nachhaltigkeit in Konsum und Produktion gehört auch das Umweltmanagementsystem EMAS (Eco-Management and Audit Scheme).

Wer ist Premifab?

Das Unternehmen Premifab mit Sitz in Zagreb ist die dritte Organisation in Kroatien mit einer EMAS-Zertifizierung. Das junge, wachsende Unternehmen setzt sich insbesondere für den Umweltschutz stark ein. Das ist auch nötig, denn das Unternehmen beschäftigt sich mit einem äußerst anspruchsvollen Thema: dem Recycling gefährlicher Abfälle.

Premifab befasst sich insbesondere mit der Aufbereitung organischer Lösungsmittel und der stofflichen Verwertung anderer gefährlicher Abfälle. Damit ist es das erste Unternehmen in Kroatien, das sich vorrangig auf diesen Bereich konzentriert. Ziel ist es, so viel Material wie möglich zurückzugewinnen, zu recyceln und als brauchbares Produkt wieder auf den Markt zu bringen. Dadurch wird die Menge an unbrauchbarem Abfall reduziert und die Grenzen der Kreislaufwirtschaft werden ausgeweitet. Derzeit werden jährlich mehr als 1.300 Tonnen industrielle Lösungsmittel wiederverwertet.

Wie alle EMAS-registrierten Organisationen muss Premifab eine Reihe anspruchsvoller Anforderungen erfüllen, darunter die Einhaltung strenger Kriterien in Bezug auf Rechtskonformität und Transparenz. Darüber hinaus verlangt das EMAS ein besonders hohes Niveau der Messung und Verbesserung der Umweltleistung. Dies macht die Wahl der Mess- und Analyseinstrumente wichtiger denn je.

Die Rolle von Shimadzu – innovative und zuverlässige Lösungen

Premifab erwarb eine Reihe von Shimadzu-Präzisionsgeräten, darunter der Nexis GC-2030 mit FID-Detektor, der Nexis GC-2030 mit dem multifunktionalen Autosampler AOC-6000 Plus und das Spektrophotometer UV-1900i.



Abbildung 1:
Premifab-Labor mit Shimadzu-Geräten



Abbildung 2:
Shimadzu Spektrophotometer UV-1900i



Abbildung 3:
Analyse auf einem Gaschromatographen
Nexis GC-2030

Shimadzu-Geräte in der Praxis

Kundenzufriedenheit hat höchste Priorität für Shimadzu. Daher haben wir Silvija Petković von Premifab gebeten, uns über die Erfahrungen des Unternehmens mit Shimadzu-Geräten zu berichten.

Wie sind Sie auf Shimadzu-Geräte aufmerksam geworden?

Jeder in unserem Unternehmen – eigentlich jeder, den ich im Bereich der Chemietechnik kenne – ist seit dem Studium mit Shimadzu vertraut.

Was ist das Hauptforschungsgebiet von Premifab?

Als betriebsinternes akkreditiertes Labor für organische Lösungsmittel in der chemischen Industrie müssen wir die Qualität aller Materialien in unseren Prozessen gewährleisten, ob Rohstoffe, Regenerate oder Enderzeugnisse.

Alle diese Materialien basieren auf organischen Lösungsmitteln und haben verschiedene Anwendungsbereiche. Aus diesem Grund entschieden wir uns für den Kauf von Shimadzu-Geräten.

Könnten Sie Ihre Gründe für die Wahl von Shimadzu genauer erläutern?

Abgesehen von der Zuverlässigkeit und Benutzerfreundlichkeit der Geräte war für uns ausschlaggebend, dass das Shimadzu-Team in Kroatien bereit war, uns zu unterstützen und uns bei der Auswahl der für unsere Bedürfnisse geeigneten Geräte fachkundig zu beraten. Außerdem war es hilfreich, dass viele unserer Kollegen bereits Erfahrung im Umgang mit Shimadzu-Geräten hatten.

Haben die von Ihnen gewählten Geräte Ihre Erwartungen erfüllt?

Zweifellos! Aus technischer Sicht bietet die Gerätesoftware alles, was wir brauchen, und die Hardware ist einfach zu bedienen. Außerdem sind die Geräte auch optisch sehr ansprechend. Sie wirken sehr hochwertig.

Wie setzen Sie derzeit die Gaschromatographie (GC) bei Ihrer Arbeit ein und was erhoffen Sie sich für die Zukunft?

Gegenwärtig arbeiten wir an einem gemeinsamen Projekt mit der geotechnischen Fakultät der Universität Zagreb. Ziel des Projekts ist es, weitere Anwendungsmöglichkeiten für nicht verwertbare Destillationsrückstände, also Schlamm, zu finden. Außerdem sind wir auf der Suche nach neuen Wegen, mit Lösungsmittelresten in festen und

halbfesten Proben aus verschiedenen Branchen zu arbeiten. Der Nexis GC-2030 mit dem multifunktionalen Autosampler AOC-6000 Plus ermöglicht uns die Identifizierung und Messung flüchtiger organischer Verbindungen sowohl in der Flüssig- als auch in der Headspace-Phase.

Wie setzen Sie derzeit die UV-Vis-Spektrophotometrie (UV-Vis) bei Ihrer Arbeit ein und was erhoffen Sie sich für die Zukunft?

Die UV-Vis-Analyse hilft uns bei der Bestimmung der Farbgebung unserer Endprodukte. Derartige Informationen sind entscheidend dafür unsere Forschungs- und Entwicklungsarbeit voranzutreiben und die potenziell nützlichen Eigenschaften von Schlamm zu erforschen. Dank der Möglichkeit, die Farbe unserer Endprodukte anhand verschiedener Farbskalen zu bestimmen, können wir außerdem flexibler auf künftige Anforderungen reagieren.

Welche Gerätefunktionen sind für Ihr Labor besonders nützlich?

Ich würde sagen, das ist die Headspace-Injektion der Gaschromatographie. Und der Roboterarm AOC-6000 Plus des GC-FID ist sozusagen das i-Tüpfelchen.



Abbildung 4:
Benutzerfreundliche Oberfläche
des UV-1900i



Abbildung 5:
Multifunktionaler Autosampler steigert
die GCMS-Analyseproduktivität



Abbildung 6:
Mirna Markusi Tomljanović, Leiterin der Spectro-Gruppe bei
Shimadzu Kroatien (rechts), und Silvija Petković, Leiterin des Labors
und der Qualitätskontrolle von Premifab (links)

**Fazit**

Umweltschutz bedeutet eine globale Verantwortung. Kleinbetriebe, Großunternehmen, Regierungen, NGOs, die Zivilgesellschaft und jeder einzelne Verbraucher müssen zusammen an der Lösung unserer Probleme arbeiten, wenn wir eine lebenswerte gemeinsame Zukunft schaffen wollen.

Premifab setzt sich stark für die Aufbereitung organischer Lösungsmittel und das Recycling gefährlicher Abfälle ein. Das Unternehmen verbindet wissenschaftliche Erkenntnisse mit marktwirtschaftlichen Aspekten und sucht so nach innovativen Wegen, um negative Umweltauswirkungen und Risiken für die menschliche Gesundheit zu reduzieren.

Shimadzu spielt bei diesen Bemühungen eine bescheidene, aber entscheidende Rolle. Das Unternehmen entwickelt äußerst präzise und benutzerfreundliche High-Tech-Geräte, damit Wissenschaftler und Techniker ihre Arbeit effizienter und motivierter erledigen können. Genau aus diesem Grund helfen unsere Mitarbeiter des technischen Supports gerne weiter: Sie wissen, wie wichtig die Arbeit von Unternehmen wie Premifab für die Zukunft unseres Planeten ist, und sie sind stolz darauf, daran teilhaben zu können.

**Hinweis**

Weitere Informationen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.



Heliumknappheit – alternative Trägergase



Die Vorteile von Wasserstoff und Stickstoff für die Gaschromatographie

Dr. Rebecca Kelting, Dr. Franz Kramp, Shimadzu Europa GmbH



Helium ist hoch inert und verfügt über eine hohe Trennleistung. Deshalb kommt das Edelgas noch immer bevorzugt als Trägergas bei der Gaschromatographie (GC) zum Einsatz. Die Nachfrage nach Helium steigt, doch die begrenzte Verfügbarkeit und aktuelle Lieferengpässe haben die bereits bestehende Heliumknappheit weiter verschärft. Dementsprechend steigen auch die Preise an, sodass Analytiker gezwungen sind, sich nach Alternativen umzusehen. Stickstoff und Wasserstoff bieten ein erhebliches Potenzial für GC-Anwender. Beide Gase haben ihre Nachteile; in Verbindung mit einer flexiblen Auswahl der Gasart und einem geringeren Verbrauch eignen sie sich jedoch als Alternativen zu Helium.

Die Wichtigkeit von Helium für die Gaschromatographie

Bei der Gaschromatographie (GC) transportiert das Trägergas die Probe vom Injektor durch die Trennsäule zum Detektor. Helium kommt aufgrund seiner hohen Inertheit und seiner guten Trennleistung bevorzugt als Trägergas zum Einsatz. Als natürliche Ressource ist Helium jedoch begrenzt. Zudem steigt die Nachfrage nach dem Edelgas für den Einsatz in immer weiteren medizinischen, wissenschaftlichen und industriellen Anwendungen stetig an. Die aktuelle Lage auf dem Weltmarkt führt zu einem verknappten Angebot und langen Lieferzeiten. Dadurch steigen die Preise, und manche Labore haben sogar Schwierigkeiten, überhaupt Helium zu bekommen.

Mögliche Optionen

Für die Gaschromatographie werden traditionell Inertgase genutzt, weil sie einfach und sicher in der Handhabung sind. Unter den Inertgasen werden Helium und Stickstoff bevorzugt eingesetzt.

Die beste Alternative im Hinblick auf gaschromatographische Trennung ist Wasserstoff. Dieses hocheffiziente Trägergas bewahrt seine Trennleistung auch über einen breiten linearen Geschwindigkeitsbereich. Außerdem ist Wasserstoff nicht knapp, da er massenweise mit Gasgeneratoren produziert werden kann.

Allerdings ist Wasserstoff sehr reaktionsfreudig, sodass bereits bei einem Anteil von 4 % in der Luft Explosionsgefahr besteht. Daher müssen strenge Sicherheitsvorschriften für den Umgang mit dem Gas beachtet werden. Schließlich eignet sich Wasserstoff insbesondere bei manchen Detektionssystemen oder fortgeschrittenen Verfahren der Gaschromatographie nicht immer als Trägergas. →

HEPT – [u] curve for C17 at 175 °C with $k = 4.95$
Capillary column: OV-101 25 m, 0.25 mm ID, 0.4 μm film

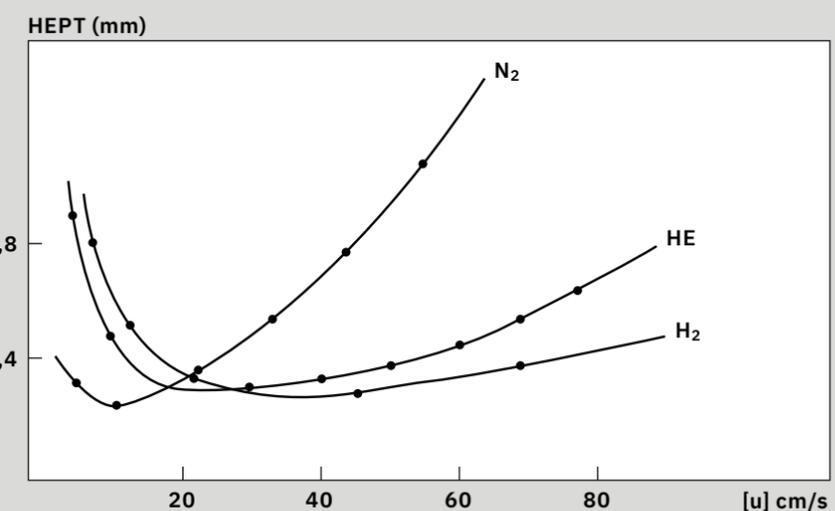


Abb. 1: Van-Deemter-Graphen verschiedener Trägergase (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan)

Die sichere Verwendung von Wasserstoff in der GC

Trotz seiner Effizienz als Trägergas war Wasserstoff aufgrund seiner mangelnden Inertheit jahrzehntelang weniger beliebt als Helium. Wasserstoff ist ein brennbares Gas, das bei einem Anteil von 4 % bis 75 % in der Luft explodieren kann.

Um das zu verhindern, bietet der Shimadzu Nexis GC-2030 ein Drei-Säulen-Sicherheitskonzept für die sichere Verwendung von Wasserstoff als Trägergas. Eine automatische Funktion zur präventiven Leckdetektion unterstützt Anwender bei der Erkennung von Leckagen nach sämtlichen Wartungsmaßnahmen an der Säule. Im Falle eines erheblichen Austritts von Trägergas im Standby-Modus oder bei Analysen wird die Zufuhr von Trägergas sofort von der elektronischen Flusskontrolle („Advanced Flow Controller“, AFC) unterbrochen.

Um die Risiken durch weniger schwere Leckagen oder Brüche der Kapillarsäule während des Betriebs zu mindern, sind Wasserstoffsensoren zur Kontrolle der Luft im Inneren des Säulenofens verfügbar (Abb. 7). Der Basis-sensor schaltet die Trägergaszufuhr ab, sobald ein Wasserstoffanteil von 1 % in der Luft erreicht ist. Das erweiterte Modell überwacht den Wasserstoffgehalt kontinuierlich und stellt die Gaszufuhr auf ein Inertgas um, sobald das Konzentrationslimit von 1 % erreicht ist.



Abb. 7: Schematische Darstellung des Nexis GC-2030 mit Wasserstoffsensoren

Kosteneinsparungen durch Senkung des Heliumverbrauchs

Helium ist teuer; deshalb müssen Anwender, die Wert auf eine effiziente Gas- und Gerätenutzung legen, sowohl die aktiven Analysezeiten als auch die Standby-Zeiten des Gaschromatographen berücksichtigen. Um Kosten zu sen-

ken, kann der Nexis GC-2030 optional mit einem automatischen Gasselektor ausgerüstet werden. Damit ist es möglich, für verschiedene Analysen und in Standby-Zeiten bequem auf ein anderes Gas umzustellen und so mehrere Gasarten mit demselben Gerät zu nutzen. Diese Funktion kann für die Auswahl des Träger- und/oder Make-up-Gases genutzt werden und ermöglicht den gleichzeitigen Anschluss von zwei Gasen an die Inlets des Selektors (Abb. 8).

Die automatische Umstellung auf Stickstoff als Trägergas in Standby-Zeiten nach einer Probensequenz mit Helium senkt den Heliumverbrauch selbst bei Anwendungen, bei denen nicht auf Helium verzichtet werden kann, erheblich (Abb. 9). In Kombination mit der tränergassparenden Funktion des Nexis GC-2030 – die den Gasstrom während der Analyse nach der Injektion und in kürzeren Standby-Zeiten reduziert – lassen sich je nach Standby-Zeiten und Analysebedingungen Gaseinsparungen von insgesamt 90 % erzielen.

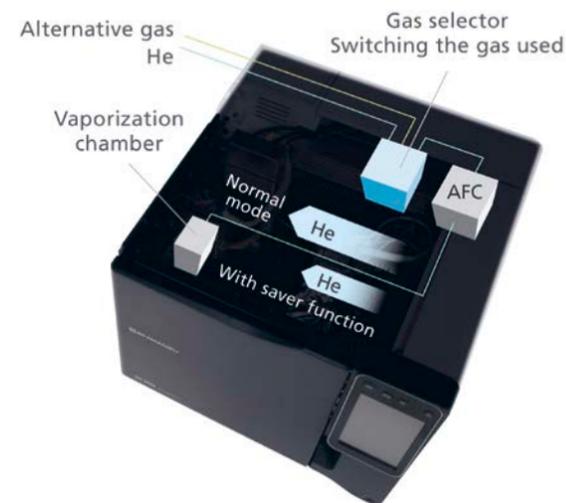


Abb. 8: Schematische Darstellung des Nexis GC-2030 mit Gasselektor

Optimierter Workflow mit intelligenten Automatik-Funktionen

Unabhängig vom verwendeten Trägergas verfügt der Nexis GC-2030 über weitere Funktionen zur Senkung des Gasverbrauchs. Eine tränergassparende Funktion senkt den Gasstrom während der Analyse; der Gasselektor kann den Heliumverbrauch in kurzen Standby-Phasen reduzieren. In längeren Standby-Zeiten senkt die automatische Start-/Stopp-Funktion die Betriebskosten des Geräts. Die automatische Stopp-Funktion unterbricht die Temperatur- und Gasregelung nach der letzten Analyse einer Sequenz oder nach Abschluss einer Sequenzreihe (Abb. 10).

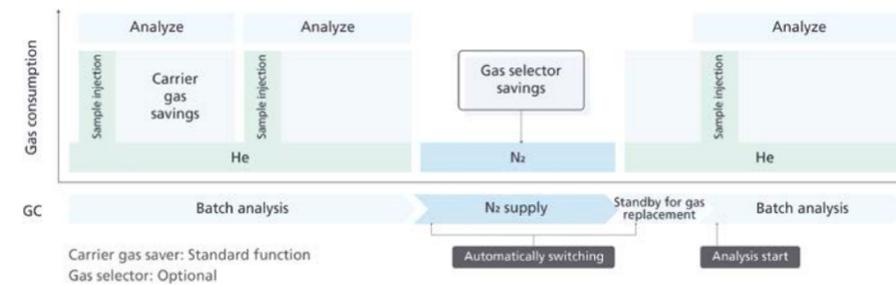


Abb. 9: Automatische Gassparfunktion und Gasselektor des Nexis GC-2030

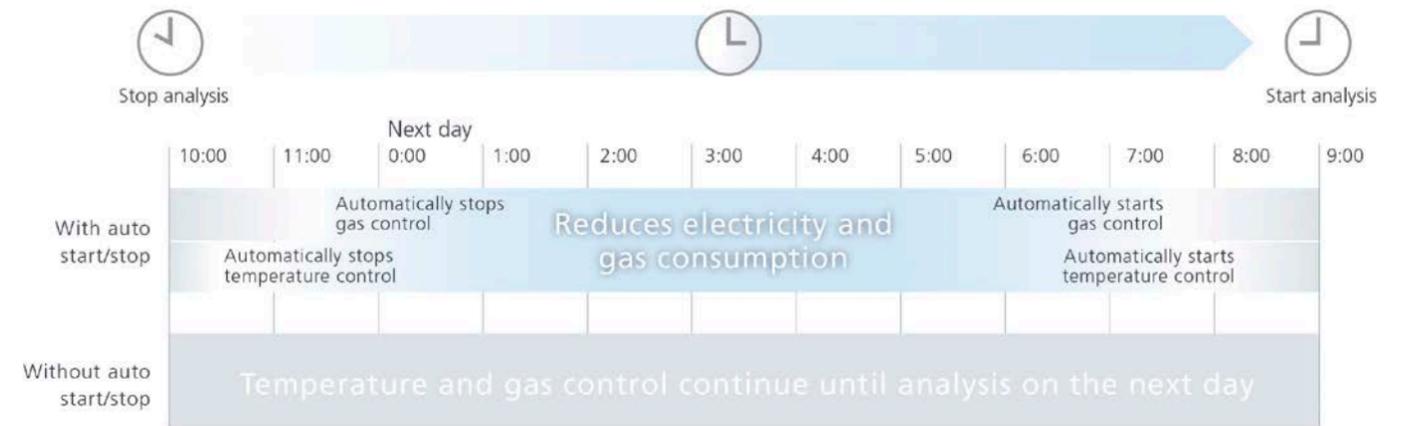


Abb. 10: Intelligente, automatische Start-/Stopp-Funktion des Nexis GC-2030

Sicher. Kosteneffizient. Flexibel.

Um die übermäßige Abhängigkeit von dem immer knapper und teurer werdenden Edelgas Helium zu reduzieren, unterstützt der Shimadzu Nexis GC-2030 kostengünstige gaschromatographische Analysen mit Stickstoff und Wasserstoff als preiswertere Alternativen. Stickstoff kann als Trägergas in der konventionellen GC ohne Einbußen der Trennleistung genutzt werden und Helium als Make-up- und Druckgas ersetzen. Wasserstoff ermöglicht eine deutliche Verkürzung der Analysezeiten und erhöht so den Probendurchsatz, ohne die Verlässlichkeit der Ergebnisse zu beeinträchtigen. Außerdem senkt der Nexis GC-2030 unabhängig vom verwendeten Trägergas dessen Gesamtverbrauch.

Mithilfe der automatischen Gasauswahl kann das Trägergas zwischen Analysen und in Stand-by-Zeiten mühelos gewechselt werden. Intelligente, automatische Funktionen tragen zur Optimierung der täglichen Betriebszeit und des Gasverbrauchs des Gaschromatographen bei und senken so ebenfalls die Betriebskosten.

Schließlich gewährleistet der Shimadzu Nexis GC-2030 die Arbeits- und Gerätesicherheit und bietet die wirtschaftlichste Option für den sicheren Gebrauch von Wasserstoff als Trägergas. Für eine hohe Arbeitssicherheit ist der Nexis GC-2030 mit automatischer Leckdetektion sowie Wasserstoffsensoren mit automatischen Sicherheitsfunktionen ausgestattet.

Shimadzu ist mit den sicherheitstechnischen und finanziellen Herausforderungen der Anwender von Gaschromatographen vertraut. Deshalb wurde der Nexis GC-2030 für einen kostensparenden Betrieb konzipiert, indem er den Trägergasverbrauch senkt und das Potenzial kostengünstiger Alternativen zu Helium sicher und flexibel ausschöpft.

Hinweis

Weitere Informationen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.



Nachweis von PFAS-Verbindungen in Lebensmittelverpackungen

Die versteckte Gefahr der „ewigen Chemikalien“ besser beurteilen



Milica Jovanovic, BSc, MSc
Univ. Prof. DI Dr. Erich Leitner
Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie,
Technische Universität Graz, Österreich

Poly- und perfluorierte Alkylverbindungen (PFAS), auch als „ewige Chemikalien“ bekannt, sind mittlerweile in vielen unterschiedlichen Proben nachweisbar. Es handelt sich dabei um Substanzen mit unterschiedlichen Strukturen, die ca. 5.000 verschiedene Verbindungen umfasst. Wir stellen eine Methode zur Bestimmung von 24 PFAS vor. Diese sind in der Regel die am häufigsten vorkommenden Verbindungen, die auch in Lebensmittelverpackungen zu finden sind. Zum Nachweis dieser Verbindungen wurde eine Kombination aus Lösemittelextraktion mit anschließender Trennung und Detektion mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie und Triple Quadrupol Massenspektrometrie gewählt. Die Nachweisgrenzen der Methode liegen bei 0,1–0,5 ng/g und die Wiederfindungsraten bewegen sich im Bereich von 84–94 %.

Forever chemicals

Poly- und perfluorierte Alkylverbindungen, kurz PFAS, sind synthetische Chemikalien, die bei verschiedensten Anwendungen zum Einsatz kommen. Dies reicht von wasser- und schmutzabweisenden Kleidungsstücken über Antihaftbeschichtungen von Kochgeschirr bis hin zu Lebensmittelverpackungen. Diese häufig als „ewige Chemikalien“ bezeichneten Substanzen besitzen als Strukturmerkmale fluorierte Alkylketten mit weiteren unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Die Bindung zwischen Kohlenstoff (C) und Fluor (F) gehört zu den stärksten bekannten chemischen Bindungen. Dadurch weisen diese Verbindungen eine starke Hydrophobizität auf, was zu einer schmutz-, wasser- und fettabweisenden Wirkung führt. [1]

Diese Stabilität wirkt sich allerdings stark nachteilig aus, weil die Verbindungen nur sehr schwer in der Umwelt abgebaut werden können. Sie können sich daher durch Bioakkumulation anreichern und sind zum Teil toxisch. So können mittlerweile PFAS in unterschiedlichsten Proben wie Wasser, Böden, aber auch in tierischen und menschlichen Organismen nachgewiesen werden. In der Folge gab etwa die flämische Regierung in Belgien 2021 eine War-

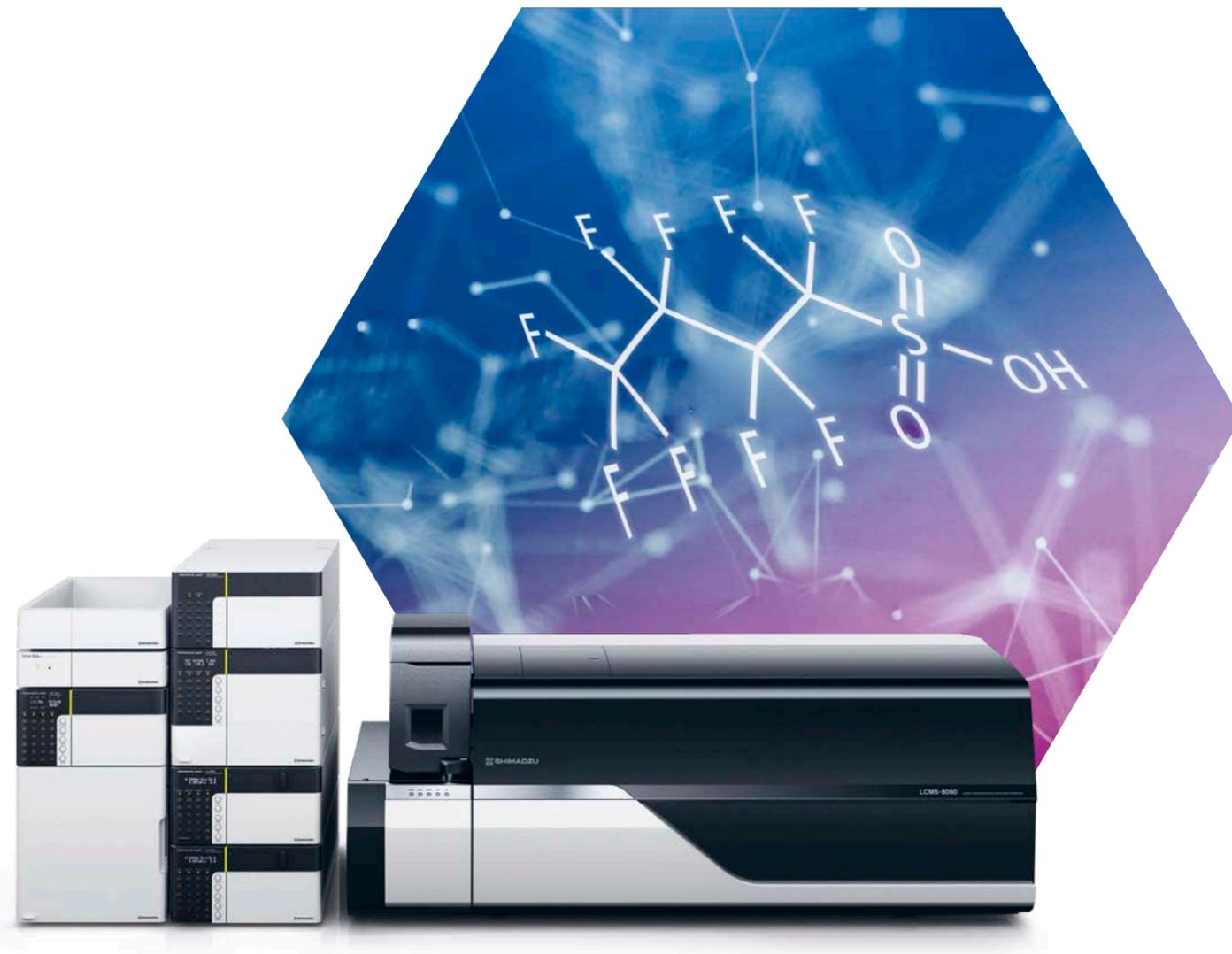
nung an die Einwohner heraus, kein Obst und Gemüse aus dem eigenen Garten mehr zu verzehren, weil Wasser, Böden und Lebensmittel in gewissen Regionen eine hohe PFAS-Konzentration aufwiesen.

Ebenso wurden PFAS auch in diversen Lebensmittelverpackungen, beispielsweise in Fast-Food-Schachteln, nachgewiesen. [2]

Mittlerweile gibt es eine Reihe von Regularien und Verordnungen, die die Gehalte von PFAS regulieren beziehungsweise verbieten. Bisher wurden allerdings nur wenige der Verbindungen von der European Food Safety Authority (EFSA) oder der Environmental Protection Agency (EPA) einer Risikobewertung unterzogen. [3, 4]

Beurteilung der PFAS-Gefahr in Lebensmittelverpackungen

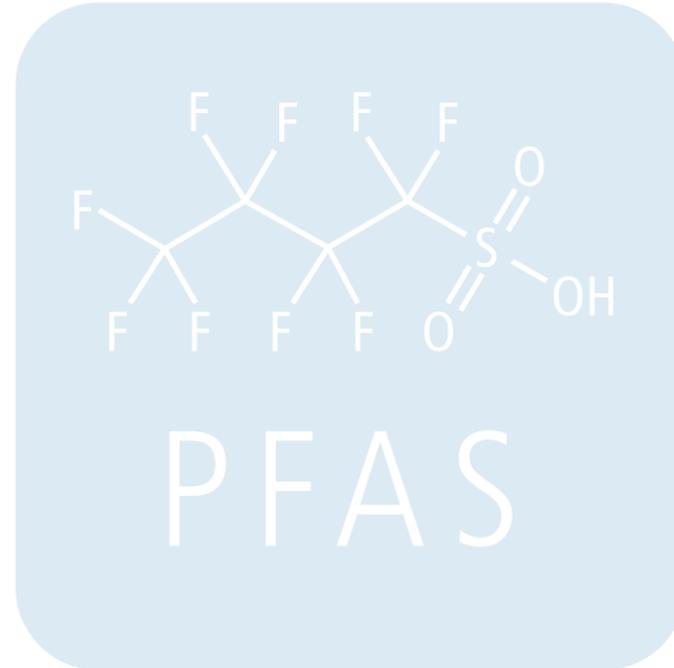
Die Aufnahme von PFAS kann auf unterschiedliche Weise erfolgen, geschieht jedoch am häufigsten durch den Verzehr von Lebensmitteln. [5] Daher liegt einer der Schwerpunkte auf der Untersuchung von PFAS, die in Verpackungsmaterialien mit direktem Lebensmittelkontakt zu finden sind. →



Für die Bestimmung von PFAS gibt es eine Reihe von Analysemethoden, die unterschiedliche Informationen liefern können. Die vielleicht einfachste Methode ist die Bestimmung des Gesamtfluorgehaltes nach Verbrennung, was jedoch keine Differenzierung von organischem und anorganischem Fluor ermöglicht. Die Bestimmung des gesamten extrahierbaren organischen Fluors gibt keine Information über einzelne Verbindungen. Die detaillierteste Information liefert der sogenannte „targeted approach“, die Bestimmung von einzelnen Verbindungen, wie bei der Kopplung von Hochdruckflüssigkeitschromatographie mit Tandem-Massenspektrometrie.

Analysemethode

Am Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie der Technischen Universität Graz beschäftigt man sich im Rahmen eines Forschungsprojektes mit der Bestimmung von PFAS in Lebensmittelkontaktmaterialien. Die Methode besteht aus einer Extraktion (accelerated solvent extraction, ASE) mit anschließender flüssigchromatographischer Trennung mit Detektion mittels Tandem-Massenspektrometrie.



Aktuell umfasst die Methode die quantitative Bestimmung von 24 PFAS-Verbindungen – eine Liste, die laufend erweitert wird. Die Details über die Übergänge (Precursor und Product Ions) und die Retentionszeiten sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Der Kalibrationsbereich wurde in zwei unterschiedliche Konzentrationsbereiche aufgeteilt. Für die Kalibration im oberen Bereich wurden 8 verschiedene Konzentrationen im Bereich 100, 50, 25, 15, 10, 5, 2,5 und 1,25 pg/µl hergestellt.

Der untere Konzentrationsbereich wurde über 9 Kalibrationspunkte mit Konzentrationen von 20, 10, 5, 2,5, 0,5, 0,25, 0,1, 0,05 und 0,01 pg/µl hergestellt. Um Matrixeffekte zu testen, wurde ein unbedrucktes A4-Papier (70 g/m²) verwendet, das vorher auf PFAS untersucht wurde.

Das Papier wurde in kleine Stücke geschnitten und je 2 g für die Extraktion verwendet. Vor der Extraktion wurden definierte Mengen an PFAS in folgenden Konzentrationen zugesetzt – 100, 50, 20, 10, 5, 2,5, 1, 0,5 und 0,1 ng/g.

Anschließend wurden die Proben mit Methanol mittels ASE extrahiert. Die Extrakte wurden mit Stickstoff zur Trockene eingedunstet und dann mit einem definierten Volumen in Methanol : Wasser (50 : 50) (v/v) rekonstituiert. Vor der Injektion wurden die Extrakte noch durch 0,22 µm Filter aus regenerierter Zellulose filtriert und in Autosamplervials aus Polypropylen abgefüllt.

Verwendete Geräte

Shimadzu LCMS-8050 System mit den in den Tabellen 2 und 3 aufgeführten Parametern. Injektionsvolumen 5µL. Die Trennung erfolgte an einer Restek Raptor C18 Säule bei einem Injektionsvolumen von 5 µL. Zur Vermeidung von Blindwerten aus Teilen der Anlage wurde eine sogenannte Delay-Säule (Restek) verwendet. Diese wird zwischen dem Mixer und dem Autosampler installiert und trennt so PFAS, die aus der Probe oder aus dem System stammen.



Analyseergebnisse

Jeder Kalibrierstandard wurde fünffach injiziert. Der Regressionskoeffizient (R²) sowohl beim hohen als auch beim niederen Kalibrationsbereich liegt bei den meisten Analyten über 0,99. Die Standardabweichung steigt im niederen Konzentrationsbereich und auch bei Verbindungen mit höheren Retentionszeiten.

Auch die Extrakte der Proben wurden auf den unterschiedlichen Niveaus der Standardaddition fünffach gemessen und die Linearität und die Wiederfindungsraten für jeden Analyten bestimmt. Die durchschnittliche Wiederfindungsrate über alle Analyten beträgt 88,8 %, was innerhalb des vom EU-Referenzlabor geforderten Kriteriums für halogenierte POPs liegt (80–120 %). [6]

Fazit

Kontaminationen korrekt erfassen

Die entwickelte Methode ist in der Lage 24 PFAS in papierbasierten Lebensmittelkontaktmaterialien bei einer Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/kg zu erfassen. Die einfache und schnelle Probenvorbereitung und Bestimmung ermöglicht einen hohen Probendurchsatz. Das LCMS-8050 ermöglicht eine empfindliche und robuste Bestimmung von ausgewählten PFAS in Lebensmittelkontaktmaterialien aus Papier und Karton.



Hinweis

Weitere Informationen, Tabellen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.

**analytica**

München, Deutschland
21. - 24.06.2022

**IMSC**

Maastricht, Niederlande
27.08. - 02.09.2022

**TIAFT**

Versailles, Frankreich
05. - 08.09.2022

**RAFA**

Prag, Tschechische Republik
06. - 09.09.2022

**ISC**

Budapest, Ungarn
18. - 22.09.2022

**EPRW**

Bologna, Italien
19. - 23.09.2022

secrets of science
magazine

Herausgeber

Redaktion

Gestaltung

Auflage

©Copyright

Kundenzeitschrift
der Shimadzu Europa
GmbH, Duisburg
Shimadzu Europa GmbH
Albert-Hahn-Str. 6-10
D-47269 Duisburg
Tel.: +49(0)203 7687-0
shimadzu@shimadzu.eu
www.shimadzu.eu
Uta Steeger,
Sonja Wischnewsky,
Andrea Wagner-Neumann,
Christopher Brünn
Bartenbach AG
An der Fahrt 8
D-55124 Mainz
Deutsch: 4.450
Englisch: 4.430
Shimadzu Europa GmbH,
Duisburg, Juni 2022.
Nachdruck, auch auszugs-
weise, nur mit Geneh-
migung der Redaktion.



Noch mehr Einblicke

Sie wollen noch tiefer in die Themen des „Secrets of Science“ Magazins abtauchen? Die digitale Version bietet zu jedem Artikel noch mehr Insights, wie zusätzliche Chromatogramme, Tabellen und inhaltliche Details. Gehen Sie also den Geheimnissen der Wissenschaft auf den Grund.



Digitale Version
shimadzu-webapp.eu

