

Abb. 1: Das Dioxin TCDD (links) und die allgemeine Struktur der polychlorierten Biphenyle (PCBs) (rechts).

## Quick ... not dirty!

### Hocheffiziente Probenaufbereitung für die Dioxin- und PCB-Analyse

Dioxine und polychlorierte Biphenyle (PCB) sind extrem giftige Stoffe, die aber trotz ihrer Gefährlichkeit überall vorkommen. Daher ist es besonders wichtig, auch kleinste Mengen zuverlässig bestimmen zu können. Das japanische Unternehmen Miura hat das GO-EHT System entwickelt, das die Probenaufarbeitung für Dioxine und PCBs deutlich vereinfacht. Darüber hinaus erfüllt das System die steigenden Anforderungen der Gesetzgeber.

Skandale, Anschläge, Unfälle: Dioxine haben als Giftstoffe eine traurige Berühmtheit erlangt. Etwa der Einsatz des Dioxins TCDD – besser bekannt als Agent Orange – im Vietnamkrieg oder der Unfall in einer Chemikalienfabrik in Seveso im Jahr 1976, bei dem fast 200 Menschen Chlorakne davontrugen. Jüngere Ereignisse, die die Öffentlichkeit bewegten, waren die Vergiftung des ukrainischen Präsidenten Wiktor Juschtschenko 2004 und 2011 der Dioxinskandal in Deutschland, bei dem Fleisch und Eier bis zu 77-mal höhere Werte aufwiesen, als erlaubt war [1].

Dioxine und polychlorierte Biphenyle (PCB), zu sehen in Abbildung 1, entstehen bei einer Vielzahl von thermischen Prozessen bei Anwesenheit von Chlor, wie der Chemikalienherstellung und der Müllverbrennung. Der Ausstoß der Stoffe konnte in den letzten Jahrzehnten zwar durch Filter und Prozessoptimierungen stark vermindert werden, allerdings ist die illegale Müllverbrennung immer noch eine große Emissionsquelle für die Dioxinbelastung.

Aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften sind Dioxine und PCBs beständig. Sie werden bei Tieren überwiegend in der Leber und im Fettgewebe eingelagert und reichern sich dort an. Menschen nehmen die Substanzen hauptsächlich durch Lebensmittel tierischer Herkunft auf [2]. Aufgrund ihrer hohen Giftigkeit und ihrer starken Verbreitung ist es wichtig, dass diese Stoffe auch in kleinen Mengen detektiert werden können. Dazu ist eine Isolierung aus dem jeweiligen Lebensmittel notwendig, um die Proben anschließend per GC-MS/MS analysieren zu können.

#### Probenvorbereitung für Dioxine

Vor der Analyse müssen die Untersuchungsmaterialien ein umfangreiches Probenvorbereitungsverfahren durchlaufen. Die meisten Proben müssen zunächst homogenisiert und gefriergetrocknet werden. Dann findet entweder eine Fest-Flüssig-Extraktion oder eine Flüssig-Flüssig-

Extraktion statt. Anschließend werden die Proben mithilfe von Chromatographiesäulen gereinigt. Es müssen bis zu drei verschiedene manuell gepackte Säulen eingesetzt werden. Durch das Aufreinigen werden viele der Matrixbestandteile aus der Probe entfernt, wie z. B. Fette und Fettsäuren. Nach der Aufreinigung werden die Proben durch Verdampfung des Lösungsmittels meist noch aufkonzentriert, um das Detektionslimit zu verbessern. Kurz: Die Probenvorbereitung auf diesem Wege ist sehr aufwendig und es kann mehrere Tage dauern, bis eine Messung durchgeführt werden kann.

Durch kontinuierlich strenger werdende Gesetzesvorschriften, die immer niedrigere Grenzwerte fordern, wird der Anspruch an die Analytik von Dioxinen immer höher. So wurde erst vor Kurzem eine Verschärfung der Dioxingrenzwerte für Abfallstoffe in der EU beschlossen [3]. Das bedeutet auch, dass immer mehr Messungen erforderlich werden.

#### Das Miura System bringt die Lösung

Das vollautomatische Probenvorbereitungssystem GO-EHT von Miura verringert die Vorbereitungszeit für die Dioxinanalyse auf nur etwas mehr als eine Stunde. Zudem ist das System weniger arbeitsintensiv, reduziert die Arbeitskosten und ermöglicht einen höheren Durchsatz an Proben. Es werden speziell angefertigte Säulen verwendet, die bereits fertig zur Aufreinigung gepackt sind. Neben dem Aufbau mit sechs



■ Abb. 2: Das Miura GO-EHT System.

Modulen (Abb. 2) ist das System auch mit zwei und vier Modulen verfügbar, sodass bis zu sechs Proben gleichzeitig über die benutzerfreundliche Kontrolleinheit bedient werden können.

Eine Probenaufarbeitung mit dem Miura System läuft wie folgt ab: Zunächst wird das Fett manuell oder mithilfe eines Extraktionssystems (z.B. Büchi) aus einem Lebensmittel extrahiert. Das Lebensmittelextrakt wird in Hexan gelöst und auf die Miura Säule gegeben. Die Säulen werden in das System eingesetzt und das Pro-

gramm wird gestartet. Die Aufreinigung, Konzentration und Fraktionierung von Dioxinen und PCBs erfolgt komplett automatisch. Die beiden ersten Säulen 1 und 2 (Abb. 3) dienen dazu, Matrixbestandteile der Lebensmittelproben festzuhalten, demzufolge können nur die Dioxine und PCBs weitergelangen. Die mit Silbernitrat behandelte Säule entfernt dabei schwefelhaltige Bestandteile, während in der Säule mit Schwefelsäure Fette hydrolysiert und basische Komponenten entfernt werden.

In Säule 3 befindet sich spezieller Kohlenstoff, der durch strukturelle Effekte die Dioxine zurückhält. Die PCBs gelangen weiter in Säule 4, in der sie durch polare Wechselwirkungen mit Aluminiumoxid festgehalten werden, die restlichen Matrixbestandteile werden abgetrennt. Durch gezielten Einsatz von Toluol werden Dioxine und PCBs von den Säulen gelöst und getrennt voneinander in Ampullen aufgefangen. Diese Fraktionierung erlaubt es, dass die Dioxine und PCBs später separat voneinander analysiert werden können. Je nach zu untersuchender Probe sind Unterschiede vorhanden in der Zusammensetzung des Materials, dem Fettgehalt und der Fragestellung, ob Dioxine allein oder in Kombination mit PCBs untersucht werden sollen. Deshalb sind die Säulen in verschiedenen Dimensionen erhältlich (Tabelle 1). Auf diese Weise wird sichergestellt, dass die Analyse effizient ist und ideal auf die Probenmatrix zugeschnitten werden kann.

Die volle Automatisierung minimiert menschliche Fehler und liefert immer wieder zuverlässige Messungen. Durch die Beheizung des Systems wird die Aufreinigung verbessert und die Abtrennung von anderen Bestandteilen beschleunigt. Die für das System ausgelegten Säulen sind mit einem Klick verbunden und durch den einmaligen Einsatz ist kein Waschen der Säulen notwendig, so dass eine Kreuzkontamination vermieden wird. Einer der größten Vorteile ist die starke Reduzierung des Lösemittelverbrauches. Wäh-



LUDWIG NARZIß et al.

## Abriss der Bierbrauerei 8., vollst. überarb. u. erw. Auflage

Das Lehrbuch zur Bierbrauerei von Ludwig Narziß ist seit vielen Jahren das Standardwerk auf diesem Gebiet. Die neue, achte Auflage wurde komplett überarbeitet und aktualisiert.

Das Autorenteam ist um drei hervorragende Fachleute auf dem Gebiet der Bierbrauerei erweitert worden. Werner Back, Martin Zarnkow und Martina Gastl (alle Technische Universität München, Weihenstephan) stehen für die kontinuierliche Weiterentwicklung dieses Lehrbuches.

Für Studenten ist das Buch ein kurz gefasster Leitfaden, der jedoch alle wesentlichen Aspekte abdeckt.

Der bereits im Betrieb tätige Praktiker erhält eine Fülle von Anregungen und einen umfassenden Überblick über den heutigen Stand der Brauereitechnologie sowie der naturwissenschaftlichen Grundlagen der Bierbrauerei.

e auch als E-Book erhältlich  
März 2017. 484 Seiten,  
ca. 26 Tabellen. Broschur. € 69,90  
ISBN: 978-3-527-34036-1

Visit [www.wiley-vch.de](http://www.wiley-vch.de)

Wiley-VCH • Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim  
Tel. +49 (0) 62 01-60 64 00 • Fax +49 (0) 62 01-60 61 84  
E-mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)

WILEY-VCH

Probenart	Umweltproben		
		Lebensmittelproben	
Typ	DXNmini 18 Ø	Standard 20 Ø	Mini 18 Ø
Probe	Umwelt - EPA -	Lebensmittel 3 g Fett Umwelt	Lebensmittel 1 g Fett Umwelt
Aufreinigung (1)	AgNO <sub>3</sub> -Kieselgel	AgNO <sub>3</sub> -Kieselgel	AgNO <sub>3</sub> -Kieselgel
Aufreinigung (2)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Kieselgel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Kieselgel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Kieselgel
Konzentration (3)	Kohlenstoff	Kohlenstoff	Kohlenstoff
Konzentration (4)	-	Aluminiumoxid	Aluminiumoxid
Lösungsmittelverbrauch (Hexan)	85 ml	90 ml	85 ml
Durchlaufzeit	73 min	80 min	78 min

© Shimadzu Deutschland GmbH

Abb. 4: Säulenparameter für GO-EHT

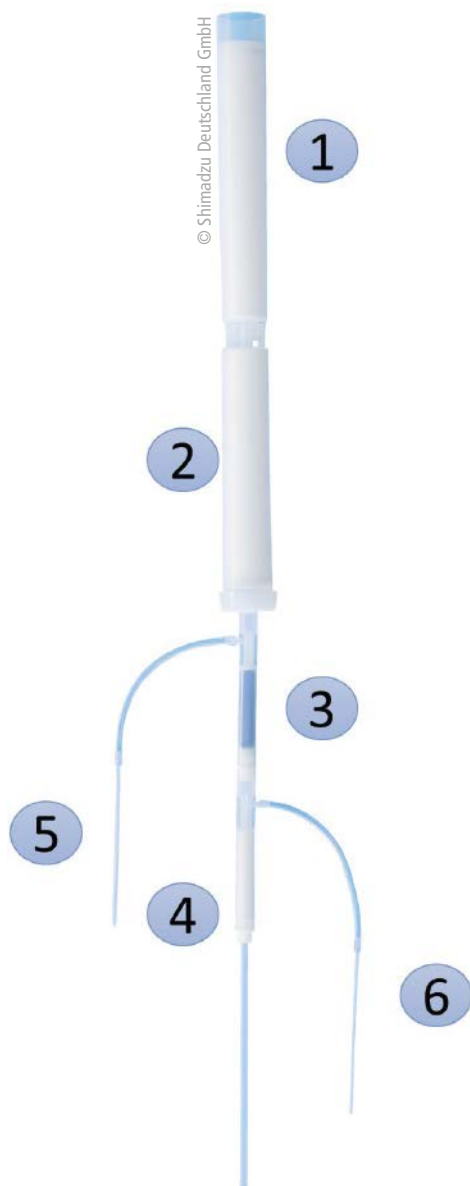


Abb. 3: Säule für das Miura System mit AgNO<sub>3</sub>-Kieselgel Säule (1), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Kieselgel Säule (2), Kohlenstoff Säule (3), Aluminium Säule (4), Dioxin Fraktion (5) und PCB Fraktion (6)

rend andere Methoden bis zu 1.000 ml Hexan verbrauchen, werden mit dem GO-EHT System nur etwa 100 ml benötigt. Weiterhin kann im Miura System komplett auf das bei anderen Systemen übliche Lösungsmittel Dichlormethan (DCM) verzichtet werden. Dies ist ein weiterer Vorzug, da DCM sehr giftig ist und die Umwelt stark belastet.

### Analyse mit dem Shimadzu GC-MS/MS Analyse-Paket

Die anschließende Analyse kann inzwischen auf mehreren Wegen erfolgen. Historisch wurde der Markt für die Dioxin-Analyse lange von der Gaschromatographie (GC) mit hochauflösendem Massenspektrometer (MS) dominiert. Durch neuere Vorschriften ist es möglich geworden, auch Triple Quadropol MS einzusetzen. Aus diesem Grund wurde von Shimadzu ein entsprechendes GC-MS/MS Methodenpaket entwickelt, um die Analyse sowie die anschließende Berichterstattung zu erleichtern. Die Validität der Shimadzu Methode wurde von mehreren unabhängigen Laboren bestätigt.

Im Methodenpaket enthalten sind optimierte Bedingungen für GC und MS, wie Retentionszeiten und Massen für Dioxine, polychlorierte Biphenyle und bromierte Flammenschutzmittel (BFRs). Darüber hinaus können mit der automatischen Anpassung der Retentionszeiten (AART) die einmal etablierten Methoden direkt für neue Systeme oder GC-Säulen angepasst werden. Da gerade für Dioxine besonders geringe Grenzwerte gefordert werden, wurde eine entsprechende Ionenquelle entwickelt und konstruiert. Diese Boosted Efficiency Ion Source, kurz BEIS, kann die Effizienz der Ionisierung bis um das vierfache erhöhen.

Besonderes Augenmerk lag auch darauf, dass die Testberichte einfach zu verfassen sind und

alle von den EU-Verordnungen geforderten Informationen enthalten. Denn diese können miteinander sehr komplex werden und daher viel Zeit in Anspruch nehmen.

### Fazit

Das Miura GO-EHT System bietet für die Probenaufarbeitung viele attraktive Vorteile im Vergleich zur Standardmethode. Die Kombination aus Miura Aufarbeitung und Shimadzu GC-MS/MS bietet die idealen Bedingungen zur Dioxin- und PCB-Analyse.

**Autor: Martin Meyer, Produktspezialist Consumables, Shimadzu Europa**

**Kontakt:**  
**Shimadzu Deutschland GmbH**  
 Duisburg  
 Martin Meyer  
 Tel.: +49 203/76870  
 info@shimadzu.de  
 www.shimadzu.de

### Literatur

- [1] Kupferschmidt K. Dioxin scandal triggers food debate in Germany. CMAJ. 2011 Mär
- [2] Rathoure AK. Dioxins: source, origin and toxicity assessment. Biodiversity Int J. 2018 Jul
- [3] Store J. Council and Parliament agree to reduce limit values for the presence of persistent organic pollutants in waste. Council of the EU. 2022 Jul