

Nicht zielgerichtete Analytik

Quo vadis ?

Carsten Fauhl-Hassek

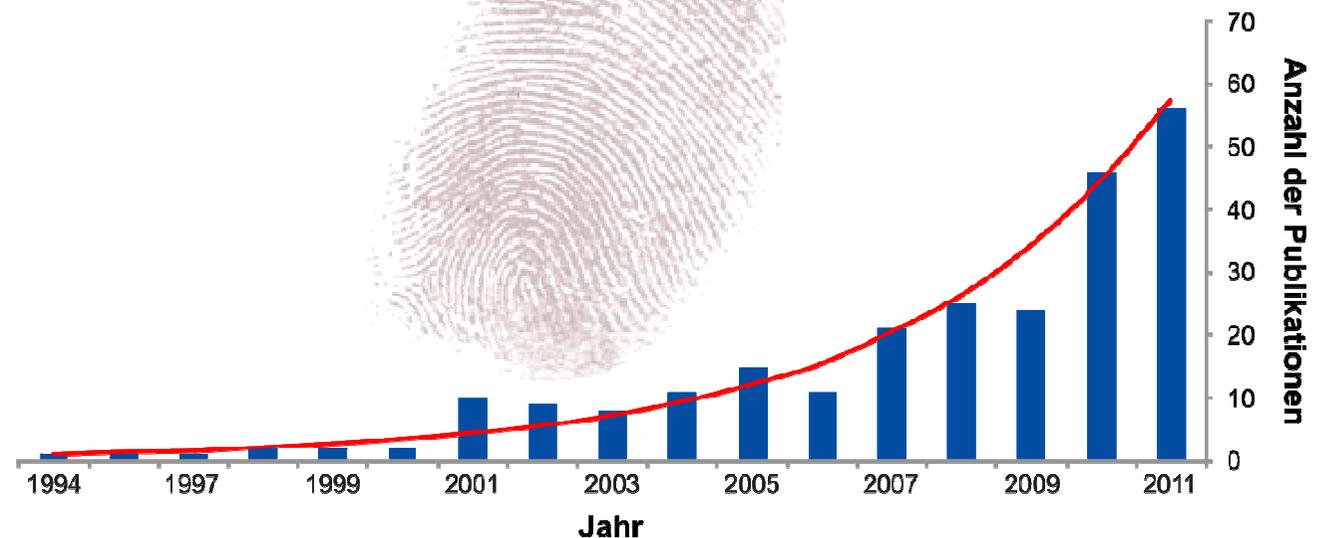
Nicht zielgerichtete Analytik

„Das Ganze ist mehr als die Summe seiner Teile.“¹

Fingerprinting

✓ Erkennung von Mustern

sogenannte „Fingerabdrücke“ von Lebens- und Futtermitteln nach nicht-zielgerichteter Aufnahme spektroskopischer bzw. spektrometrischer Daten



¹ Aristoteles (384 v.Chr. - 322 v.Chr.)

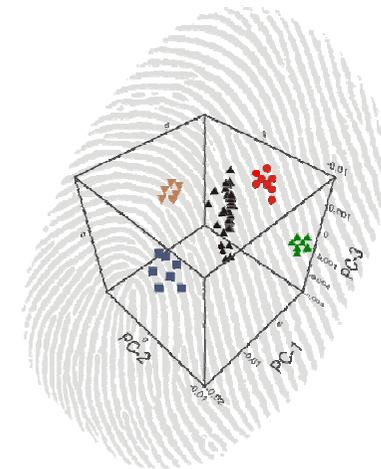
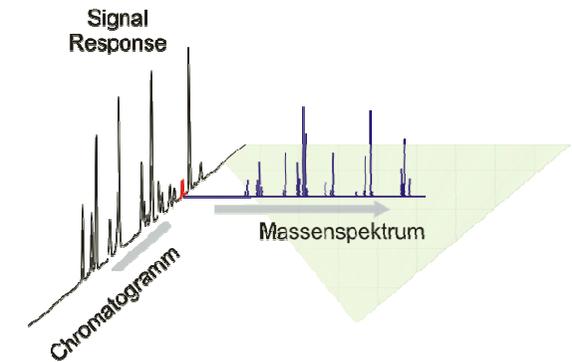
Fingerprinting – nicht-zielgerichteter analytischer Nachweis

Ziel: Identifizierung auffälliger Proben

Anwendungspotential:

- ✓ umfassende Charakterisierung auch komplexer Matrices, wie bspw. Lebensmittel
- ✓ Differenzierung der Matrices hinsichtlich diverser Fragestellungen:
 - ✓ botanische Herkunft
 - ✓ geografische Herkunft
 - ✓ **Verfälschungen**
 - ✓ ...
- ✓ Untersuchung aufkommender Verfälschungen möglich

⇒ **Risikofrüherkennung**



Lebensmittel- und Futtermittelverfälschungen

Authentizität

Speiseöl

- Rapsöl denaturiert mit 2 % Anilin
- Verfälschung von Olivenöl mit anderen Speise- / Mineralölen

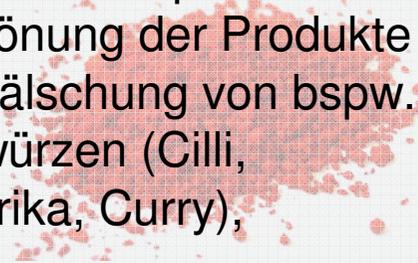


Identitätsprüfung (Zusammensetzung)

Kennzeichnung

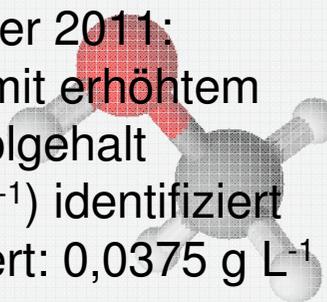
Farbstoffe

- Zusatz zur optischen Schönung der Produkte
- Verfälschung von bspw. Gewürzen (Cilli, Paprika, Curry),



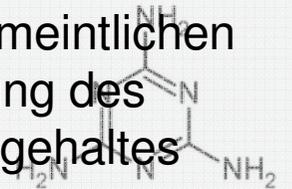
Methanol

- November 2011: Wodka mit erhöhtem Methanolgehalt ($>14 \text{ g L}^{-1}$) identifiziert
- Grenzwert: $0,0375 \text{ g L}^{-1}$



Melamin

- in Haustierfutter und Milchpulver
- zur vermeintlichen Erhöhung des Proteingehaltes



Glykol

- Zusatz Diethylenglycol zu Wein
- handelsübliches Frostschutzmittel
- Sensorische Schönung durch süßeren und aromatischeren Geschmack



Klassischer Ansatz „Referenzdaten“

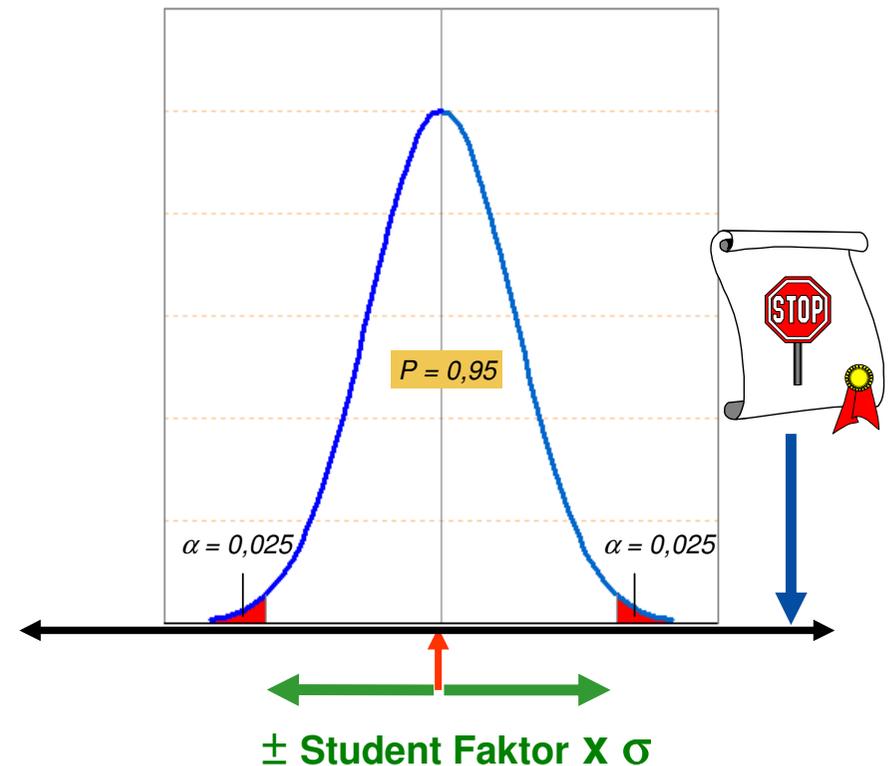
z. B. RSK-Werte (Fruchtsaft)

Richtwerte und Schwankungsbreiten
bestimmter Kennzahlen



Bestimmte Indikatorparameter

Authentische oder unauffällige Proben



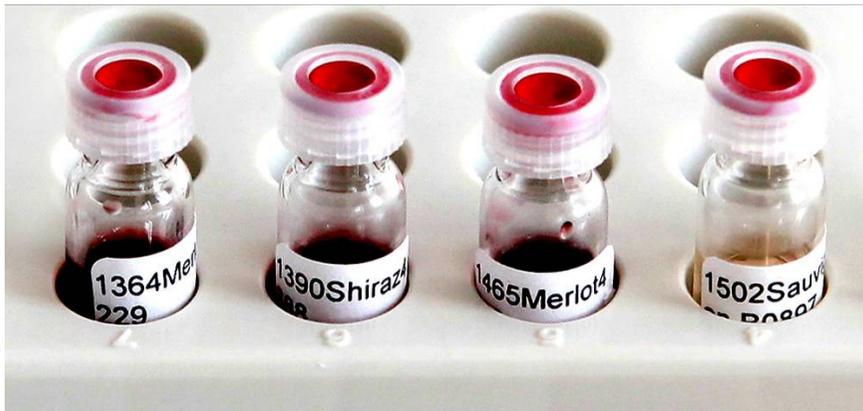
Authentizitätsbereich

Analysentechniken



Definition der Fragestellung und anschließende Probenahme

Probenvorbereitung



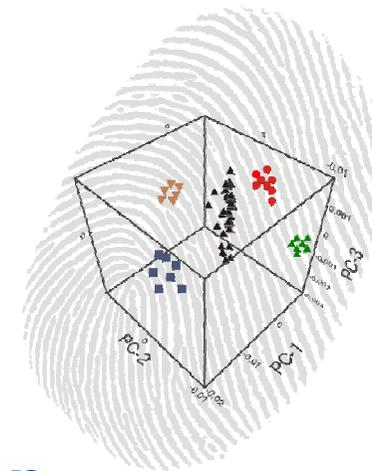
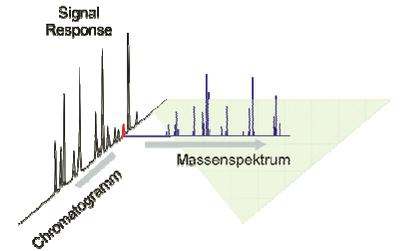
LC-DAD



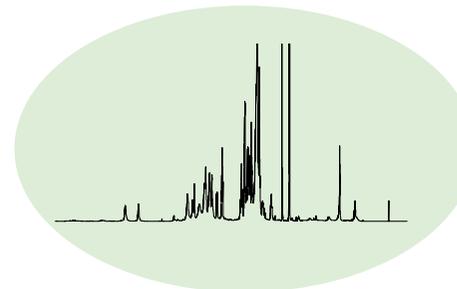
LC-HR-MS



3D-Daten



2D-Daten



Identifizierung
Marker-
verbindungen



FT-IR



NMR

Multivariate Statistik (Chemometrie)

•Matrix

Variablen (Analysenparameter, spektroskopische Informationen..) 

Proben n

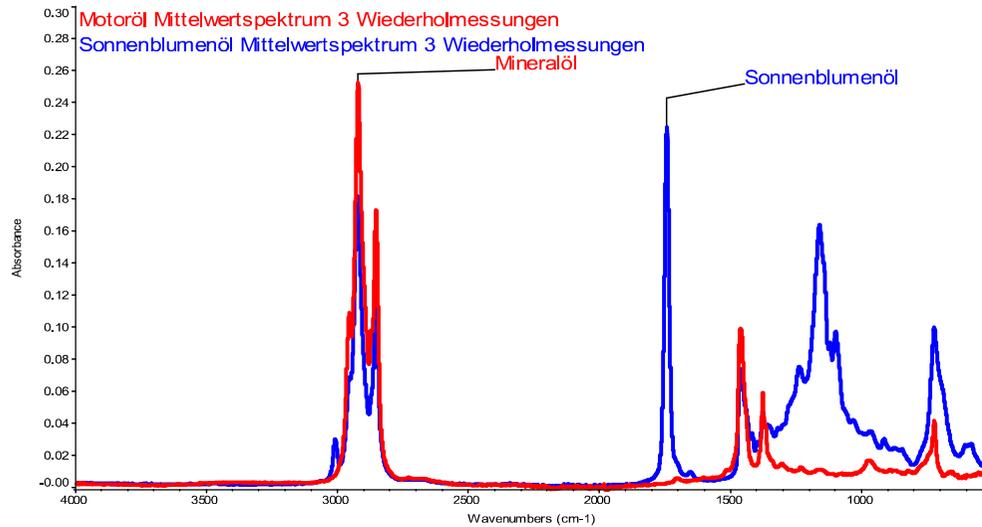
(evt. Verschiedene Gruppen)



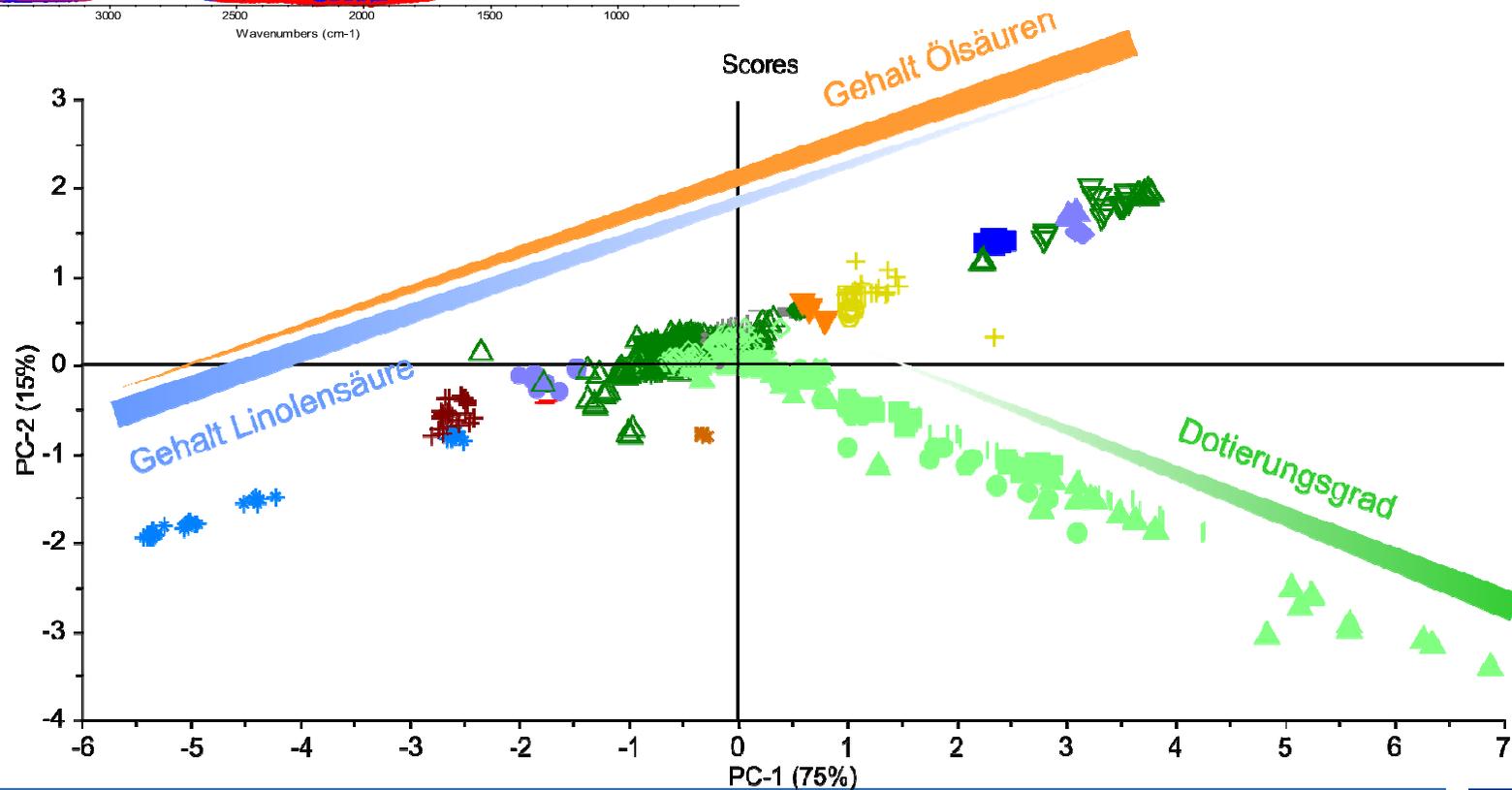
		Cluster	1	2	3	4	5	7
		ppm	4,36	4,35	4,34	4,33	4,32	4,22
Wein	Farbe	Land						
Vein_1379_1	red	Hungary	0,031	0,054	0,024	0,074	0,100	0,464
Vein_1380_1	red	Hungary	0,030	0,129	0,094	0,176	0,192	0,564
Vein_1381_1	white	Hungary	0,317	0,267	0,287	0,273	0,179	0,208
Vein_1388_1	red	Hungary	0,022	0,116	0,031	0,157	0,086	0,575
Vein_1389_1	red	Hungary	0,275	0,180	0,273	0,159	0,184	0,113
Vein_1390_1	red	Hungary	0,084	0,140	0,031	0,159	0,087	0,412
Vein_1391_1	red	Hungary	0,610	0,419	0,413	0,436	0,398	0,397
Vein_1392_1	red	Hungary	0,333	0,202	0,295	0,145	0,190	0,647
Vein_1395_1	white	Hungary	0,528	0,275	0,247	0,354	0,270	0,314
Vein_1396_1	white	Hungary	0,026	0,042	0,044	0,038	0,070	0,041
Vein_1397_1	white	Hungary	0,462	0,426	0,361	0,185	0,243	0,035
Vein_1398_1	white	Hungary	0,464	0,415	0,372	0,358	0,294	0,294

- „Unsupervised“ Methoden (Struktur entdeckend)
z. B. Cluster Analysis, Principal Component Analysis (PCA)
- „Supervised“ Methoden (Struktur prüfend)
Discriminant analysis (DA), Class modelling (z.B. SIMCA)
- Quantifizierung
Partial Least Squares (PLS)

FT-IR Untersuchung von Speiseölen: Zusatz von Mineralöl



- ✓ Zusatz zu Öl als Verfälschung
- ✓ Detektion ab ca.1 % möglich



Nicht-zielgerichteter Nachweis von Melamin

J. Agric. Food Chem. 2009, 57, 7194–7199
DOI:10.1021/jf902038j

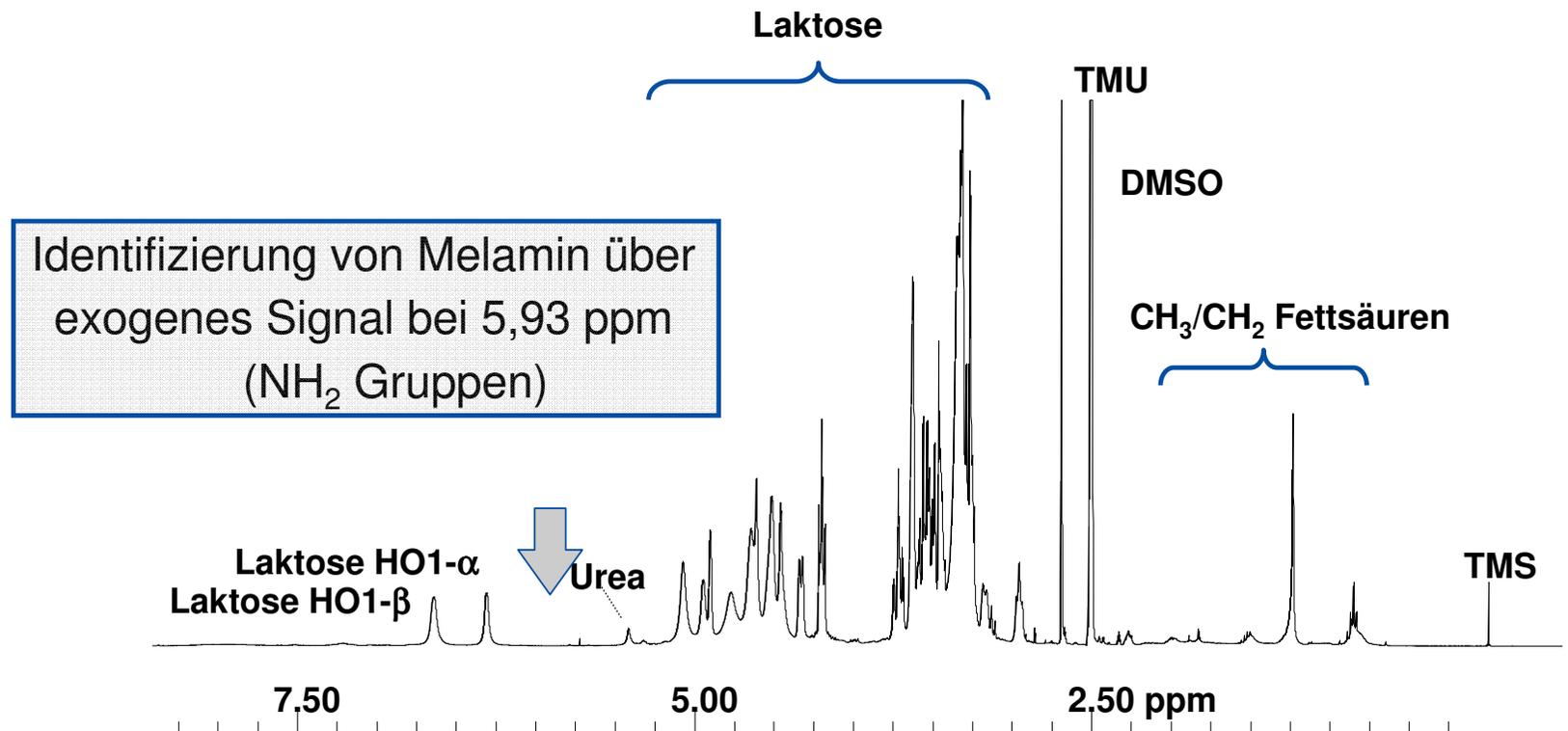
JOURNAL OF
AGRICULTURAL AND
FOOD CHEMISTRY
ARTICLE

NMR-Spectroscopy for Nontargeted Screening and Simultaneous Quantification of Health-Relevant Compounds in Foods: The Example of Melamine

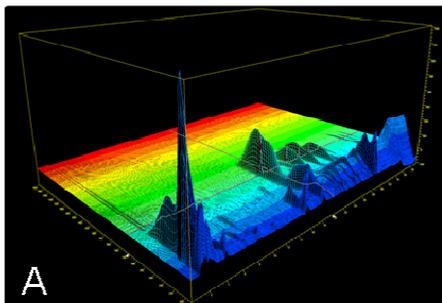
DIRK W. LACHENMEIER,^{*,†} EBERHARD HUMPFER,[‡] FANG FANG,[‡] BIRK SCHÜTZ,[‡]
PETER DVORTSAK,[‡] CONSTANZE SPROLL,[†] AND MANFRED SPRAUL[‡]

[†]Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt (CVUA) Karlsruhe, Weissenburger Strasse 3, D-76187 Karlsruhe, Germany, and [‡]Bruker BioSpin GmbH, Silberstreifen, D-76287 Rheinstetten, Germany

- ✓ Untersuchung von verschiedenen Milchpulvern u.a. der Firma Sanlu (bezogen 2008)
- ✓ Verwendung der ¹H NMR (400 MHz)

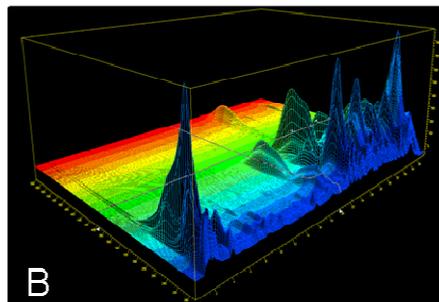


Rebsorten-Differenzierung mittels HPLC-DAD



Weißwein
(Riesling)

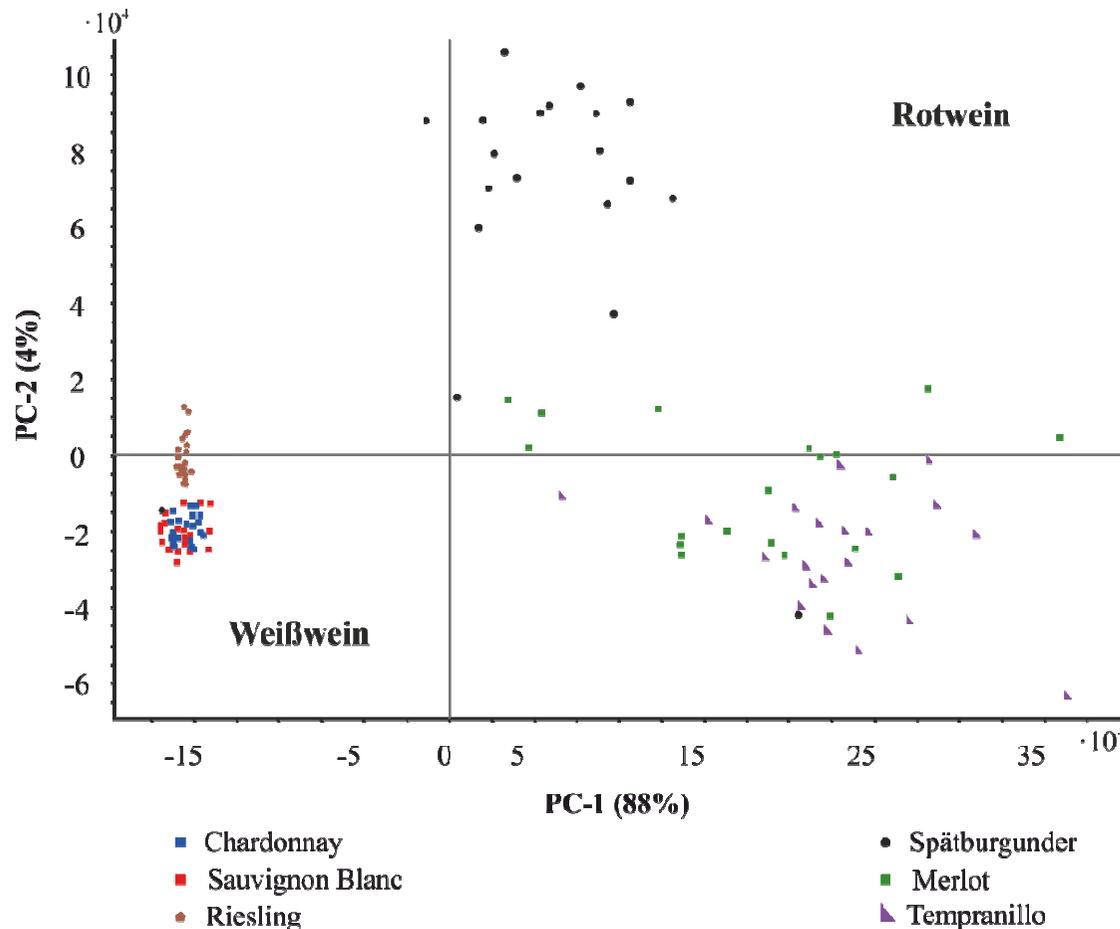
Rotwein
(Spätburgunder)



- ✓ Erzeugung 3-dimensionaler Daten (Retentionszeit, Signal-Intensität, Wellenlänge)
 - ✓ Rotweine:
 - ✓ höhere Signaldichte zwischen 190 – 300 nm
 - ✓ zusätzliche Signale im Bereich um 525 nm
- ⇒ Anthocyane oder andere chromophore Verbindungen (für Farbgebung im Rotwein verantwortlich)

Rebsorten-Differenzierung mittels HPLC-DAD

Scores-Plot



- ✓ 1. und 2. Hauptkomponente (PC, 92 % erklärte Varianz)
- ✓ Differenzierung zwischen Rot- und Weißwein
 - ✓ bedingt durch Anthocyane sowie weitere chromophore Verbindungen, wie Flavone, Flavonoide oder Catechine
- ✓ Weißwein: Diskriminierung der Riesling-Weine
- ✓ Rotwein: Diskriminierung der Spätburgunder
- ✓ unterschiedlich stark ausgeprägte Streuung der jeweiligen Datenpunkte
⇒ Vielfalt der Weinausbautechniken

Fazit

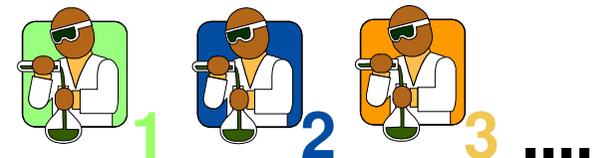
- Non-targeted Screening von Lebens- Futtermitteln:
 - ✓ Authentizität z. B. geographischer und botanischer Herkunft
 - ✓ Identifizierung von Produktverfälschungen (z.B. Melamin)
- Großes Anwendungspotential (Täuschungsschutz und Verbraucherschutz),
- Hoher Probendurchsatz, geringe Kosten
- Einige Ansätze (NMR, MS) erlauben die Kombination mit zielgerichteter Analytik



**Screening-Kontrolle im
Lebensmittel- und
Futtermittelbereich?**

Offene Fragen

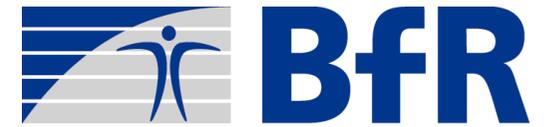
- Vergleichbarkeit ? Messung in verschiedenen Laboren ?
- Datenformat ?
- Datenbanken ?
- Validierung ? Standardisierung ? Referenzmaterial ?



01110011011000.....

Wie ? Was ? Kriterien ?

ISO CEN



Risiken erkennen – Gesundheit schützen

DANKE FÜR IHRE AUFMERKSAMKEIT

Carsten Fauhl-Hassek

Bundesinstitut für Risikobewertung

Thielallee 88-92 • D-14195 Berlin

Tel. 0 30 - 84 12 - 3393 • Fax 0 30 - 84 12 - 3685

carsten.fauhl-hassek@bfr.bund.de • www.bfr.bund.de