

CLB

Chemie in Labor und Biotechnik

Analytik

Biotechnik

Optimierte Prozesse

Komplexe Materialien

Maßgeschneiderte Moleküle

Menschen und Chemie

Aus- und Weiterbildung



- Abwasseranalytik
- Polyphenole aus Apfeltrester
- Nierenbildungsprozesse

Chemie FÜR LABOR UND BETRIEB
Eine verständliche Monatsschrift

Nr. 2 Frankfurt a. M., Februar 1963 14. Jahrgang

Absorptions-Flammenphotometrie

von Prof. Dr. Roland Herrmann
Laboratorium für Med.-Physik an d. Univ.-Hautklinik Giessen

Bei der Analyse der Alkali- und Erdalkalielemente sowie einiger weiterer Elemente bedient man sich mit Vorteil der Emissions-Flammenphotometrie, über die wir in dieser Zeitschrift schon früher einige Male berichtet haben (4, 5). Über dieses bekannte Analysenverfahren gibt es inzwischen einige zusammenfassende Lehrbücher, auf die wir verweisen (6, 11). Durch die Arbeiten von Alkemade (1, 2), Walsh (12, 13), Russels (10) und anderen ist seit etwa 1953—1957 ein neuer Zweig der Flammenphotometrie, die Absorptions-Flammenphotometrie für die analytische Praxis entstanden. Über die Grundlagen dieses Verfahrens wollen wir hier referieren. Die Bedeutung dieses neuen Zweiges der Flammenphotometrie liegt darin, daß es mit seiner Hilfe möglich ist, eine Reihe weiterer Elemente einfach, schnell und sicher zu analysieren.

Das Prinzip der Absorptions-Flammenphotometrie

Aus didaktischen Gründen möchten wir zunächst das Prinzip der Emissionsspektroskopie bzw. der Emissions-Flammenphotometrie noch einmal kurz darstellen, um daran anknüpfend das Prinzip der Atomabsorption zu erläutern. Jedes freie Atom hat auf Grund seines Atombaus die Fähigkeit, nach vorangegangener Energieaufnahme bestimmte Energien quantenhaft zu emittieren. Man stellt sich unter Verwendung des bekannten Atommodells von Bohr vor, daß bei einem Emissionsakt ein äußeres (Leucht-) Elektron von einer „angeregten“, d. h. energiereicheren Bahn, auf eine tiefer liegende, d. h. kernnähere Bahn, unter Energieabgabe hinunterfällt. In der Flammenphotometrie wird dies, nach der Emission eines Quants, im allgemeinen die kernnächste Bahn des Leuchtelektrons sein. Man spricht dann von einem nicht mehr angeregten (neutralen) Atom oder einem Atom im Grundzustand. Da zu den einzelnen Bahnen einer bestimmten Atomart ganz bestimmte Energien gehören, kann man Atome mit Hilfe ihrer Spektrallinien identifizieren: Zu jedem Sprung von einer zur anderen Bahn bzw. zu jeder Energiedifferenz ΔE gehört nämlich eine bestimmte Frequenz ν ($\Delta E = h \cdot \nu$) bzw. Wellenlänge λ ($c = \lambda \cdot \nu$) der emittierten Strahlung; h ist die Planck'sche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit. Im übrigen ist die Emissionsintensität dieser Strahlung bei gleicher Temperatur der Zahl N der eingebrachten Atome in die Flamme, also der Atomkonzentra-

Absorptions-Flammenphotometrie

tion proportional. Diese Emissionsvorgänge sind die Grundlage der Emissions-Flammenphotometrie und auch anderer Emissionsverfahren.

Betrachtet man nun die vorhergehende Energieaufnahme des gleichen (Leucht-) Elektrons: als es von der Grundbahn auf die höhere Bahn (höhere Energiestufe) angehoben wurde, „verschwand“ eine Energiemenge, die genauso groß ist, wie die nachher bei der Emission ausgestrahlte. Genauer gesagt: bei der „Anregung“ eines Atoms wird die in Form von Strahlung von außen zugeführte Energie in Form von Anregungsenergie für kurze Zeit im Atom gespeichert. Diese gespeicherte Energie wird dann in anderer Form, z. B. als Schwingungs- bzw. Wärmeenergie, bei Zusammenstoßen mit Flammen-Atomen oder -Molekülen an die Umgebung abgegeben, oder es tritt wieder Emission auf, aber meist in anderer Richtung als die der einfallenden Primärstrahlung. Bei dieser Energieabgabe kehrt das Atom in den Grundzustand zurück. Diese Absorption von Strahlungsenergie durch freie gasförmige Atome im Grundzustand ist Grundlage der (Atom-) Absorptions-Flammenphotometrie.

Auch hier gilt wieder, daß jede Atomart nur ganz bestimmte Energiequanten (bestimmte Frequenzen bzw. Wellenlängen) absorbieren kann; die Größe der Extinktion ist der Zahl der absorbierenden Atome proportional.

Man beachte, daß die eben geschilderten Emissions- und Absorptionsvorgänge untrennbar miteinander verknüpft sind und daß die emittierten Frequenzen die gleichen wie die absorbierten sind. Trotzdem kann man durch geeignete Versuchsanordnungen erreichen, daß man vornehmlich den einen oder anderen Effekt beobachtet. Wir sprechen dann von der Emissions- bzw. Absorptions-Flammenphotometrie.

Geschichtliches

Absorptionsvorgänge durch freie Atome sind seit mehr als 100 Jahren, wenn auch anfangs mit unzureichender Deutung, beobachtet worden. Man denke an die Fraunhoferschen Linien im Sonnenspektrum, wo Atome in den kälteren Außenteilen der Chromosphäre das von der heißeren Innenteile der Sonne ausgehende kontinuierliche Licht absorbieren. Diese Absorptionslinien liegen im Spektrum an der gleichen Stelle wie die Emissionslinien der gleichen Atomart. Das wurde schon sehr früh von Fraunhofer am Beispiel der gelben Na-Linie in der Flamme bzw. der Linie D im Sonnenspektrum gefunden, ohne daß er daraus weitere Schlüsse zog.

Ein Vorläufer der analytischen Anwendung der Atomabsorptionsmethode sei erwähnt: Man kann freie Hg-Atome, z. B. als Verunreinigung in der Laboratoriumsluft, mit Hilfe ihrer Fähigkeit, die Strahlung 254 nm einer Hg-Lampe zu absorbieren, quantitativ erfassen. Untersuchungen dieser Art gehen auf die Vorarbeiten von Wood (1909—1916) zurück.

Die Anfänge der eigentlichen Absorptions-Flammenphotometrie begegnen uns erst bei den eingangs genannten Autoren, d. h. in den Jahren 1953—1957.

47

Absorptions-Flammenphotometrie

Inzwischen ist dieses Gebiet zu einer Spezialwissenschaft angewachsen. Es gibt schon viele praktische Anwendungsbeispiele in den verschiedensten Disziplinen, wie Chemie, Pharmazie, Metallographie, Geologie, Landwirtschaft, Medizin usw. (3).

Prinzipielle Meßanordnung

Ein Flammenphotometer für Atomabsorptionsuntersuchungen unterscheidet sich bei oberflächlicher Betrachtung nur wenig von einem Flammenphotometer für Emissionsuntersuchungen. Die zu analysierende Lösung wird mit Hilfe eines Preßluftstrahles in einem Zerstäuber vernebelt. Dieses Aerosol + Luftgemisch wird mit einem Brenngas, meist Leuchtgas oder Propan, gemischt. Das Gemisch brennt oberhalb eines Brenners (s. Abb. 1). In der Flamme verdampfen die Tröpfchen mit der Analysensubstanz, und es entstehen freie Atome. Durch diesen Atomdampf in der Flamme schiebt man nun die Strahlung einer Gasentladungslampe oder besser noch einer Hohlkathodenlampe, die vornehmlich die zu absorbierende Strahlung, d. h. die Grundlinien des zu untersuchenden Elementes, emittieren. Diese, aber auch nur diese Strahlung wird, je nach der Atomkonzentration in der Flamme, mehr oder weniger geschwächt. Die Schwächung wird photoelektrisch, z. B. mit Hilfe von Photozellen mit Sekundärelektronenvervielfachung (Multiplier) in der üblichen Art gemessen. Durch Aufnahme einer „Eichkurve“ an Lösungen bekannter Konzentration läßt sich dieses Verfahren, ähnlich wie das Emissionsverfahren, eichen. Um unerwünschte Einflüsse anderer Strahlung auf das Absorptionsmeßergebnis auszuschalten, setzt man zwischen Flamme und Strahlungsempfänger einen Monochromator oder ein optisches Filter, das vornehmlich nur die zu messende Strahlung durchläßt, Fremdstrahlung aber weitgehend unterdrückt. Ein Beispiel für ein handelsübliches Gerät mit einem Monochromator zeigt Abb. 2.

Zur weiteren Erläuterung der prinzipiellen Meßanordnung sei noch ein Vergleich zu Absorptionsanalysen in Lösungen angeführt: Die Gasentladungslampe bzw. die Hohlkathodenlampe entspricht der Glühlampe bzw. der Wasserstofflampe bei der Absorptionsanalyse an Lösungen in Küvetten. Die Flamme mit ihren freien Atomen entspricht der Küvette, während die übrigen optisch-elektronischen Bauteile in beiden Fällen die gleichen sind. Man kann also vor ein normales Spektralphotometer ein Zusatzgerät setzen, das aus Hohlkathoden-

Abb. 1 Prinzipielle Meßanordnung für flammenphotometrische Absorptionsuntersuchungen. Der Meßstrahl geht von links nach rechts.

48

Absorptions-Flammenphotometrie

lampe, bzw. Gasentladungslampe, Zerstäuber, Brenner und Flamme mit Zubehör für die Regelung der Gas- und Luftzufuhr besteht. Dann hat man im Prinzip eine Meßanordnung für die Ausführung flammenphotometrischer Absorptionsuntersuchungen. Bei der Konstruktion eines solchen Zusatzgerätes ist zu beachten, daß die einzelnen Bauteile, wie Zerstäuber, Brenner usw., den bei Absorptionsmessungen spezifischen Aufgaben gerecht werden müssen. Diese Bauteile müssen sich also doch von denen eines Gerätes für Emissionsuntersuchungen unterscheiden. Davon soll im folgenden gesprochen werden.

Die Teile der Apparatur

Gasentladungslampen und Hohlkathodenlampen: Für jedes zu analysierende Element benötigt man eine Gasentladungs- oder eine Hohlkathodenlampe, die gegeneinander austauschbar sein müssen. Gasentladungslampen sind für folgende analytisch interessante Elemente erhältlich: Cd, Cs, Hg, K, Na, Rb, Tl und Zn.

Dies sind im wesentlichen die leicht verdampfbaren Metalle.

Hohlkathodenlampen gibt es für folgende weiteren Elemente: Ag, Au, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Rh, Sr und Zn.

Alle diese Lampen emittieren ein Linienspektrum des jeweiligen Elementes, aber auch Fremdlinien von Verunreinigungen oder aus dem Füllgas (Neon, Argon u. ä.). Sowohl die Gasentladungslampen als auch die Hohlkathodenlampen benötigen ein besonderes Stromversorgungsgerät, das Netzspannungsschwankungen weitgehend eliminiert und die erforderlichen Wechsel- bzw. Gleichspannungen geeigneter Belastbarkeit zur Verfügung stellt. Man braucht je ein Netzgerät für die Gasentladungslampen und die Hohlkathodenlampen. Die Stromstärke der letztgenannten Lampen läßt sich am Netzgerät einstellen. Die gewählte Stromstärke beeinflusst die spektralen Intensitäten und die erreichbaren analytischen Nachweisgrenzen, aber auch die Lebensdauer der Lampe, doch sind die Nachweisgrenzen keineswegs der Stromstärke proportional.

Zerstäuber und Zerstäuberkammer sollen so ausgewählt werden, daß sie zu dem optimalen Gasdurchsatz des Brenners (gemessen in l/min) passen, und daß man in dem Brenngas-Luft-Gemisch möglichst hohe und gleichbleibende Aerosolkonzentrationen bei geringem Flüssigkeitsverbrauch erreicht. Wir haben an anderer Stelle über die dabei zu berücksichtigenden Gesichtspunkte ausführlich berichtet (7, 8).

Der Brenner. In den meisten Fällen wird es zweckmäßig sein, einen Brenner zu verwenden, der für Flammen mit niedrigen Temperaturen, z. B. für Leuchtgas-Luft- bzw. Propan-Luft-Flammen, ausgelegt ist. Die niederen Temperaturen sind aus folgenden Gründen meist empfehlenswert:

a) Eine höhere Temperatur würde das Auftreten von Emissionen (u. U. auch Ionisationen) begünstigen, was bei der Durchführung von Absorptionsanalysen unerwünscht ist.

Fortsetzung auf Umschlagseite 3

Liebe CLB-Leserin, lieber CLB-Leser,

viele Köche verderben den Brei. In gewisser Hinsicht kann man die Europamüdigkeit der Iren schon verstehen. Irgendwelche Bürokraten diskutieren über den Köpfen der Bürger hinweg, schaffen komplizierte Regelwerke, handeln nach Einsprüchen und Blockaden wenig taugliche Kompromisse aus. Solch ein Eindruck jedenfalls kann sich bilden, wenn Einzelheiten mancher Regelwerke bekannt werden. Da gibt es beispielsweise die Verordnung 1677/88: „Leicht gebogene Gurken können eine maximale Krümmung von 20 Millimetern auf 10 Zentimeter Länge der Gurken aufweisen.“ Nun gab es Vorschläge, diese Verordnung abzuschaffen. Prompt gab es Einwände einiger EU-Länder – einschließlich Deutschlands. Das Argument: Verbraucherschutz.



Darauf bezieht sich wohl auch EU-Kommissar Stavros Dimas. Er hat das Zulassungsverfahren für den Anbau von Amflora, der gentechnisch optimierten Kartoffel der BASF, wiederholt verzögert. Das meint jedenfalls das Ludwigshafener Unternehmen. Dies sei geschehen, obwohl alle anderen Zulassungsschritte erfolgreich durchlaufen worden wären. Und obwohl EU-Kommissionspräsident José Manuel Barroso die Absicht vertritt, dass man über gentechnisch veränderte Produkte auf rein wissenschaftlicher Basis entscheiden müsse. Die Konsequenz: BASF Plant Science hat am 24. Juli beim Europäischen Gericht in Luxemburg in erster Instanz eine Untätigkeitsklage gegen die EU-Kommission eingereicht. Die BASF argumentiert, die gentechnisch veränderte Kartoffel bringe europäischen Landwirten einen potentiellen Mehrwert von über 100 Millionen Euro pro Jahr – und sie selbst verlöre Lizenzeinnahmen von 20 bis 30 Millionen Euro für jedes ungenutzt verstrichene Anbaujahr. Die Sicherheit der Amflora ist auch im Auftrag der EU vielfach untersucht worden. Wie kann es da sein, dass offenbar ein einzelner Beamter aus welchen persönlichen Einstellungen heraus auch immer wissenschaftlich abgesicherte und wirtschaftlich sinnvolle Entscheidungen blockiert? Übrigens: Das Zulassungsverfahren für diese spezielle Kartoffelsorte begann vor zwölf Jahren mit dem Antrag auf Zulassung im August 1996...

Um die EU weniger reaktionsträge zu machen ist Bürokratieabbau unbedingt notwendig. Bedauerlicherweise ist das wohl so schwierig, dass sogar ein gestandener Politiker, der gerade mit dieser

Aufgabe betraut ist, die Unbeweglichkeit kritisiert: Bayerns Ex-Ministerpräsident Edmund Stoiber. Und sein „Entbürokratisierungs-Kollege“, Unternehmensberater Roland Berger, pflichtet ihm bei. Dabei sollen sich nach seiner Abschätzung durch entsprechende flexibilisierende Maßnahmen leicht acht Milliarden Euro jährlich einsparen lassen.

Man darf nicht vergessen: Europa wurde auch geformt, um ein starkes Gewicht im globalen Konkurrenzkampf mit Regionen wie Amerika oder Asien zu haben. Die Wurzel der EU war ja die EWG, die Europäische Wirtschafts-Gemeinschaft. Da ist flexibles Handeln gemäß der weltweiten Herausforderungen gefragt.

Für die Unternehmen gibt es Handlungsperspektiven auch außerhalb Europas. Wie die Financial Times Deutschland am 30. Juli meldete, forcieren die BASF die Suche nach Übernahmegoals und haben dabei stark die USA im Blick. So prüfe man beispielsweise konkret eine Übernahme des Wettbewerbers Grace mit 3,1 Mrd. Dollar Jahresumsatz. Eventuell denke man auch an den US-Konzern Rockwood. Diese Meldungen stehen zwar nicht in Zusammenhang mit den Genforschungs-Aktivitäten des Konzerns, zeigen jedoch, auch in anderen Teilen der Welt gibt es Handlungsmöglichkeiten für den deutschen Konzern.

Bei aller Kritik am Europa-Bürokratismus: Nicht vergessen werden darf, dass in Europa schon viel erreicht worden ist, auch wenn es von der Kleinstaaterei in Vor-Deutschland bis zum Schengen-Europa weit über 100 Jahre dauerte. So freuen Sie sich, wenn Sie in diesen Tagen ohne Grenzkontrollen in benachbarte EU-Länder in den Urlaub fahren können. Und Verbraucherschutz schätze ich auch, pragmatisch – und am ehesten durch fortschrittliche, schnelle Massenanalytik wie etwa künstliche Nasen kontrolliert: Ich achte auf den Geschmack von Gurken; die Krümmung ist mir dabei egal ;-)

Ihr

INHALT

Aufsätze

Isolierung und Gewinnung gesundheitsfördernder sekundärer Pflanzeninhaltsstoffe Membranverfahren holen Polyphenole aus Apfeltrester _____	248
Erforschung von Nierenbildungsprozessen bei Wirbeltieren Leichter mit Krallenfrosch-Kaulquappen _____	255
Zur Geschichte der analytischen Verfahren für die Untersuchung von Abwasser Analysenmethodik und Schadstoffaufkommen: Wie Fuchs und Igel ____	262

Rubriken

Editorial _____	241
Impressum _____	243
F & E im Bild _____	243
Unternehmen _____	244
Personalia _____	246
Förderungen / Preise _____	247
Forschung und Technik _____	272
Umfeld Wissenschaft _____	275
Literatur _____	276
Neue Produkte _____	277
Bezugsquellenverzeichnis _____	279

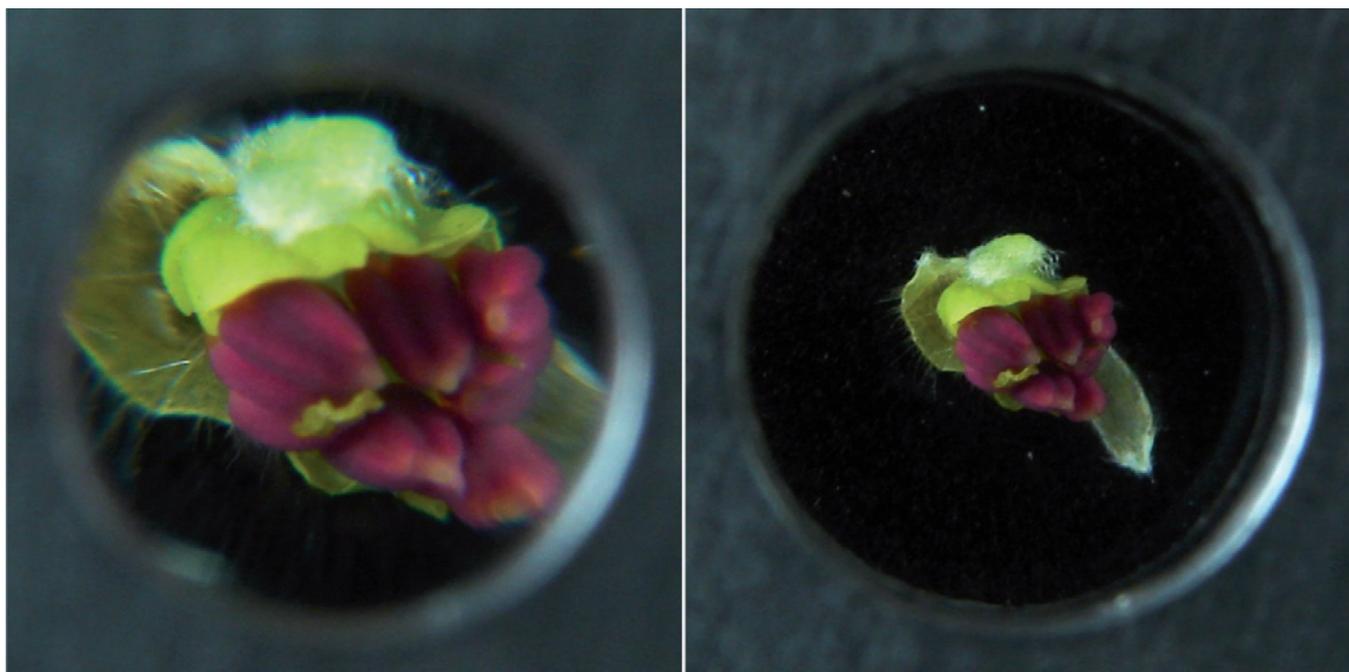


Zum Titelbild
Das Foto zeigt den Einstieg in die Frankfurter Klärbeckenanlage, die in den Jahren 1883-1887 unter der Leitung von W.H. Lindley erbaut wurde (siehe dazu den Artikel ab Seite 262; Foto: Kickuth).

CLB-Memory

Jahresbericht Lebensmittelüberwachung 2007 Einer von vier Betrieben fiel auf _____	M49
Chemie-AG der Sommerakademie 2008 in Rhöndorf Von der Stärke bis zur Glucose _____	M50
Neue Richtlinie bei der Überwachung von Badegewässern Für jedes Gewässer ein eigenes Profil _____	M54
Der alltagsorientierte Sommerferientest Allgemeinbildung in Naturwissenschaft und Technik _____	M56

Künstliche Muskeln für künstliche Linsen



Kürzlich wurden an der ETH Zürich die zehn besten Businesspläne von Jungunternehmen im Rahmen der sechsten Ausgabe des „Venture“-Wettbewerbs gekürt. Gewinner des diesjährigen Venture-Preises im Wert von 60 000 Franken ist die aus der ETH Zürich hervorgegangene Spin-off-Firma Optotune. Unter Einsatz elektroaktiver Polymere (EAP; siehe dazu auch CLB 12/2006, Seiten 472-475) stellten sie eine Linse her, deren Brechkraft sich mit Hilfe dieser „künstlichen Muskeln“ sich stufenlos variieren lässt – ähnlich wie es beim menschlichen Auge funktioniert. Wird eine elektrische Spannung an eine EAP-Linse gelegt, verändert sich deren Krümmung und dadurch die Brechkraft. Anwendungen gibt es zur Genüge, etwa für ultradünne Handys mit eingebautem optischem Zoom oder für Mikroskope mit nur einem einzigen, dafür aber variablen Objektiv. Die Bilder zeigen den Blick durch eine EAP-Linse, links ohne, rechts mit angelegter Spannung (Bilder: Optotune).

Impressum

CLB
Chemie in Labor und Biotechnik

Verlag:
Agentur & Verlag Rubikon
für technische und wissenschaftliche
Fachinformation – Rolf Kickuth
Anschrift:
CLB, Agentur & Verlag Rubikon
Bammentaler Straße 6–8
69251 Gaiberg bei Heidelberg
Deutschland
E-Mail: redaktion@clb.de

Gründungsherausgeber:
Dr. Dr. h.c. Wilhelm Foerst (†)
Prof. Dr. Wilhelm Fresenius (†)

Herausgeber:
Prof. Dr. Dr. U. Fitzner, Düsseldorf
Prof. Dr. K. Kleinermanns, Düsseldorf
Prof. Dr. Heinz-Martin Kuß, Duisburg,
Prof. Dr. J. Schram, Krefeld
Prof. Dr. Georg Schwedt, Bonn
Dr. Wolfgang Schulz, Stuttgart
Prof. Dr. G. Werner, Leipzig.

Redaktion:
Rolf Kickuth (RK, verantwortlich;
E-Mail: kickuth@clb.de),
Dr. Christiane Soiné-Stark
(CS, E-Mail: stark@clb.de).

Ständige Mitarbeiter:
Dr. Maren Bulmahn, Bensheim;
Ans de Bruin (Grafik), Heidelberg;
Prof. Dr. Wolfgang Hasenpusch, Hanau;
Dr. Mechthild Kässer, Diekhofen;
PD Dr. Röbbbe Wünschiers, Quedlinburg.

VBTA-Verbandsmitteilungen:
Thomas Wittling,
Raiffeisenstraße 41, 86420 Diedorf
Telefon (0821)327-2330
Fax (08 23 8) 96 48 50
E-Mail: info@vbta.de

Anzeigenservice:
Natalia Bajramovic
CLB, Agentur & Verlag Rubikon
Bammentaler Straße 6–8
69251 Gaiberg bei Heidelberg
Telefon (0 62 23) 97 07 43
Fax (0 62 23) 97 07 41
E-Mail: service@clb.de

Abonnementbetreuung:
Natalia Bajramovic
E-Mail: service@clb.de

Layout und Satz:
Agentur & Verlag Rubikon
Druck: Printec Offset, Ochshäuser Straße
45, 34123 Kassel

CLB erscheint monatlich.

Bezugspreise:
CLB Chemie in Labor und Biotechnik mit
der Beilage „CLB-MEMORY“. Einzelheft
– außerhalb des Abonnements – 10,00
Euro, im persönlichen Abonnement jäh-
rlich 98,35 Euro zuzüglich Versandkosten;
ermäßigter Preis für Schüler, Studenten
und Auszubildende (nur gegen Vor-
lage der Bescheinigung) jährlich 76,45
Euro zuzüglich Versandkosten, inkl. 7%
MWSt. Ausland sowie Firmenabonne-
ments (Staffelpreisliste nach Anzahl) auf
Anfrage. Bezug durch den Buchhandel
und den Verlag. Das Abonnement ver-
längert sich jeweils um ein weiteres Jahr,
falls nicht 8 Wochen vor Ende des Be-
zugsjahres Kündigung erfolgt.

Erfüllungsort ist Heidelberg. Mitglieder
des VBTA, des VCO sowie des VDC erhal-
ten die CLB zu Sonderkonditionen.

Anzeigenpreisliste:
Nr. 46 vom 01. 12. 2006.

Bei Nichterscheinen durch Streiks oder
Störung durch höhere Gewalt besteht kein
Anspruch auf Lieferung.
Die Zeitschrift und alle in ihr enthaltenen
einzelnen Beiträge und Abbildungen sind
urheberrechtlich geschützt. Jede Verwer-
tung außerhalb der engen Grenzen des
Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustim-
mung des Verlags unzulässig und straf-
bar.
Für die Rückgabe unverlangt eingesand-
ter Buchbesprechungsexemplare kann
keinerlei Gewähr übernommen werden.

ISSN 0943-6677



NACHRICHTEN & NOTIZEN

Leica Microsystems' Life Science Division richtet sich in die drei Geschäftseinheiten Life Science Research, Clinical Imaging und Nanotechnology neu aus. Durch den Erwerb der Liechtensteiner Firma Bal-Tec (Geräte zur Probenvorbereitung der Rasterelektronenmikroskopie) im Februar 2008 hat die Life Science Division ihr Produktangebot erweitert.

Die Scil Proteins Production GmbH (Halle/Saale), ein biopharmazeutisches Unternehmen, das Prozessentwicklung und Produktion von Biopharmazeutika nach GMP-Standard anbietet, hat von Roche den Produktionsauftrag für Reteplase, ein rekombinanter Plasminogen-Aktivator (rPA), erhalten.

Bayer HealthCare hat die chinesische Firma Topsun Science and Technology Qidong Gaitianli Pharmaceutical Co., Ltd. für 100 Millionen Euro übernommen. Topsun besitzt ein westlich ausgerichtetes Portfolio mit verschreibungsfreien (OTC) Arzneimitteln gegen Erkältungskrankheiten.

Thermo Fisher Scientific und Evonik Industries kooperieren im Hinblick auf die Weiterentwicklung der Schmelzextrusion für die pharmazeutische Industrie. Die Unternehmen werden in einer Niederlassung von Pharma Polymers in Mumbai, Indien, zusammenarbeiten und sich auf Machbarkeitsstudien bzw. Testläufe für Unternehmen der Pharmaindustrie konzentrieren.

Die Merck KGaA hat die LITEC-LLL GmbH in Greifswald übernommen, ein Spezialist in F&E sowie Produktion/Vermarktung von ortho-Silikat-Leuchtstoffen. Die Übernahme des 2002 gegründeten Unternehmens ermöglicht Merck den Zugang zum Geschäft der Leuchtstoffe für LEDs. Der Standort Greifswald wird beibehalten.

Die WITec GmbH (Ulm) wurde mit dem R&D 100 Award 2008 ausgezeichnet. Die Auszeichnung würdigt die automatisierte Mikroskopkombination alpha500, mit der konfokales Raman Imaging für chemische 3D Analysen und Rasterkraftmikroskopie für hochaufgelöste Oberflächenanalysen an großen Proben automatisiert durchgeführt werden kann.

Rentschler wird am Standort Laupheim erneut 14 Millionen Euro in das Unternehmen Rentschler Biotechnologie GmbH investieren. Erst vor kurzem wurde eine 50-Millionen-Euro-Investition in biotechnologische Entwicklungs- und Produktionsanlagen abgeschlossen. Noch in diesem Jahr wird der Neubau eines Logistikzentrums und die Erweiterung des Verwaltungsgebäudes begonnen. So konzentriert Rentschler alle Biotech-Aktivitäten an einem Standort.

Der Spezialchemieanbieter Cognis verkauft sein Tochterunternehmen Pulcra Chemicals (Prozesschemikalien für die Textil- und Lederindustrie) für 26,3 Millionen Euro an die türkische Fashion Chemicals GmbH & Co. KG mit Sitz in Deutschland. Damit will Cognis sich auf seine Kerngeschäfte Wellness und Sustainability konzentrieren.

Hölle & Hüttner und Intavis

Konkurrenten fusionieren

Die Tübinger Hölle & Hüttner AG übernimmt rückwirkend zum 1. Januar 2008 das gesamte Aktienkapital der Kölner Intavis Bioanalytical Instruments AG.

Beide Unternehmen entwickeln und vertreiben Systeme zur Automatisierung biochemischer und molekularbiologischer Verfahren. Der Kauf macht Hölle & Hüttner im Forschungsbereich zum weltweit einzigen kommerziellen Anbieter von Automaten zur In-situ-Hybridisierung und für die Immunhistochemie. Dabei handelt es sich um spezielle Verfahren zum Nachweis bestimmter DNA- oder RNA-Sequenzen bzw. von Proteinen in einzelnen Zellen, Geweben oder ganzen Organismen.

Rechtlich bleiben Hölle & Hüttner und Intavis auch in Zukunft zwei eigenständige Unternehmen. Mit der Vertragsunterzeichnung wird Peter

Beck zum Vorstand der INTAVIS AG, Dr. Steffen Hüttner wird den Vorsitz des Aufsichtsrats übernehmen; beide waren bislang Vorstände von Hölle & Hüttner. Der bisherige Alleinaktionär und Vorstand der Intavis AG, Dr. Heinrich Gausepohl, wird weiterhin als leitender Angestellter im Unternehmen tätig sein.

Die Technik der In-situ-Hybridisierung macht es möglich, das Vorhandensein der Krankheitsgene im Mikroskop mit vergleichsweise geringem Aufwand zu bestimmen. Das Verfahren findet überall dort Anwendung, wo es nötig ist, bestimmte Gene oder DNA- bzw. RNA-Sequenzen „in-situ“, das heißt in den natürlichen Strukturen, aufzuspüren und sichtbar zu machen, beispielsweise in der Pränataldiagnostik, beim Nachweis bestimmter Viren im menschlichen Organismus oder von Salmonellen in Lebensmitteln.

Wissenschaftsregion Elsass

Alsace BioValley in Strasbourg kündigte den Bau eines 11 Millionen Euro teuren neuen Gebäudes für die Biowissenschaften an. Es wird das „Zentrum für integrative Biologie“ (CBI) sowie das „Plattform-Zentrum für Forschung und Services“ beherbergen. Das 2795 m² große Gebäude wird im „Innovation Park Illkirch“ in der Nähe des Instituts für Genetik und Molekular- und Zellbiologie (IGBMC, Institut de Génétique et de Biologie Moléculaire et Cellulaire) errichtet. Das Projekt wird von der Region Elsass und Frankreich unterstützt. Der „Cluster Alsace Biovalley“ bündelt die regionalen Aktivitäten von Universitäten und Industrie im Bereich Life Sciences und Gesundheit, und ermöglicht mehr als 200 Unternehmen, 60 Laboratorien und 15 000 Beschäftigten Zugang zu Finanzmitteln und Dienstleistungen.

Eurofins expandiert durch Raisio in Finnland

Der deutsch-französische Analyse-dienstleister Eurofins Scientific hat mit Wirkung vom 1. September mit der finnischen Raisio-Gruppe einen Outsourcing-Vertrag abgeschlossen. Man wird Raisios Lebensmittel- und Getreidetestlaboratorien übernehmen, im Gegenzug dafür in den nächsten fünf Jahren die von dem finnischen Lebens- und Futtermittelhersteller benötigten Analysedienstleistungen durchführen. Eurofins kann die Labors aber auch für Dienstleistungen an andere Firmen nutzen. Im Oktober 2007 akquirierte der Labor-dienstleister bereits Lantmännen Analycen im finnischen Tampere. Eurofins hat nun eine Ausgangsbasis, um ein Netz von Laboren in Finnland aufzubauen. Mit der Bündelung von Labordienstleistungen sollen Kunden zu schnelleren Ergebnissen kommen. Selbst will man seine Renditen verbessern.

Ballastwasser-Reinigungsanlage vom ttz Bremerhaven

Verschleppen von Mikroorganismen vermeiden

Gemeinsam mit Wissenschaftlern aus England, Norwegen, Frankreich, Portugal, Israel, Spanien und der Türkei entwickelt der Forschungsdienstleister ttz Bremerhaven im Projekt „Nachhaltige Ballastwasser-Reinigungsanlage“ (BaWaPla) ein System zur sicheren und kostengünstigen Reinigung des Ballastwassers von Schiffen. Damit soll das Verschleppen von Organismen in fremde Ökosysteme vermieden werden.

Die Schifffahrt ist ein bedeutender Faktor für die Weltwirtschaft. 90 Prozent des europäischen Außenhandels werden auf dem Seeweg abgewickelt. In den Häfen Europas werden jährlich mehr als eine Milliarde Tonnen Fracht gelöscht und zwei Milliarden Tonnen Ballastwasser in Hafengewässer entsorgt. Rund 10 000 Lebewesen überqueren täglich im Ballastwasser die natürlichen Grenzen ihres Lebensraumes. Fremdorganismen wie Plankton, Muscheln, Viren und Bakterien aus aller Welt mischen sich in den Hafenbecken und gelangen von dort in die angrenzenden Meere. Einige Vertreter wurden bereits vor über 100 Jahren in fremde Gewässer eingeschleppt: Die chinesische Wollhandkrabbe hat sich inzwischen in europäischen Meeren von Finnland bis Südfrankreich ausgebreitet.

Um ausreichend Stabilität zu gewinnen, pumpen Schiffe während des Ladevorgangs Wasser aus dem Hafenbecken als „Ballast“ in ihre Tanks, um Tiefgang zu gewinnen. Im Zielhafen wird dieses Wasser wieder abgelassen. Dabei gelangen Mikroorganismen in fremde Ökosysteme, in denen sie neue Nischen besetzen. Die „blinden Passagiere“ gefährden damit die natürliche Balance, da sie in einer fremden Nahrungskette keine

Fressfeinde haben. So konkurrieren sie mit anderen Lebewesen um Nahrung oder verdrängen heimische Spezies, die einen festen Platz in der Nahrungskette von Fischen haben. Die Fischereibranche bekommt den wirtschaftlichen Schaden direkt zu spüren.

Dieses Umweltproblem hat sich durch den technischen Fortschritt verschärft, der Schiffsantriebe leistungsstärker macht und somit die Transportdauer verkürzt: Bei geringeren Fahrtzeiten erhöht sich die Überlebenschance der Organismen im Rumpf der Schiffe. Besonders Häfen mit viel Schiffsverkehr sind von diesem Problem betroffen. Die Reinigung des Ballastwassers verursacht bisher enorme Kosten: Rund 30 000 Euro fallen momentan für ein kleines Frachtschiff pro Entladung an. Solange die Reinigung des Ballastwassers nicht verbindlich geregelt ist, werden diese Kosten gern eingespart.

Die Reinigung des Wassers im Tank automatisch und effizient durchzuführen, ist das gemeinsame Ziel der Projektpartner von BaWaPla. Das Herzstück dieser Reinigungsmethode ist ein elektrochemischer, seewasserbetriebener Generator, der gemeinsam von den Projektpartnern entwickelt wird. Ein Standard-Generator, der Wasser mittels CME-Technologie (Cell Membrane Electrolysis) desinfiziert, wurde von dem wissenschaftlichen Partner LVPG International GmbH entwickelt und an der Technische Universität Istanbul in Betrieb genommen. „Die Ergebnisse der Analysen aus der experimentellen Phase des 2006 begonnenen Projektes flossen in die Konstruktion des Gerätes ein“, so Filiz Aslan vom Umweltinstitut des ttz Bremerhaven, die das EU-Projekt leitet. Inzwischen sind die Partner dem „Universalverfahren“ für alle Wasserqualitäten und Schiffstypen be-



Die Larve des Vielborster-Wurms (Polychaeta), der zur Klasse der Ringelwürmer gehört, wird durch Ballastwasser weltweit verbreitet (Abb.: Uni Newcastle).

reits einen entscheidenden Schritt nähergekommen. Insbesondere die Kombination von CME, Filter- und UV-Technologie hat in umfassenden Versuchen vielversprechende Ergebnisse geliefert.

Da der ökologische Handlungsdruck weiter wächst, ist ein hohes Marktpotential gegeben. Die Internationalen Richtlinien der IMO (International Maritime Organization) schreiben bereits vor, dass alle Schiffe zwischen 2009 und 2016 beginnen müssen, einen Ballastwasser- und Sedimentbetriebsplan zur Dokumentation der Ballastwasserreinigung zu führen. Bisher ist es noch die Ausnahme, dass Staaten die Vorgaben unterzeichnen. Noch gibt es nur wenige marktreife und geprüfte Systeme. Die bisher eingesetzten Methoden reichen von der mechanischen Behandlung (Filtrierung) über die Desinfektion mit chemischen Stoffen wie Chlor oder Ozon zu physikalischen Verfahren wie Erwärmung oder den Einsatz von Ultraschall. Allerdings kann keine dieser Methoden allein den IMO-Standard bei allen Schiffstypen und Wasserqualitäten erreichen.

DGEM Der Mediziner **Prof. Dr. Arved Weimann** (51) hat als neuer Präsident der DGEM (Deutsche Gesellschaft für Ernährungsmedizin) e.V. aus Leipzig für 2 Jahre sein Amt angetreten. Sein Vorgänger Prof. Dr. Georg Kreyman gehört als 1. Vizepräsident weiter dem Präsidium an.



Weimann

HELMHOLTZ-Gemeinschaft Neuer Geschäftsführer der Helmholtz-Geschäftsstelle in Berlin wird zum 1. Oktober für zunächst fünf Jahre der 44-jährige Biologe und Forschungsmanager **Dr. Rolf Zettl**. Zettl leitet zurzeit den Geschäftsbereich Strategische Unternehmensentwicklung bei der Charité - Universitätsmedizin Berlin.



Zettl

IMMATICS Die immatics biotechnologies GmbH aus Tübingen hat den Biologen **Paul G. Higham** zum Chief Executive Officer (CEO) ernannt. Paul Higham war zuvor bei Ark Therapeutics Group plc als als Director Commercial Development tätig.



Higham

LEICA MICROSYSTEMS **Dr. Stefan Traeger** (40) wurde zu Beginn des Jahres Geschäftsführer bei Leica Microsystems. Er übernahm die Position von Dr. Martin Haase. Der promovierte Physiker war zuvor in verschiedenen Bereichen und Positionen mit zunehmender Management-Verantwortung beim Zeiss Konzern tätig.



Traeger

WYETH **Andreas Krebs** (50), seit fünf Jahren Vorsitzender der Geschäftsführung von Wyeth Deutschland in Münster und Vorstandsmitglied im Verband forschender Arzneimittelhersteller (VFA, Berlin) ist zum „President Europe, Middle-East, Africa (EMEA) und Canada“ ernannt worden. Sein neuer Dienstsitz ist das Wyeth Pharmaceutical Headquarter in Collegeville, USA. Vor seiner Zeit bei Wyeth hat Andreas Krebs fast 20 Jahre bei Bayer gearbeitet und verschiedene Leitungsfunktionen in Marketing und Vertrieb in Europa, Lateinamerika, Asien und Kanada ausgeübt.



Krebs



Hofmann



Walther



Krebs

EHRUNGEN

Der **Millennium-Technologiepreis 2008** wurde **Prof. Robert Langer** (60) vom Massachusetts Institute of Technology (MIT) für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Medikamentenapplikation und der Züchtung künstlicher Gewebe verliehen. Die Stiftung Technology Academy Finland vergibt diesen weltweit höchstdotierten Technologiepreis (800 000 Euro) für Innovationen, die die Lebensqualität der Menschen verbessern und die nachhaltige Entwicklung unterstützen.

Der **Kyoto-Preis**, neben dem Nobelpreis eine der weltweit höchsten Auszeichnungen (50 Millionen Yen, rund 300 000 Euro) für das Lebenswerk herausragender Persönlichkeiten in Kultur und Wissenschaft, geht im Bereich Grundlagenforschung in diesem Jahr an den Molekularbiologen **Dr. Anthony Pawson**. Mit seiner Forschung wies Pawson die Existenz und den Einfluss von Adapter-Molekülen nach, die bei der Signalübertragung in lebenden Zellen eine entscheidende Rolle spielen. Geboren 1952 in England, forscht Pawson heute am Samuel Lunenfeld Research Institute der Universität Toronto, Kanada.

Der Chemiker **Prof. Dr. Peter Hofmann** von der Universität Heidelberg wird mit **Emil-Fischer-Medaille** der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) ausgezeichnet. Hofmann entwickelte die Theoretische Chemie erstmalig zu einem Werkzeug für das Verständnis metallorganischer Katalysatoren, ein richtungsweisender Schritt für die moderne Katalyse.

Der deutsche Forscher **Andreas Walther** erhielt den mit 7500 Euro dotierten ersten Preis bei den **DSM Science & Technology Awards (South) 2008**. Dem Preisträger ist es gelungen, neue Klassen polymerischer Werkstoffe mit ungewöhnlichen Eigenschaften zu entwickeln, die auf Janus-Partikeln

basieren. Diese Partikel sind durch Oberflächen mit unterschiedlichen Eigenschaften gekennzeichnet, die spezielle und individuelle Wechselwirkungen mit anderen Materialien ermöglichen. Sie bieten Anwendungsmöglichkeiten in der Nanotechnologie und der Materialwissenschaft und bereiten den Weg für die Entwicklung neuartiger biochemischer Sensoren, neuer Vehikel zur Medikamentenverabreichung, mehrteiliger Speicher- und Abgabearmaturen oder hochgradig oberflächenaktiver Teilchen.

Für den Nachweis, dass Herzmuskelstammzellen in der Lage sind, die Pumpfunktion des Herzens bei Herzschwäche zu verbessern, hat Privatdozent **Dr. Martin Bergmann** den mit 10 000 Euro dotierten **Wilhelm P. Winterstein-Preis** der Deutschen Herzstiftung erhalten. Durch die Veränderung des Genschalters beta-catenin konnte er die Regeneration des Herzens deutlich steigern. Die Arbeitsgruppe von Dr. Bergmann, der seit kurzem als leitender Oberarzt in der Asklepios-Klinik St. Georg Hamburg tätig ist, gehört zur MDC (Max Delbrück Centrum für Molekulare Medizin Berlin-Buch)-Forschungsgruppe.

Prof. Dr. Klaus Ditrich, Mitarbeiter der biokatalytischen Forschung der BASF, wird mit der „**Siegfried Medaille für zukunftsweisende Arbeiten in der Prozesschemie**“ ausgezeichnet. Das Schweizer Unternehmen Siegfried Ltd, Zofingen, verleiht den mit 10 000 Schweizer Franken dotierten Preis in Zusammenarbeit mit dem Institut für organische Chemie der Universität Zürich alle zwei Jahre. Ausgezeichnet werden Ditrichs Arbeiten zur Entwicklung technisch realisierbarer Produktionsverfahren für optisch aktive Amine, Alkohole und Carbonsäuren. Diese chiralen Zwischenprodukte sind Schlüsselbausteine bei der Synthese von Wirkstoffen für Pflanzenschutzmittel und Pharmazeutika.

Schüler-

Physikwettbewerb

„Exciting physics“ heißt der bundesweite Schülerwettbewerb, den die Deutsche Physikalische Gesellschaft und die Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg gestartet haben. Teilnehmen können Schüler der Jahrgangsstufen 5 bis 13 mit technischen Konstruktionen der „Marke Eigenbau“, darunter Tauchboote, Papierbrücken und Musikmaschinen. Die jungen Tüftler sollen ihre Apparaturen beim Wissenschaftsfestival „Highlights der Physik 2008: Quantensprünge“ vorstellen, das vom 14. bis 18. September 2008 in Halle stattfinden wird. Zu gewinnen gibt es Experimentierkästen, Roboter-Bausätze, Bücher und weitere wertvolle Sachpreise. Anmeldeschluss ist der **1. September 2008**. Weitere Informationen unter www.exciting-physics.de. Partner der Veranstaltung sind unter anderem die Wilhelm und Else-Heraeus-Stiftung.

Preis für Infektionsforschung

Die Akademie der Wissenschaften in Hamburg schreibt erstmals den Hamburger Wissenschaftspreis aus, gestiftet von der Hamburgischen Stiftung für Wissenschaft, Kultur und Entwicklung Helmut und Hannelore Greve und mit 100 000 Euro dotiert. Thema der Ausschreibung für 2009 ist „Infektionsforschung“. Ausgezeichnet wird ein in Deutschland tätiger Wissenschaftler oder eine Forschergruppe. Kriterien sind die Qualität der wissenschaftlichen Arbeit, die Zukunftsorientierung der Forschungsergebnisse und der vorgeschlagene Verwendungszweck für das Preisgeld. Vorschläge können bis zum **31. Oktober 2008** an den Präsidenten der Akademie gerichtet werden. Der Preis wird im November 2009 verliehen. Weitere Informationen unter www.awhamburg.de.

Kanalisation geht uns alle an

Auch in diesem Jahr ruft das IKT (Institut für Unterirdische Infrastruktur) in Gelsenkirchen die Mitarbeiter von Kanalnetzbetreibern, wie Stadtentwässerungen, Tiefbauämtern und Stadtwerken dazu auf, sich um den „Oscar der Kanalbranche“ zu bewerben. Der „Goldene Kanaldeckel“ des IKT geht im Jahr 2008 bereits in die siebte Runde. Ziel des Goldenen Kanaldeckels ist es, die Bedeutung der Kanalisation in das Bewusstsein der Öffentlichkeit zu rufen. Mit dem Preis werden spezielle Leistungen einzelner Mitarbeiter prämiert. Der Öffentlichkeit wird damit beispielhaft verdeutlicht, welche Technologien, welche wirtschaftliche

Dimension und welche Leistungen für den Gewässerschutz hinter einer als selbstverständlich wahrgenommenen Abwasserableitung stehen. Der Wettbewerb wird im gesamten Bundesgebiet öffentlich ausgelobt und für die drei Schwerpunkte Neubau, Sanierung und Betrieb verliehen (1. Preis 3000 Euro, 2. Preis 2000 Euro und 3. Preis 1000 Euro). Die Bewerbung muss bis zum **29. August 2008** an das IKT gesendet werden. Die Preisverleihung erfolgt auf dem Forum „Goldener Kanaldeckel - Bau, Betrieb und Sanierung“, am 28. und 29. Oktober 2008. Weitere Informationen unter www.ikt.de/goldenerkanaldeckel2008.

Preis für Präzisionsmessungen

Wer ihn haben möchte, muss messtechnische Höchstleistungen vollbringen: Der mit 20 000 Euro dotierte Helmholtz-Preis ist die bedeutendste deutsche Auszeichnung in der Welt der Metrologie. Alle zwei Jahre ehrt der Helmholtz-Fonds und der Stifterverband für die Deutsche Wissenschaft mit ihm europäische Wissenschaftler für Präzisionsmessungen in Physik, Chemie und Medizin. Gesucht sind wissenschaftliche und technologische aktuelle Forschungsarbeiten auf dem Gebiet des Messwesens, die entweder einen Grundlagenbei-

trag leisten oder auf konkrete Anwendungen zielen. Die Arbeit muss dabei im europäischen Raum oder in Kooperation mit Wissenschaftlern, die in Deutschland arbeiten, entstanden sein. Wissenschaftler können ihre Bewerbungen bis zum **31. Dezember 2008** einreichen bei: Vorsitzender des Helmholtz-Fonds e.V. Prof. Dr. Ernst O. Göbel, Präsident der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Bundesallee 100, 38116 Braunschweig. Weitere Informationen unter www.ptb.de/de/aktuelles/hvh oder www.helmholtz-fonds.de.

Naturstoff-Forschung

Die Dechema e.V. und ihr Arbeitsausschuss „Niedermolekulare Naturstoffe mit biologischer Aktivität“ schreiben für 2009 den Doktoranden- und den Nachwuchswissenschaftler-Preis für Naturstoff-Forschung aus. Auf den mit 3000 Euro dotierten Nachwuchswissenschaftler-Preis können sich junge Wissenschaftler mit abgeschlossener Promotion bewerben, die mit richtungweisenden Arbeiten in der Naturstoff-Forschung hervorgetreten sind, insbesondere auf Grenzgebieten

zwischen Biologie und Chemie. Auf den mit 500 Euro dotierten Preis können sich Wissenschaftler mit Promotionsarbeiten aus den Arbeitsgebieten der Naturstoff-Forschung bewerben. Die Bewerbungen und Vorschläge für die Preise sind bis zum **15. November 2008** einzureichen bei: Dr. Dirk Holtmann, Dechema e.V., Postfach 15 01 04, 60061 Frankfurt. Die Auszeichnungen werden während der 21. Irseer Naturstofftage (25.-27. Februar 2009, Kloster Irsee) vergeben.

Membranverfahren holen Polyphenole aus Apfeltrester

Eva Nowak, Wolfgang Fichtner, Hochschule Darmstadt

Ulf Schubert, Senad Novalin, Universität für Bodenkultur, Wien

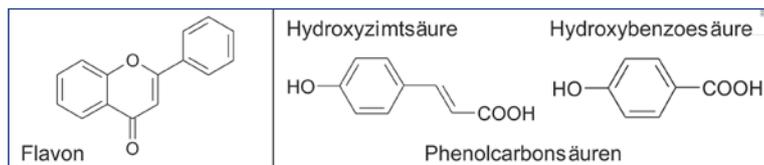


Abbildung 1: Grundstruktur der Flavonoide und zwei Phenolcarbonsäuren.

Die Autoren (v.l.):

Dr. Ulf Schubert studierte in Darmstadt und fertigte seine Diplomarbeit bei Prof. Dr. Wolfgang Fichtner und Prof. Dr. Karl Maly an der Höheren Bundeslehr- und Versuchsanstalt für chemische Industrie in Wien an. Es folgte, parallel zu einer Industrietätigkeit, ein Studium an der Universität Rostock. Während der letzten Jahre war er wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dr. Senad Novalin in Wien und schloss diese Tätigkeit 2008 mit der Promotion ab. Er arbeitet nun für die Deutsche VTU – Engineering GmbH in Frankfurt/Main.

Dipl.-Ing. (FH) Helen Rickhoff studierte Chemische Technologie an der Hochschule Darmstadt. Sie war ebenfalls Mitarbeiterin bei Prof. Novalin und arbeitet jetzt bei der STADA Arzneimittel AG, Bad Vilbel.

Dipl.-Ing. (FH) Eva Nowak studierte Chemische Technologie an der Hochschule Darmstadt und fertigte ihre Diplomarbeit 2008 an der Universität für Bodenkultur Wien bei Prof. Dr. Senad Novalin an. Sie ist jetzt bei der Firma Bosch in Bamberg tätig.

Prof. Dr. Wolfgang Fichtner lehrt am Fachbereich Chemie- und Biotechnologie der Hochschule Darmstadt Anorganische, Analytische und Organische Chemie. Sein Hauptarbeitsgebiet ist die Reinhaltung der Luft.

A.o. Univ. Prof. Dr. Senad Novalin forscht und lehrt an der Universität für Bodenkultur Wien, Abteilung Lebensmittelbiotechnologie, Department für Lebensmittelwissenschaften und -technologie.



Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Untersuchungen zur Isolierung und Gewinnung gesundheitsfördernder sekundärer Pflanzeninhaltsstoffe (Polyphenole) aus Apfeltrester. Dabei kamen Membranverfahren (feine Ultra- und Nanofiltration) zum Einsatz, die die Inhaltsstoffe aus Apfeltresterextrakten fraktionieren und aufkonzentrieren sollen.

Zunächst wurde der Apfeltrester vorbehandelt, um ihn in Form eines polyphenolreichen Extraktes für den nächsten Schritt der Membranfiltration einsetzen zu können (Prozessparameter: Zweistufenextraktion Ethanol/Wasser mit 20 Vol.-% EtOH, Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis 1:4, 50 °C, 2 Stunden).

Die verwendeten Membranverfahren umfassten eine Querstromfiltration mit keramischen Membranen im Technikumssmaßstab und eine Filtration mit organischen Membranen in einer Rührfiltrationszelle im Labormaßstab. Zunächst wurden die keramischen Membranen mit verschiedenen Porengrößen [Molecular Weight Cut-Off (MWCO) 1, 3, 5, 8 und 15 kDa] hinsichtlich ihrer Permeatflüsse und ihres Rückhaltevermögens untersucht. Zusätzlich wurden verschiedene Überströmgeschwindigkeiten angelegt und eine Untersuchung mit unterschiedlichen Klärgraden des Feeds (dem zugeführten Stoffstrom) durchgeführt.

Des Weiteren standen Leistungsfähigkeit und Rückhaltevermögen organischer Membranen (MWCO 200 Da, 1, 4 und 10 kDa) im Vordergrund des Interesses. Es zeigte sich, dass mittels Membranen eine teilweise Aufreinigung und Aufkonzentrierung der Polyphenole möglich sind, wobei die Membrandeckschicht die Rückhalteigenschaften maßgeblich beeinflusst.

Polyphenole

Polyphenole gehören zu den sekundären Pflanzenwirkstoffen und werden im Sekundärstoffwechsel der Pflanze produziert. Die gesundheitsfördernde Wirkung der sekundären Pflanzenstoffe auf den Menschen wird durch epidemiologische Studien und In-vitro-Versuche weitestgehend bestätigt, wobei die pharmazeutischen Wirkungen in den häufigsten Fällen eine präventive Maßnahme darstellen.

Als „Polyphenole“ werden alle Substanzen zusammengefasst, die auf der Struktur des Phenols basieren. Durch verschiedene Modifizierungen entsteht eine Viel-

zahl von unterschiedlichen chemischen Strukturen mit verschiedenen Funktionen und Wirkungsweisen. Die relevanten Polyphenole in den Früchten, also auch im Apfel, sind die Phenolcarbonsäuren und deren Derivate, die Flavonoide mit dem Grundkörper Flavon (Abbildung 1) und niedermolekulare Phenole, wobei letztere zu den flüchtigen Inhaltsstoffen gehören und somit nicht genauer betrachtet werden [1].

Ein frischer Apfel hat einen Pflanzenphenolanteil von etwa 0,01 bis 1% des Frischgewichtes. Die Verteilung der phenolischen Verbindungen im Apfel ist sehr ungleichmäßig und verändert sich mit dem Reifegrad der Frucht. Allgemein liegt der Polyphenolgehalt in den Schalen und Kernen deutlich höher als im Fruchtfleisch. Somit könnte der Apfeltrester, welcher überwiegend aus Schalen und Kernen besteht, eine sehr geeignete Rohstoffquelle zur Polyphenolgewinnung darstellen [1].

Die wesentlichen im Apfel vertretenen Polyphenolklassen sind Hydroxyzimtsäureverbindungen, Flavonole, Procyanidine, Anthocyane und monomere Flavan-3-ole. Außerdem existieren noch die Dihydrochalkone, welche lange Zeit nur im Apfel nachweisbar waren und somit als Stoffnachweis für Äpfel galten. In Tabelle 1 sind die wichtigsten phenolischen Apfelinhaltsstoffe und ihre Konzentrationen aufgelistet.

Membranfiltration

Der Schwerpunkt der durchgeführten Untersuchungen [2] besteht in der Anwendung der Membranfiltration, besonders der feinen Ultra- und Nanofiltration. Es wird eine dynamische Filtration in Form einer Querstromfiltration (Cross-Flow-Filtration) angewendet.

Membranverfahren werden hinsichtlich ihrer Trenneigenschaften (Rückhaltevermögen) in Umkehrosmose, Nano-, Ultra- und Mikrofiltration eingeteilt. Das Molekül gilt als zurückgehalten, wenn von einer Rückhaltung (Gleichung 1) über 90 % ausgegangen werden kann [3]:

$$R_i = 1 - \frac{c_{i,Permeat}}{c_{i,Feed}} \cdot 100\% \quad \text{Gleichung 1}$$

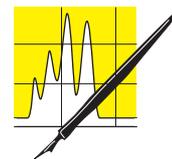
R_i = Rückhaltung einer Komponente i

$c_{i,Permeat}$ = Konzentration einer Komponente i im Permeat

$c_{i,Feed}$ = Konzentration einer Komponente i im Feed

Die Membranen bestehen aus organischen sowie anorganischen Materialien. Um eine ausreichende Filterleistung zu erhalten, werden in industriellen Membrananlagen die Membranflächen in ein System eingebracht. Die kleinste austauschbare Membraneinheit wird als „Modul“ bezeichnet. Um die verschiedenen Möglichkeiten des Filtrationsprozesses vergleichen und beurteilen zu können, werden Permeatflüsse (Permeat: gefiltertes Fluid) und Rückhaltungen angegeben [4], [5]. Der Permeatfluss ist ein wichtiger Aspekt im Bereich der Membranfiltration. Er spiegelt unter anderem die Wirtschaftlichkeit einer Anlage wider. Während des

Einsatzes der Membranen finden verschiedene begrenzte Vorgänge statt, welche den Permeatfluss deutlich beeinflussen und somit die Wirtschaftlichkeit der kompletten Anlage verändern [4]. Großen Einfluss nehmen



AUFSÄTZE

Tabelle 1: Bisher identifizierte phenolische Apfelinhaltsstoffe, ihre durchschnittlichen Konzentrationen im Apfel und ihr Molekulargewicht [1]

Nachgewiesene Polyphenole	Gehalt in mg/kg Frischgewicht	M [g/mol]
Hydroxyzimtsäure-Verbindungen		
Chlorogensäure (5-Caffeoyl-L(-)-chinasäure)	62 – 385	354,31
Kryptochlorogensäure (4-Caffeoyl-L(-)-chinasäure)	0 – 12	354,31
4-Coumaroyl-L(-)-chinasäure	Spuren – 32	338,31
5-Coumaroyl-L(-)-chinasäure	Spuren – 9	338,31
Caffeoylglucose	0 – 6	359,32
Coumaroylglucose	1 – 19	343,32
Feruloylglucose	0 – 9	373,35
Flavonole		
Quercetin-3-galaktosid (Hyperosid)	5 - 39	482,36
Quercetin-3-glucosid (Isoquercitrin)	3 - 16	464,10
Quercetin-3-rutinosid (Rutin)	1 - 10	664,85
Quercetin-3-arabinosid (Avicularin)	8 - 25	452,33
Quercetin-3-rhamnosid (Quercitrin)	3 - 19	466,36
Quercetin-3-xylosid	4 - 10	452,33
Dihydrochalkone		
Phlorizin (Phloretin-2-glucosid)	10 – 158	436,40
Phloretin-2-xylosylglucosid	11 - 230	586,53
Flavan-3-ole		
(+)-Catechine	Spuren – 27	290,27
(-)-Epicatechine	2 – 129	290,27
Procyanidine		
B1	0,07 – 0,42 mg/Apfel	578,56
B2	0,67 – 2,50 mg/Apfel	578,56
B5	0,06 – 0,22 mg/Apfel	578,56
C1	0,33 – 1,29 mg/Apfel	866,83
Σ Procyanidine	1420 - 3240	
Anthocyane		
Cyanidin-3-galaktosid	0,1 – 8 mg/g Apfelschale	467,22
Cyanidin-3-xylosid	n.b.	437,19
Cyanidin-3-arabinosid	n.b.	437,19
Cyanidin-3-glucosid	n.b.	449,42
acylierte Cyanidin-3-glykoside	n.b.	
Σ Cyanidin-3-glykoside	1 mg/g Apfelschale	

beispielsweise Foulingvorgänge und sich ausbildende Sekundärmembranen [6].

Versuchsaufbau und Durchführung

Der Versuchsablauf wird in mehrere Teilabschnitte untergliedert. Zunächst wird der Apfeltrester (Tafeläpfel und Boskop, Verhältnis 1:1) zerkleinert und anschließend extrahiert. Danach wird eine Fest-Flüssig-Stoffabtrennung durchgeführt. Nach einer eventuellen weiteren Klärung mittels eines Tellerseparators ist das Extrakt bereit für die einzelnen Membranfiltrationsschritte zur Isolierung und Aufkonzentrierung der Polyphenole.

Organische Flachmembranen

Zur Untersuchung der Flachmembranen wurde eine Hochdruckfiltrationszelle aus Edelstahl verwendet. Die Flachmembran wird entsprechend zugeschnitten und mit der Trennschicht nach oben auf die poröse Metallscheibe eingesetzt. Die Membran besitzt eine Filterfläche von 0,01767 m². Zylinder und Boden werden fest miteinander fixiert und stehen auf einem Magnetrührer. Durch einen im Zylinder integrierten Magnetstab wird eine Strömung erzeugt, welche einen Cross-Flow-Betrieb simuliert. Der obere Verschluss ist mit einem integrierten Thermo- und Manometer ausgestattet und wird mit massiven Schrauben mit dem Zylinder verbunden. Eine angeschlossene Stickstoffflasche erzeugt den retentatseitigen Druck als treibende Kraft der Filtration.

Abbildung 2: Schematischer Aufbau und Foto einer Nanofiltrationszelle.

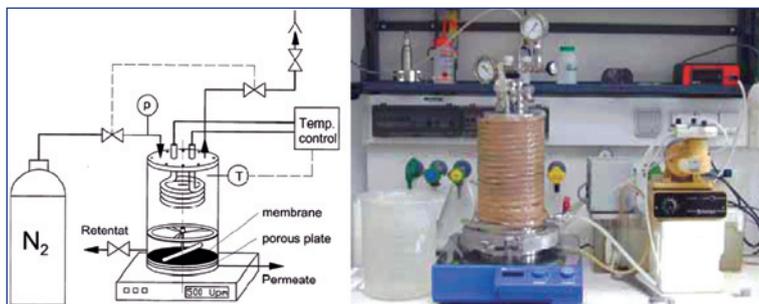
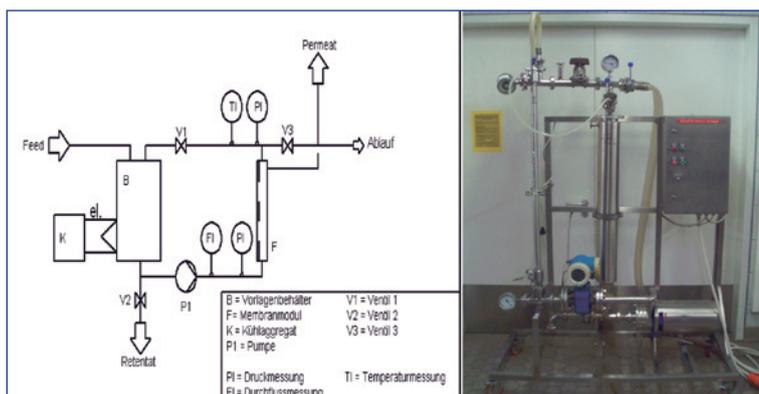


Abbildung 3: Aufbau der Ultrafiltrationsanlage zur Untersuchung keramischer Membranen.



Das Permeat, dessen Volumenstrom periodisch gemessen wird, verlässt die Apparatur über einen Silikon-schlauch. Um Vergleiche anstellen zu können, wird der Permeatfluss auf eine einheitliche Temperatur korrigiert und in [L/h m²] angegeben. Abbildung 2 verdeutlicht den Aufbau der Nanofiltrationsanlage.

Es wurden Membranen mit den Molecular Weight Cut Offs (MWCO) von 10 kDa (5 bar), 4 kDa (7 bar), 1 kDa (30 bar), 200 Da (30 bar) innerhalb einer Kaskadenschaltung untersucht. Die angelegten Drücke richteten sich nach der maximalen Belastbarkeit der Membranen sowie nach den in der Industrie gebräuchlichen Drücken. Vor und nach jeder eigentlichen Messung wurde die Membran mit 10%iger Natronlauge gereinigt und anschließend der Wasserflux bestimmt. Das rohe Apfel-extrakt wurde durch eine Mikrofiltration vorgereinigt.

Keramische Röhrenmembranen

Zur Untersuchung der keramischen Membranen wurde eine Ultrafiltrationsanlage (Abbildung 3) verwendet. Die Hauptkomponenten dieser Anlage sind ein Rohrmodul aus Stahl, ein Doppelmantelvorlagenbehälter und eine Kreiselpumpe. Das zu filtrierende Extrakt wird mithilfe der Pumpe durch das Rohrmodul mit entsprechender Überströmgeschwindigkeit gepumpt. Um den gewünschten Arbeitsdruck (mittlere Transmembrandruck: 3,25 bar) zu erreichen, wird über ein Ventil ein Druckgefälle aufgebaut, wodurch sich das fließende Medium stark erwärmt und daher eine Kühlung erfolgen muss. Der Permeatfluss wird periodisch gemessen.

Es wurden 5 anorganische Membranen mit verschiedenen MWCOs (15 kDa, 8 kDa, 5 kDa, 3 kDa, 1 kDa) getestet. Zusätzlich wurde der Einfluss verschiedener Klärgrade des Feeds und drei Überströmgeschwindigkeiten (6 m/s, 4,5 m/s, 3 m/s) untersucht. Vor und nach jeder eigentlichen Messung wurde die Membran mit 10%iger Kalilauge bei 50 °C gereinigt und anschließend der Wasserflux bestimmt.

Analytik

Um Aussagen über die Selektivität verschiedener Membranen treffen zu können, müssen analytische Bestimmungsmethoden eingesetzt werden. Die Trennleistungen verschiedener Membranschritte werden mit der Bestimmung der antioxidativen Kapazität, der Gesamtphenol- sowie der Phenolgehaltanalytik, der Zucker- und Säureanalytik und der Ionenchromatographie charakterisiert. Die angewendeten Methoden lehnen sich an die Arbeit von Schubert [7] an.

Ergebnisse und Diskussion

Die verschiedenen Membranen werden anhand ihrer Rückhaltevermögen und Permeatflüsse beurteilt. Der Permeatfluss ist jedoch temperaturabhängig und muss daher, um die einzelnen Membranfiltrationen vergleichen zu können, auf eine Bezugstemperatur (hier: 30

°C) korrigiert werden. Die Viskosität von Wasser ändert sich pro Kelvin um ca. 2 bis 3 %, was auf den Permeatfluss durch eine Temperaturkorrektur übertragen werden kann (Gleichung 2):

$$\dot{J}_{\text{korr}} = \dot{J} + \frac{\dot{J} \cdot (3\% / K) \cdot \Delta T}{100\%}$$
 Gleichung 2

\dot{J}_{korr} = korrigierter Permeatfluss
 \dot{J} = gemessener Permeatfluss
 ΔT = Bezugstemperatur - T_{gemessen}

Keramische Röhrenmembranen

Die Permeatflüsse der eingesetzten keramischen Membranen 1, 3, und 5 kDa sowie 8 und 15 kDa werden in zwei Diagrammen dargestellt (Abbildungen 4 und 5), da diese aufgrund von unterschiedlichen Membranfertigungsschritten bezüglich der Permeatflüsse nicht direkt miteinander verglichen werden können. Bei der Membranfiltration wurde bei allen keramischen Membranen ein mittlerer Transmembrandruck von 3,25 bar angelegt und bei einem Volumenaufkonzentrationsfaktor von 4 die Filtration beendet. Der Permeatfluss zu Beginn der Filtration mit anorganischen Membranen liegt bei 27,65 L/m²h (1 kDa) und 99,97 L/m²h (15 kDa). Gegen Ende der Filtration werden hingegen nur noch Flüsse von 15,43 L/m²h (1 kDa) und 79,80 L/m²h (15 kDa) erreicht. Beim Vergleich der Membranen der Diagramme unter sich ergeben diese den erwarteten Verlauf. Der Permeatfluss nimmt mit der Dauer der Filtration ab und mit steigendem MWCO zu. Nicht ganz so eindeutig zeigt sich diese Tendenz beim Vergleich der 3 und 5 kDa Membran.

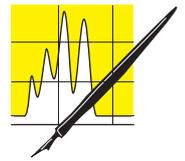
Die Untersuchung des Einflusses der Überströmgeschwindigkeit auf den Permeatfluss liefert die zu erwartenden Ergebnisse. Je niedriger die Überströmgeschwindigkeit einer Filtration, desto stärkere Fouling- oder Grenzschichten können sich aufbauen und somit den Permeatfluss verringern. Diese Einflüsse werden in der Abbildung 6 deutlich.

Weitere Filtrationen mit unterschiedlich geklärtem Feed wurden an der 5 kDa-Membran durchgeführt. In Abbildung 7 ist keine deutliche Abhängigkeit des Permeatvolumenstroms vom Klärgrad des eingesetzten Extraktes zu erkennen. Die geringen Abweichungen des Permeatvolumenstroms zwischen den einzelnen Extrakten können auf einen leicht abweichenden, schwer regelbaren Transmembrandruck zurückgeführt werden.

Um über die Rückhaltungen der Membranen Aussagen treffen zu können, wurden der Gesamtphenolgehalt (TPC) und die antioxidative Kapazität (TEAC) des Feeds und des Permeats einer Membran gemessen. Außerdem wurden die Einzelpolyphenolgehalte, organische Säuren und Zucker, sowie die Kationen und Anionen zur Beur-

teilung der Rückhaltung einer Membran herangezogen [2].

Das rohe Apfelextrakt der Technikumsextraktion besitzt einen Gesamtphenolgehalt von 26,75 mg GAE/L



AUFSÄTZE

Abbildung 4: Fluss/Zeit-Diagramm anorganischer Membranen 1, 3 und 5 kDa (mittlerer transmembraner Druck $p_{\text{transm}} = 3,25$ bar, $T_{\text{Bezug}} = 30$ °C, $w = 6$ m/s).

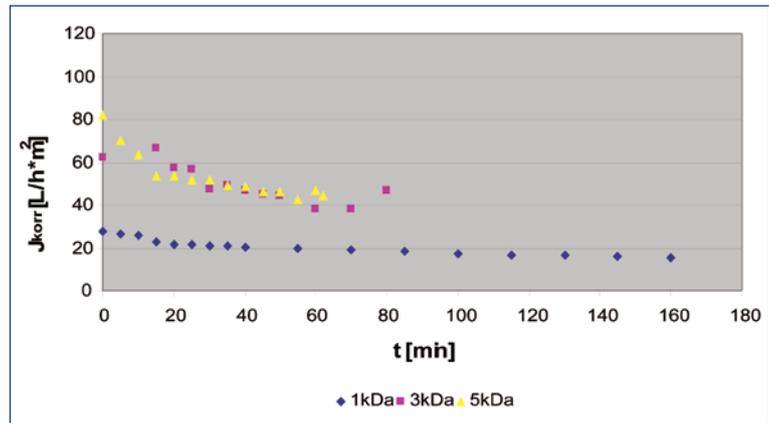


Abbildung 5: Fluss/Zeit-Diagramm anorganischer Membranen 8 und 15 kDa (mittlerer transmembraner Druck $p_{\text{transm}} = 3,25$ bar, $T_{\text{Bezug}} = 30$ °C, $w = 6$ m/s).

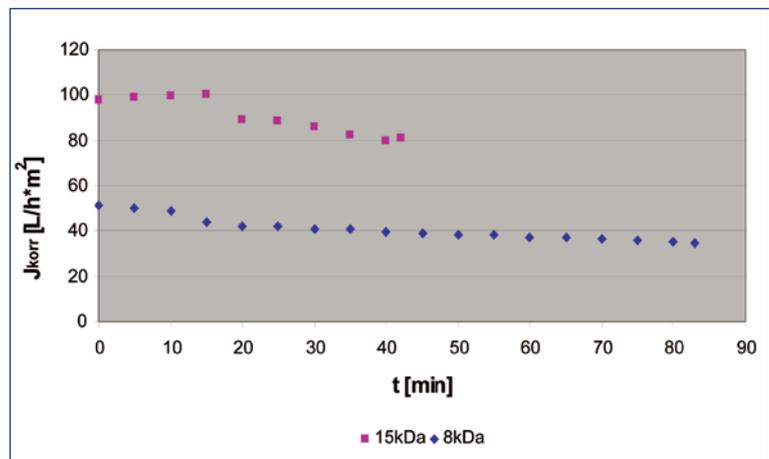
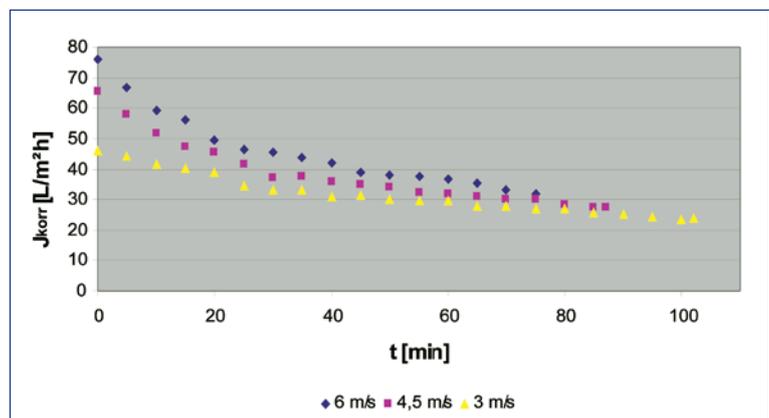


Abbildung 6: Fluss/Zeit-Diagramm der anorganischen 5 kDa-Membran bei unterschiedlichen Überströmgeschwindigkeiten (mittlerer transmembraner Druck $p_{\text{transm}} = 3,25$ bar, $T_{\text{Bezug}} = 30$ °C, Volumenkonzentrationsfaktor VCF = 4).



(Bezugssubstanz Gallussäure, GAE = gallic acid equivalents) und eine antioxidative Kapazität von 0,274 mmol Trolox/L (Referenzprobe TroloxTMC, wasserlösliches Vitamin E-Derivat).

Die Rückhaltungen der keramischen Membranen steigen mit kleiner werdenden MWCO an. Sie liegen bei den anorganischen Membranen hinsichtlich des Gesamtphenolgehaltes zwischen 45 % (15 kDa) und 57 % (1 kDa). Bei der Untersuchung der keramischen Membranen hinsichtlich der antioxidativen Kapazität wurden keine Tendenzen erkannt. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Gesamtphenolgehalt und die antioxidative Kapazität Summenparameter darstellen und neben den Polyphenolen auch andere Verbindungen mit Hydroxylgruppen erfasst werden.

Großen Einfluss auf die Rückhaltung der Membran nimmt die sich ausbildende Sekundärmembran, was bei dem Einsatz der verschiedenen geklärten Extrakte deutlich wurde. In Abbildung 8 ist die Rückhaltung der 5 kDa Membran der verschiedenen eingesetzten Extrakte dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Rückhaltung der Filtration mit den beiden Extrakten, die direkt nach dem Dekanterlauf zur Membranfiltration eingesetzt wurden, höher ist als bei dem mit einem Tellerseparator zusätzlich geklärten Extrakt. Bei der Filtration mit geklärten Extrakt als Feed bildet sich nahezu keine Sekundärmembran aus und somit wird die Rückhaltung sehr gering, was auch durch unterschiedliche Überströmgeschwindigkeiten nicht beeinträchtigt wird (Abbildung 9).

Die mittels HPLC erfassbaren Polyphenolmengen sind im Apfelextrakt und im Retentat sehr gering. Deshalb sind die Aussagen über die Rückhaltung der Membranen bezüglich der Polyphenole nur vage. In Abbildung 10 sind jedoch die Rückhaltungen der verschiedenen anorganischen Membranen hinsichtlich der Polyphenole aufgetragen. Deutlich erkennbar sind die Tendenzen zur Rückhaltung der Gallussäure und der p-Hydroxybenzoesäure, die mit sinkendem MWCO ansteigen. Keine Rückhaltung findet hingegen bei der p-Cumarinsäure und der Chlorogensäure statt. Das laut Literatur [8] im Apfel erwartete Quercetin konnte im Apfelextrakt nicht identifiziert werden. Die Untersuchung der anorganischen Membranen hinsichtlich der organischen Säuren und Zucker ergab ein geringes Rückhaltevermögen (Abbildung 11). Werden Substanzmolekülgröße und Porengröße der Membran verglichen, so ist keine Rückhaltung zu erwarten. Jedoch spielen die Einflüsse der Sekundärmembran und Adsorptionseffekte eine bedeutende Rolle, so dass geringe Rückhaltungen auftreten. Weiterhin ist anzumerken, dass bei den Rückhaltungen kein Trend ersichtlich ist, was wiederum auf die Einflüsse einer Sekundärmembran hinweist.

Für eine zusätzliche Beurteilung der Membranen wurden die Kationen und Anionen bestimmt. Ionen werden erst im feinen Nanofiltrationsbereich, also ab einem MWCO < 500 Da signifikant zurückgehalten, so dass keine Rückhaltung der keramischen Membranen zu erwarten ist. Dies hat sich in den Untersuchungen der Ionenanalytik bestätigt.

Organische Membranversuche

Um eine Verblockung mit Fest- und Trübstoffen zu vermeiden, wurde eine Reinigungsstufe des Apfelextraktes vor die eigentlichen Flachmembranmessungen geschaltet. Die Vorreinigung wurde mithilfe eines Mikrofiltrationsmoduls (0,2 µm) durchgeführt. Das Permeat der

Abbildung 7: Fluss/Zeit-Diagramm der anorganischen 5 kDa - Membran mit unterschiedlichen Klärgraden des Extraktes (mittlerer transmembraner Druck $p_{transm} = 3,25$ bar, $T_{Bezug} = 30$ °C, Volumenkonzentrationsfaktor VCF = 4).

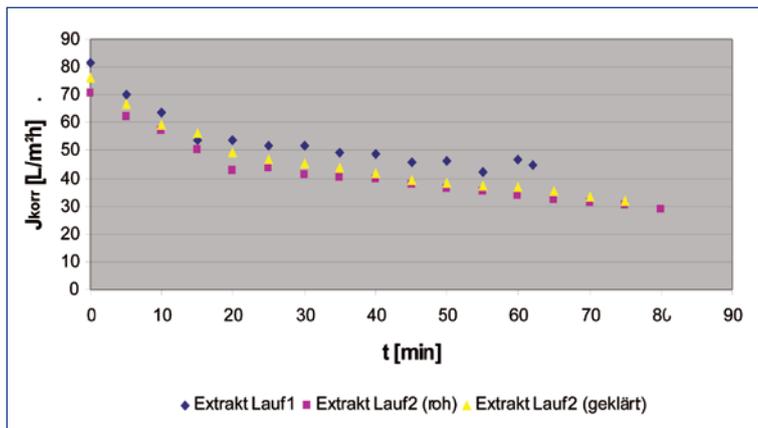


Abbildung 8: Rückhaltungen der 5 kDa-Membran mit unterschiedlich geklärten Feeds mittels Gesamtphenolgehalt (TPC) und antioxidativer Kapazität (TEAC).

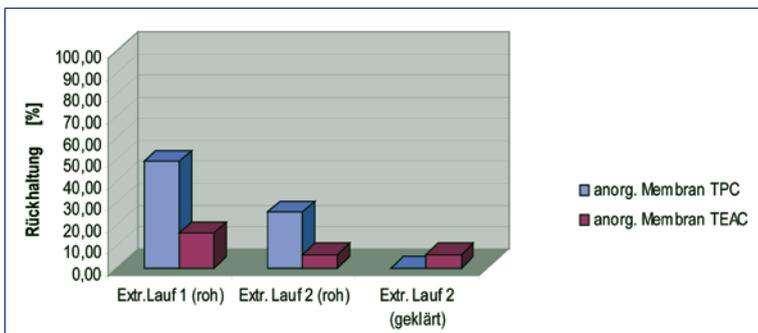
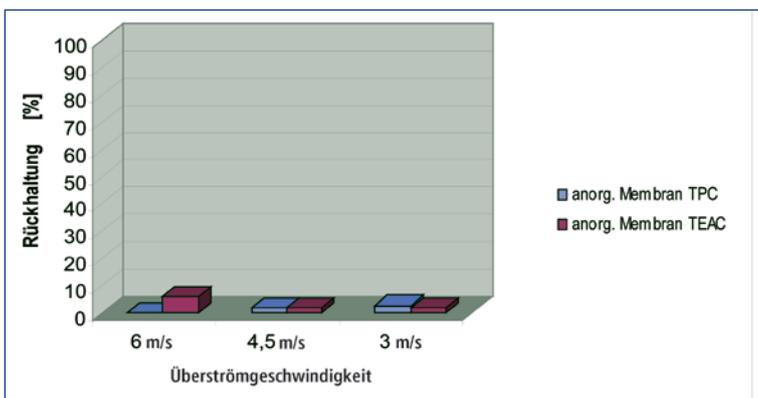


Abbildung 9: Rückhaltungen der 5 kDa - Membran bei unterschiedlichen Überströmgeschwindigkeiten mit geklärten Feed mittels Gesamtphenolgehalt (TPC) und antioxidativer Kapazität (TEAC).



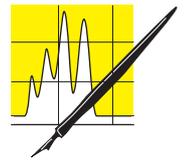
Mikrofiltration wurde anschließend als Feed der 10 kDa Membran eingesetzt und die weiteren Membranfiltrationen chargenweise in einer Kaskade durchgeführt. Somit wurde das Permeat der Membran mit größerem MWCO als Feed der folgenden Membran mit nächst kleinerem MWCO eingesetzt. Der Verlauf des Permeatvolumenstroms der Flachmembranfiltrationen wird in der Abbildung 12 verdeutlicht. Anzumerken ist jedoch, dass die einzelnen Kurven nicht direkt miteinander verglichen werden können, da mit unterschiedlichen transmembranen Drücken gearbeitet wurde. Dennoch ist besonders der Permeatfluss der 10 kDa auffällig niedrig. Ebenso ist die Filtrationsdauer der 10 kDa-Membran bis zum Erreichen des Volumenkonzentrationsfaktors von 4 übermäßig lang. Diese Auffälligkeiten sind einerseits auf den niedrigen angelegten transmembranen Druck zurückzuführen, andererseits spielen hier Extraktinhaltsstoffe eine bedeutende Rolle in der Filtration. Die in größeren Mengen enthaltenen Pektinstoffe stören maßgeblich den Filtrationsprozess. Diese werden jedoch größtenteils mit der 10 kDa-Membran abgetrennt, so dass, wie in der Abbildung 12 sichtbar, die Permeatflüsse der nachgeschalteten Membranen deutlich höher liegen. Weiterhin auffällig ist der zeitliche Verlauf der 200 Da-Membran. Das starke Abfallen des Flusses gegen Ende der Membranfiltration zeigt, dass Konzentrationspolarisationseffekte bei dieser Membran besonders starken Einfluss nehmen. Insgesamt ist zu sehen, dass die Permeatflüsse der organischen Membranen zwischen 28,71 und 3,42 L/m²h liegen und somit deutlich niedriger als die der anorganischen Membranen sind.

Um entsprechende Aussagen über die Rückhaltung der organischen Membranen treffen zu können, wurden, wie auch bei den anorganischen Membranen, der Gesamtphenolgehalt, die antioxidative Kapazität und Polyphenole, sowie organische Säuren, Zucker und Ionen untersucht [2].

Die Ergebnisse der Gesamtphenolgehaltsbestimmung und der antioxidativen Kapazität sind graphisch in der Abbildung 13 dargestellt. Zunächst fällt auf, dass die Rückhaltungen der organischen Membranen deutlich höher liegen als die der anorganischen Membranen. Die Tendenzen der Rückhaltungen sind jedoch ähnlich: je niedriger der MWCO, desto größer wird die Rückhaltung der Membran. Die Mikrofiltration zeigt verhältnismäßig hohe Rückhaltungen, dies kann jedoch durch die Abtrennung der Pektinstoffe erklärt werden. Anzumerken ist, dass für die Berechnungen der absoluten Rückhaltungen die Konzentration des ursprünglichen Feeds, sprich des rohen Apfelextraktes, verwendet wurde. Die organischen Membranen weisen Rückhaltungen hinsichtlich des Gesamtphenolgehaltes zwischen 43% (4 kDa) und 97% (200 Da) auf. Die Rückhaltungen der antioxidativen Kapazität liegen mit Werten zwischen 17% (10 kDa) und 49% (200 Da) im Allgemeinen etwas niedriger.

Die Untersuchung der Polyphenole bestätigt die zu erwartenden Tendenzen hinsichtlich der Rückhaltung der Membranen (Abbildung 14). Je größer der MWCO

ist, desto geringer sind die Rückhaltungen der Membran. Die absolute Rückhaltung der p-Hydroxyzimtsäure ist ein gutes Beispiel zur Abstufung der Membranrückhaltungen. Ebenso deutlich ist zu erkennen, dass die Chlorigensäure und die Gallussäure nahezu ungehalten die



AUFSÄTZE

Abbildung 10: Rückhaltungen einzelner Polyphenole durch anorganische Membranen.

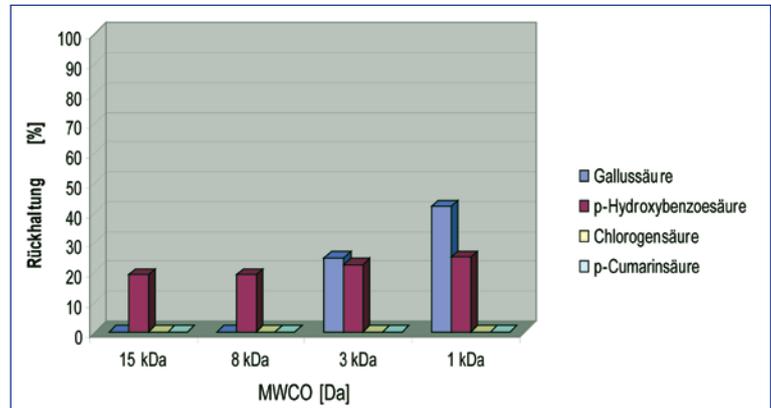


Abbildung 11: Rückhaltungen organischer Säuren und Zucker durch anorganische Membranen.

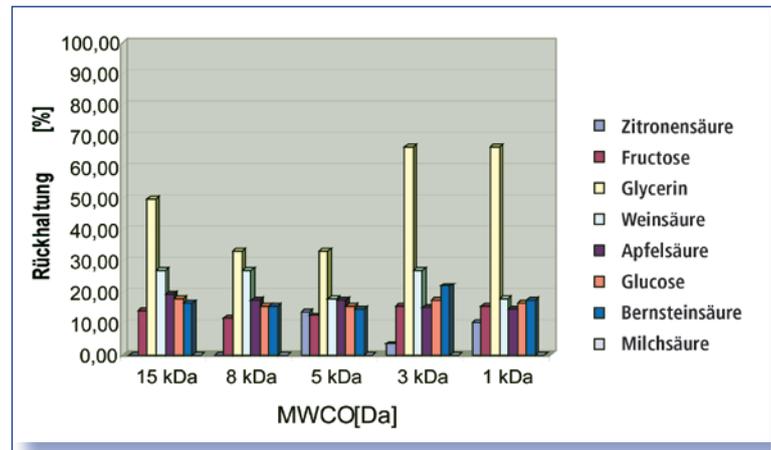
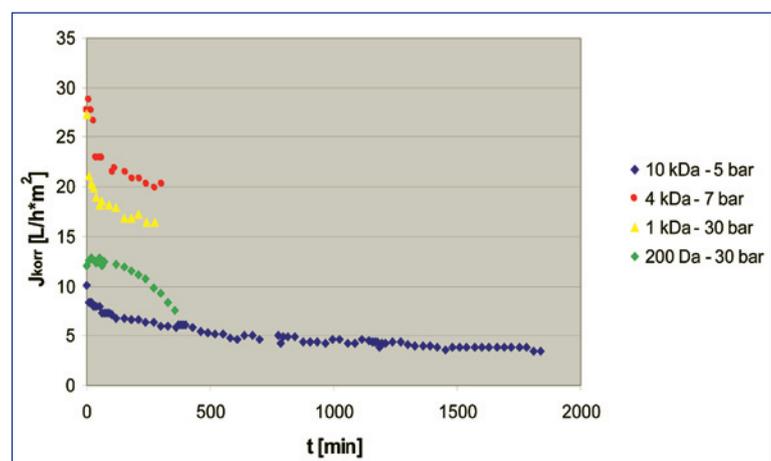


Abbildung 12: Fluss/Zeit-Diagramm organischer Membranen 10 kDa, 4 kDa, 1 kDa und 200 Da mit unterschiedlichen mittleren transmembranen Drücken ($T_{\text{Bezug}} = 30^\circ\text{C}$, $n_{\text{Rührer}} = 500 \text{ U/min}$, $\text{VCF} = 4$).



größeren MWCO-Membranen passieren und lediglich durch die 200 Da Membran zurückgehalten werden. Dieses Ergebnis wurde ebenfalls durch den Farbunterschied zwischen dem Konzentrat und dem Permeat der 200 Da Membran sichtbar.

Die Untersuchung der Rückhaltungen der organischen Säuren und Zucker zeigt bei den organischen Membranen einen deutlichen Trend. Die Rückhaltung steigt mit kleiner werdenden MWCOs an. Die relativ kleinen Moleküle der organischen Säuren und Zucker können die

10 kDa, 4 kDa und 1 kDa-Membranen nahezu ungehindert passieren und werden erst an der 200 Da-Membran zurückgehalten.

Die Rückhaltung mehrwertiger Ionen konnte bei der Untersuchung der organischen Membranen ausschließlich bei der 200 Da-Membran nachgewiesen werden, deren Retentat im Vergleich zum Feed und Permeat eine erkennbar höhere Konzentration an Kationen und Anionen enthält. Dargestellt wird dies in der Abbildung 15, indem die Chromatogramme des Feeds, Retenats und Permeats der 200 Da-Membran übereinander gelegt wurden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass der Gehalt an Polyphenolen im Apfelextrakt im Allgemeinen sehr gering ist. Dennoch ist eine Aufkonzentrierung der Polyphenole mit organischen Membranen möglich. Die Filtration mit organischen Membranen wird jedoch sehr stark von den Extraktinhaltsstoffen, vor allem dem hohen Gehalt an Pektinstoffen, beeinflusst. Daher scheint es sinnvoll, weitere Untersuchungen mit der Anwendung anorganischer Ultrafiltrationsmembranen als Vorreinigungsschritt und anschließender Aufkonzentrierung der Polyphenole mit organischen Nanofiltrationsmembranen durchzuführen. **CLB**

Abbildung 13: Absolute Rückhaltungen des Gesamtphenolgehaltes (TPC) und der antioxidativen Kapazität (TEAC) der MF bei organischen Membranen.

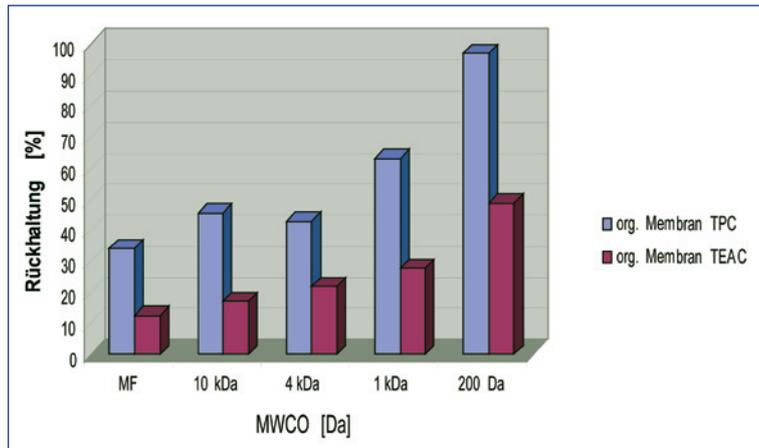


Abbildung 14: Absolute Rückhaltungen einzelner Polyphenole der MF bei organischen Membranen.

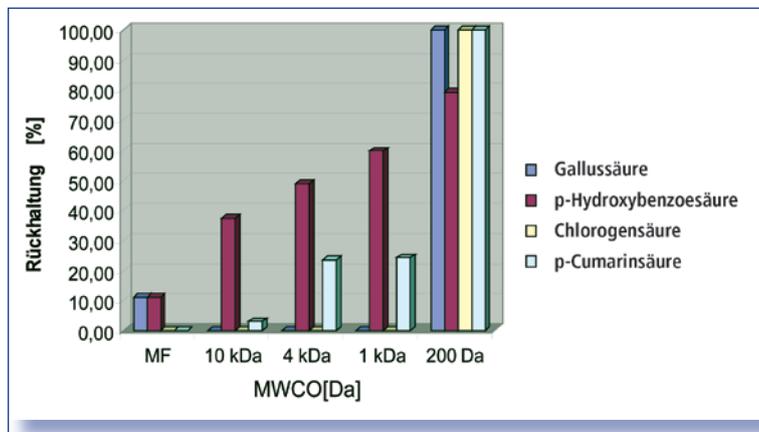
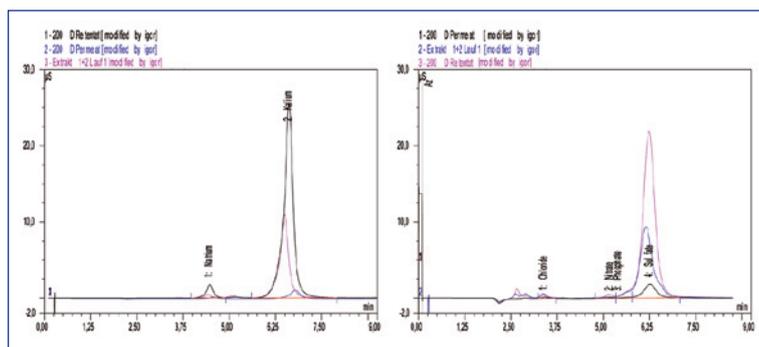


Abbildung 15: Chromatogramme der Anionen und Kationen des Feeds, Permeats und Retenats einer organischen 200 Da-Membran.



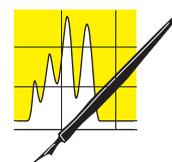
Die vorliegende Arbeit ging aus einem im Rahmen des ERASMUS – Programms unterstützten Vorhabens hervor. Unser besonderer Dank gilt dem Auslandsreferat der Hochschule Darmstadt und der entsprechenden Stelle der Universität für Bodenkultur Wien („BOKU“) für die uns zuteil gewordene Unterstützung.

Literatur

- [1] A. Rechner, „Einfluss der Verarbeitungstechnik auf die Polyphenole und antioxidative Kapazität von Apfel- und Beerenobstsäften“, Dissertation, Justus – Liebig - Universität Giessen, 2000.
- [2] E. Nowak, „Untersuchung zur Isolierung der Polyphenole aus Apfeltrester mittels Membranverfahren“, Diplomarbeit, Universität für Bodenkultur Wien und Hochschule Darmstadt, 2008.
- [3] R. Rautenbach, „Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung“, Springer – Verlag, Berlin und Heidelberg 1997.
- [4] S. Novalin, Unterlagen zur Vorlesung „Membrantrennverfahren“, Universität für Bodenkultur Wien.
- [5] F. Buse, „Neuartige poröse $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – Werkstoffe und –membranen“, Dissertation, Westfälische Wilhelms – Universität Münster, 2002.
- [6] W. K. Nielsen, „Membranfiltration und verwandte molekulare Separationsverfahren,“ Verlag Th. Mann, Gelsenkirchen 2002.
- [7] U. Schubert, „Präparative Isolierung sekundärer Pflanzenwirkstoffe an ausgewählten Beispielen“, Dissertation, Universität für Bodenkultur Wien, 2008.
- [8] C. Thielen, „Auswahl und Verarbeitung von Früchten zur Steigerung der Gehalte an phenolischen Antioxidantien in Fruchtsäften“, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, 2006.

Leichter mit Krallenfrosch-Kaulquappen

Barbara Brauckmann, Zürich



AUFSÄTZE

Um die Krankheitsprozesse bei der Niere zu verstehen, müssen nicht nur die für die Entwicklung des Nierenorgans verantwortlichen Gene bekannt sein, sondern auch deren nierenspezifische Funktionen sowie die bei der Nierenbildung beteiligten Gen-Regulationsmechanismen. Bei solchen Analysen sind Tiermodelle wie insbesondere die Kaulquappe von *Xenopus laevis* (Afrikanischer Krallenfrosch) hilfreich. Die auf molekularer Ebene gut aufgeklärte Morphogenese ihrer Nieren (Vornieren, Pronephros) wird weitgehend von den gleichen Genen und Faktoren reguliert wie bei den komplexeren Säugetier-Nieren (Meso- und Metanephros). Deshalb lassen sich viele, an *Xenopus* gewonnene Befunde auf normale und pathologische Vorgänge bei der menschlichen Niere übertragen.

Infolge von Bluthochdruck oder Diabetes leiden allein in der Europäischen Union mehr als 4,5 Millionen Menschen an Nierenerkrankungen. Auch Arzneimittelmisbrauch kann irreversible Nierenschäden verursachen. Während in diesen Fällen meist Erwachsene betroffen sind, können erbbedingte Nierenerkrankungen schon bei Neugeborenen und Kindern auftreten. Für Patienten mit chronischer Niereninsuffizienz stehen bis heute nur Dialyse oder aber Nierentransplantation als Therapien zur Verfügung, wobei aufgrund des Organmangels jährlich etwa 20 Prozent der Dialysepatienten sterben. Daher wird intensiv nach neuen wirksamen Methoden für Diagnose und Behandlung gesucht.

Die Arbeitsgruppe „Therapeutics Technologies I“ am Institut für Pharmazeutische Wissenschaften der ETH Zürich nutzt die Kaulquappe bereits seit Jahren als Modell und hat Untersuchungssysteme entwickelt, mit denen sie deren Organbildung, vor allem der Nieren und des Blutgefäßsystems, detailliert analysiert. So konnte sie die Aktivitäten essentieller Nierengene zu verschiedenen Zeitpunkten der Kaulquappen-Entwicklung bestimmen und bei einem Datenvergleich viele Gemeinsamkeiten mit den entsprechenden Mäusegenen feststellen. Ihre Erkenntnisse liefern wichtige Hinweise zu universellen Signalwegen, welche die Nierenbildung bei Wirbeltieren steuern. Mit diesem Wissen lässt sich in Zukunft beispielsweise die Züchtung von Nie-

renvorläuferzellen vereinfachen, was eine Wiederherstellung von geschädigtem Nierengewebe mit Nierenzellen aus dem Labor denkbar macht. Die Methoden unterstützen außerdem eine schnelle kostengünstige Identifizierung und Validierung weiterer Angriffspunkte zur Entwicklung neuartiger Arzneimittel.

Verschiedene Modellsysteme der Entwicklungsbiologie im EuReGene-Projekt

Die ETH-Wissenschaftler sind seit 2004 Kooperationspartner im interdisziplinären Forschungsprogramm „European Renal Genome Project (EuReGene)“ der Europäischen Kommission. Das Vorhaben mit einer Laufzeit von vier Jahren und einem Förderungsvolumen von über zehn Millionen Euro dient dazu, Tiermodelle zu entwickeln und Methoden der funktionellen Genomforschung einzusetzen, um die molekularen und zellulären Mechanismen menschlicher Nierenerkrankungen zu verstehen. Insgesamt sind 18 Forschungsgruppen mit Bioinformatikern, Molekular- und Entwicklungsbiologen sowie Physiologen, Genetikern und Nephrologen aus neun europäischen Ländern beteiligt. Die Projektthemen umfassen die Ebenen Gen, Zelle, Organ und Gesamtorganismus und verwenden Tiermodelle wie Krallenfrosch, Maus und Ratte.

Für genetische Untersuchungen sind die kurzen Generationszeiten der Fruchtfliege (*Drosophila melanogaster*) vorteilhaft. Auch der Fadenwurm (*Caenorhabditis elegans*) lässt sich einfach untersuchen, da er aus nur 959 (adulter Hermaphrodit) bzw. 1031 (adultes Männchen) Zellen besteht und

Die Autorin:

Dr. Barbara Brauckmann ist Diplombiologin. Sie promovierte über „Low grade ore leaching by microorganisms“, bearbeitete dann umweltmikrobiologische Forschungsthemen im Zentraltechnikum der Preussag AG. Journalistisch arbeitete sie als Redaktorin bei der „Chemischen Rundschau“. Es folgten Aufbau und Betrieb der Science Communications bei Hoffmann-La Roche. Sie ist Leiterin der Öffentlichkeitsarbeit des Departements Chemie und angewandte Biowissenschaften der ETH Zürich.



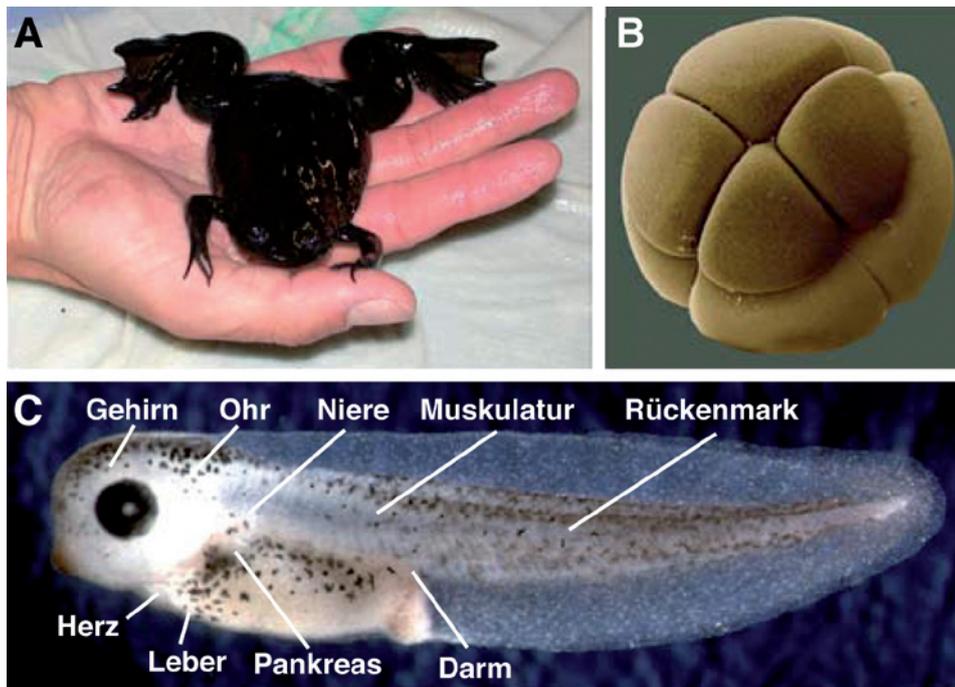


Abbildung 1: *Xenopus* als Versuchstiermodell. A: Erwachsene *Xenopus*-Weibchen; B: *Xenopus*-Embryo im 8-Zell-Stadium (135 Minuten nach der Befruchtung); C: *Xenopus*-Kaulquappe (3 Tage nach der Befruchtung; Quelle: Brändli; *Chimia* (2004) 58, 694-702).

das Entwicklungsschicksal jeder somatischen Zelle zu jedem Zeitpunkt der Embryonalentwicklung bekannt ist. Zwar besitzen sowohl Fruchtfliege als auch Fadenwurm Ausscheidungsorgane, doch sind diese nur entfernt vergleichbar mit den Nieren der Wirbeltiere.

Die in der Hausmaus (*Mus musculus*) gewonnenen Erkenntnisse lassen sich aufgrund der relativ geringen evolutionären Distanz gut auf den Menschen übertragen. Dies gilt auch für Ratten (*Rattus norvegicus*), die für den Menschen analoge Krankheitsmodelle bieten. Nachteilig sind jedoch die intrauterine Entwicklung und lange Generationszeiten. Außerdem ist es experimentell schwierig und zeitaufwendig, mit dem Embryo zu hantieren und dessen Entwicklung nachzuverfolgen.

Das Haushuhn (*Gallus gallus*) stellt ein über das Ei leicht manipulierbares System dar, wobei die Inhibition einzelner Gene technisch kompliziert ist. Der Zebrafisch (*Danio rerio*) eignet sich gut zur Erzeugung von Mutanten. Zudem ist der Fischembryo transparent und entwickelt sich außerhalb des Mutterleibs, was eine Beobachtung von Organbildungsprozessen und Zellschicksalsanalysen ermöglicht. Amphibien weisen ähnliche Vorteile auf wie Fische. Vom entwicklungsgeschichtlichen Standpunkt aus ist es sinnvoller, Amphibien zu verwenden, da diese eine größere evolutionäre Nähe zum Menschen aufweisen.

Zudem lassen sich die Embryonen aufgrund der grossen Blastomere während der ersten Furchungsteilungen leichter handhaben und besser kultivieren als Zebrafische.

Der Afrikanische Krallenfrosch (*Xenopus laevis*) wird seit über 50 Jahren als Tiermodell in der biomedizinischen Forschung eingesetzt (Abb. 1 A). Bei ihm findet die Embryonalentwicklung ebenfalls vollständig außerhalb des Mutterleibs statt und kann daher mit dem Binokular analysiert werden. Nach einer Injektion des menschlichen Gonadotropin-Hormons produziert ein weiblicher Frosch Tausende von Eiern mit einem Durchmesser von etwa 1,4 Millimetern, welche sich leicht im Reagenzglas befruchten lassen. Die Kaulquappen können in einfachen Salzlösungen gehalten werden. Furchungsstadien (Abb. 1 B) und nachfolgende Gastrulation, Neurulation und Organogenese sind nach 72 Stunden weitgehend abgeschlossen.

Zu diesem Zeitpunkt besitzt die Kaulquappe (Abb. 1 C) bereits alle wichtigen Organe wie Gehirn,

Herz, Leber, Pankreas und zwei, den menschlichen Gegenstücken sehr ähnlich aufgebaute embryonale Nieren. Sie erfüllen nahezu dieselben Funktionen der komplexen menschlichen Niere wie Blutfiltration, Wiederaufnahme von Nährstoffen und Ausscheidung von Giftstoffen sowie Konstanthaltung der Körperflüssigkeiten in Hinsicht auf Ionenzusammensetzung, osmotischen Druck und Volumen.

Die embryonalen Kaulquappennieren sind die einfachsten in der Natur bekannten Ausscheidungsorgane. Der Urnierengang (Wolff'scher Gang) löst zuerst die Bildung der Urniere aus, die aus Glomeruli und Tubuli bestehen und führt später zur Entwicklung der komplexeren Nachniere der Vögel und Säugetiere. In Wirbeltierembryonen entwickeln sich die Nieren weitgehend nach dem gleichen Muster über die Zwischenstufen Pronephros (Vorniere) und Mesonephros (Urniere) zum Metanephros (Nachniere).

Injizierte Morpholino-DNA-Analoga verursachen Knockouts von Genen

Mit der in situ-Hybridisierungsmethode lässt sich die Aktivität von Genen in sich entwickelnden embryonalen Geweben nachweisen. Den ETH-Forschern gelang es, diese Methode in einem semi-automatisierten Hochdurchsatzverfahren (high throughput) einzusetzen und die Expressionsmuster von Hunderten neuer Gene analysieren und dabei insbesondere solche aufzuklären, die bei der Strukturierung der Nieren aktiviert waren.

Die Untersuchung der nierenspezifischen Genfunktionen basierte auf zwei klassischen Ansätzen: Beim Funktionsgewinn-Experiment wird das Genprodukt im Embryo im Überschuss hergestellt und dazu synthetische Boten-RNA, die für ein bestimmtes Protein kodiert, in das befruchtete Ei injiziert. Dann wird beobachtet, wie dieser Eingriff die Entwicklung des Embryos beeinflusst. Dagegen wird in Funktionsverlust-Experimenten die Aktivität eines Gens im Embryo beispielsweise über eine künstlich erzeugte, dominant inhibitorische Variante eines Proteins gehemmt.

Mit der Einführung von Morpholino-Phosphorodiamidat-Oligonukleotiden (Abb. 2 A) (MO) vor einigen Jahren gelingt es nun, die Funktion jedes beliebigen Gens zu untersuchen. Diese nicht toxischen, biochemisch stabilen Nucleinsäure-Analoga können über die Bildung einer Duplexstruktur spezifische Gene inaktivieren und sogenannte Gen-„Knockouts“ herbeiführen. Die synthetischen MO-Moleküle hemmen als Antisense-Oligonukleotide über die Bindung an die komplementäre Boten-RNA des Gens entweder das „Splicing“ der Vorläufer-Boten-RNA oder direkt die Proteinsynthese (Translation) (Abb. 2 B). In beiden Fällen ist das Gen nicht mehr in der Lage, ein funktionsfähiges Protein herzustellen. Bei Bedarf lassen sich mehrere Gene gleichzeitig inaktivieren. Die Untersuchung von Genfunktionen mit MOs in Kaulquappen führt innerhalb weniger Tage zu ersten Hinweisen auf eine organspezifische Funktion eines Gens (Abb. 2 C, D). Für vergleichbare Gen-Knockout-Experimente in der Maus müssten mehrere Monate bis Jahre eingeplant werden.

Eine große Anzahl von Wachstumsfaktoren steuert die Nierenbildung

Die Entwicklung eines Wirbeltier-Embryos setzt stets die räumlich und zeitlich koordinierte Verarbeitung einer Vielzahl intra- und extrazellulärer Signale voraus. Dadurch werden Lokalisation, Differenzierung, Vermehrungsrate und Morphologie der Zellen reguliert. Diese zellulären Umwandlungsvorgänge werden von Wachstumsfaktoren kontrolliert (Growth Factors, GF).

Beispiele für diese sind die Glykoproteine Wnt, deren Name sich aus dem Drosophila-Segmentpolaritäts-Gen „wingless“ und seinem Gegenstück bei Wirbeltieren „integrated“ ableitet. Andere Faktoren sind

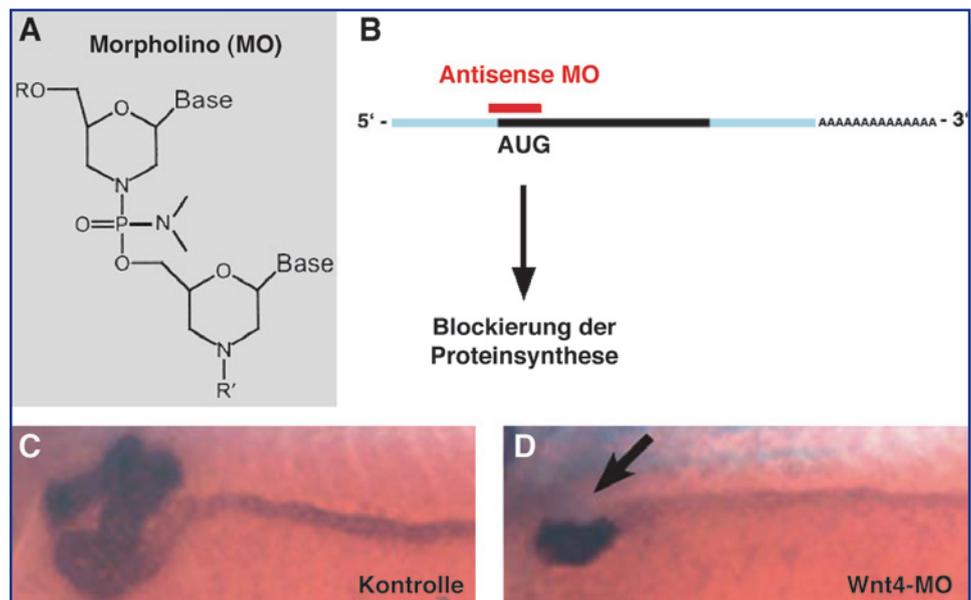
F(Fibroblast) GF, I(Insulin-like) GF, E(Epidermal) GF, T(Transforming) GF und N(Nerve) GF.

An der ETH konnte mit der Untersuchung des Eph-Ephrin-Signaltransduktionsweges geklärt werden, dass die Rezeptor-Tyrosinkinase EphB4 und die Liganden der EphrinB-Familie das angiogenetische Wachstum von embryonalen Venen in Xenopus-Embryonen steuern.

Das Nephron als funktionelle Baueinheit der Niere setzt sich aus vier Grundsegmenten zusammen: proximaler Tubulus, Zwischentubulus, distaler Tubulus und verbindender Tubulus. Die ETH-Forscher wiesen nach, dass dies auch für den Pronephros der Xenopus-Kaulquappen gilt (Abb. 3 A). Sie verglichen dafür die Expressionsmuster der SLC (soluble carrier)-Gene im Pronephros mit denjenigen im Metanephros der Maus. Derzeit ist die SLC-Genfamilie in rund 46 Familien mit insgesamt etwa 360 Genen unterteilt, die für passive Transporter oder ionengekoppelte Systeme in der Zellmembran oder innerhalb der Zelle kodieren. Auffällig ist, dass viele Gene dieser Familie, die in der Evolutionsgeschichte vermutlich schon lange existieren, in spezifischen Segmenten des Nephrons aktiviert und exprimiert werden.

Die durchgeführten Expressions-Analysen von über 200 SLC-Genen und verschiedenen Claudin- und Aquaporin-Genfamilien führten zur Identifizierung von 112 Genen mit hochspezifischen Expressionsmustern in den Kaulquappen-Vornieren. Dabei wurden acht Nephronsegmente entdeckt, die deutliche Analogien mit denen der Säugetiernephronen aufweisen (Abb. 3 B). Die Genexpres-

Abbildung 2: (A): Struktur eines Morpholino-Oligonukleotides (Morpholino-Phosphorodiamidat; Reste R und R' weisen auf den Verlauf des Oligonukleotides vom 5' zum 3' Ende hin); B: Wirkungsweise eines Antisense Morpholinos; C: Struktur der Vorniere eines normalen Xenopus-Embryos; D: Struktur der Vorniere eines Embryos nach Einspritzung von Antisense Morpholinos gegen das Wnt4 Gen (Pfeil: fehlender Teil der Niere; Quelle: Brändli (2004) *Chimia* 58, 694-702).



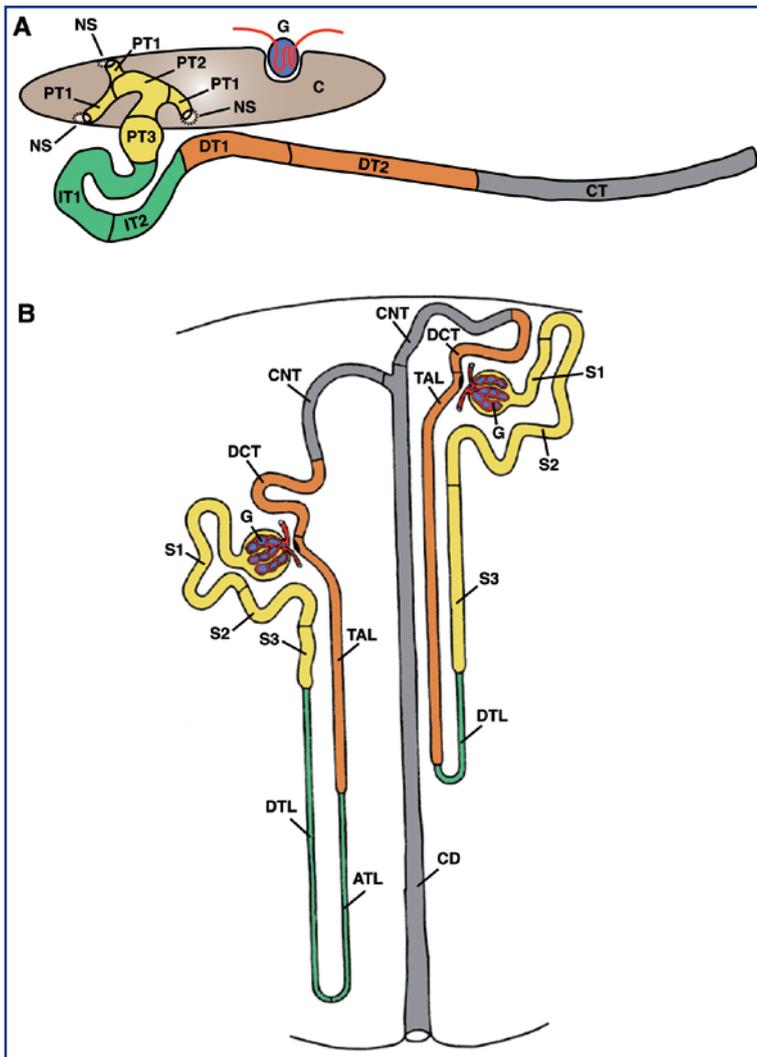


Abbildung 3: Vergleich der Nephronsegmentationen. A: Schematischer Aufbau der Vorniere einer Xenopus-Kaulquappe (50 Stunden nach der Befruchtung); B: Feinbau der Säugetier-Niere. Der makroskopische Aufbau der Niere ist charakterisiert durch die Nierenrinde (Cortex renalis), welche als Gewebekappe das pyramidenförmige Nierenmark (Medulla renalis) umschließt. Dabei ragen die trichterförmigen Markpapillen (Papillae renales) in die Kelche (Calices) des Nierenbeckens (Pelvis renalis) hinein. Der feingewebliche Aufbau der Niere wird durch das Nephron bestimmt. Diese funktionelle Grundeinheit besteht aus dem Malpighi'schen Nierenkörperchen (Glomerulus (G) und becherförmige Bowman-Kapsel) und dem daran angeschlossenen Nierenkanälchen (Tubulus renalis). Dieses wird in Hauptstück (proximaler Tubulus, PT), Überleitungsstück (Intermediärtubulus, IT) und Mittelstück (Tubulus distalis, DT) unterteilt. Die geraden Abschnitte der Nierenkanälchen und das Überleitungsstück bilden die nur bei Säugern und Vögeln existierenden Henle'sche Schleife (Ansa nephroni) mit dem dünnen absteigenden Ast (ATL), dem dünnen aufsteigenden Ast (ATL) und dem dicken aufsteigendem Ast (TAL). Sie ist offensichtlich notwendig, um einen gegenüber dem Blut hyperosmotischen Harn zu bilden. Der distale Tubulus setzt sich aus Pars recta (TAL) und Pars convoluta (DCT) zusammen. Der anschließende Verbindungstubulus (CNT) liegt zwischen DCT und dem Sammelrohr (CD). Das Hauptstück (PT) verläuft mit verschiedenen Segmenten (S1, S2, S3) zunächst geschlängelt (Tubulus contortus proximalis) und dann gerade (Tubulus rectus proximalis) in das Nierenmark. Hier werden die im Primärharn enthaltenen verwendbaren Verbindungen wie Glukose, Aminosäuren und Elektrolyte zurückgewonnen sowie Schadstoffe aktiv abgegeben. Das Überleitungsstück zieht zunächst weiter in Richtung Nierenmark und biegt dann wieder in Richtung Rinde um. Der Hauptteil der Na^+ -Resorption findet im PT statt, in der DTL wird Wasser, aber kein Na^+ rückresorbiert. Der ATL ist für Wasser undurchlässig, lässt jedoch Na^+ und Cl^- passiv entlang eines elektrochemischen Gradienten hindurch (Quelle: Raciti et al. (2008) Genome Biology 9, R84).

sionsvergleiche ermöglichen auch funktionelle Korrelationen, die zum Verständnis der genetischen Prozesse bei der Nierenbildung des Menschen beitragen und helfen, Zusammenhänge zur Entstehung verschiedener Nierenkrankheiten herzustellen.

Ein anderes Teilprojekt befasst sich mit der Rolle des Wnt-Signaltransduktionswegs bei der Nierenbildung und den dazu gehörigen Genen (siehe auch „Der Wnt-Signalweg“ in CLB 09-2007, Seiten 348-350). Diese zählen zu den am häufigsten mutierten Genen in menschlichen Tumoren. Mindestens zehn extrazelluläre, cytosolische und nukleäre Proteine dieser Signalkaskade sind direkt an der Zelltransformation und der Entstehung von Krebs beteiligt. Sie dienen daher als Ansatz für die Krebsdiagnose und -therapie.

Allerdings werden verschiedene Wnt-Gene auch für normale Organbildungsprozesse benötigt. Zum Beispiel steuert das Wnt4-Gen in der Kaulquappe die Bildung der proximalen Tubuli (Abb. 2 C und D). Diese fehlen komplett, wenn das Gen inaktiv ist. Doch entwickeln sich die Epithelien des distalen Tubulus selbst in Abwesenheit der Wnt4-Genaktivität normal. Das Wnt4-Protein stimuliert also gezielt die Bildung einer spezifischen Population von Nierenepithelzellen. Inzwischen wird untersucht, welche Rezeptoren auf der Oberfläche von Nierenvorläuferzellen das Wnt4-Signal erkennen.

Langfristig denkbar: Ersatz von geschädigtem Nierengewebe

Transkriptionsfaktoren steuern während der Embryonalentwicklung als genregulatorische Proteine komplexe Genkaskaden. Die Proteine der Irx-Familie umfassen sechs Gene, welche in zwei Tandemstrukturen im Erbgut des Wirbeltier-Genoms angeordnet sind. Sie weisen eine konservierte Homeobox mit klassischem DNA-Bindungsmotiv und eine Iro-Box für ein neues Protein-Protein-Bindungsmotiv auf. Die ETH-Forscher untersuchten in Xenopus-Kaulquappen und Mäusen die Rolle der Irx-Gene bei der Nierenbildung und fanden heraus, dass diese für die Ausbildung der intermediären Nephronsegmente (Zwischentubulus) sorgen, aus denen sich in Säugetieren die Henle'schen Schleifen entwickeln.

Xenopus-Irx3 wirkt hierbei als Hauptregulator. Zwar besitzen die Nieren der Kaulquappen und der erwachsenen Frösche keine Henle'schen Schleifen, weil ihre Urinkonzentration gegenüber dem Blutplasma hypoosmotisch ist und sie in Frischwasser sehr verdünnten Urin produzieren. Die physiologische Rolle des intermediären Kaulquappen-Tubulus hängt aber möglicherweise mit der Reabsorption von Salzionen zusammen. Die Inaktivierung des Irx3-Gens blockiert die Bildung des intermediären Tubulus in der Vorniere (Abb. 4 A und B).

Im Gegensatz dazu führte das Funktionsgewinn-Experiment zu der Erkenntnis, dass das *Irx3*-Gen das benachbarte Gewebe zur Bildung von zusätzlichen Vornierenzellen anregt (Abb. 4 C).

Die zur gleichen Familie gehörenden Gene *Irx1* und *Irx2* kommen ebenfalls nur im intermediären Tubulus vor, sind aber für die Bildung der Vorniere nicht notwendig.

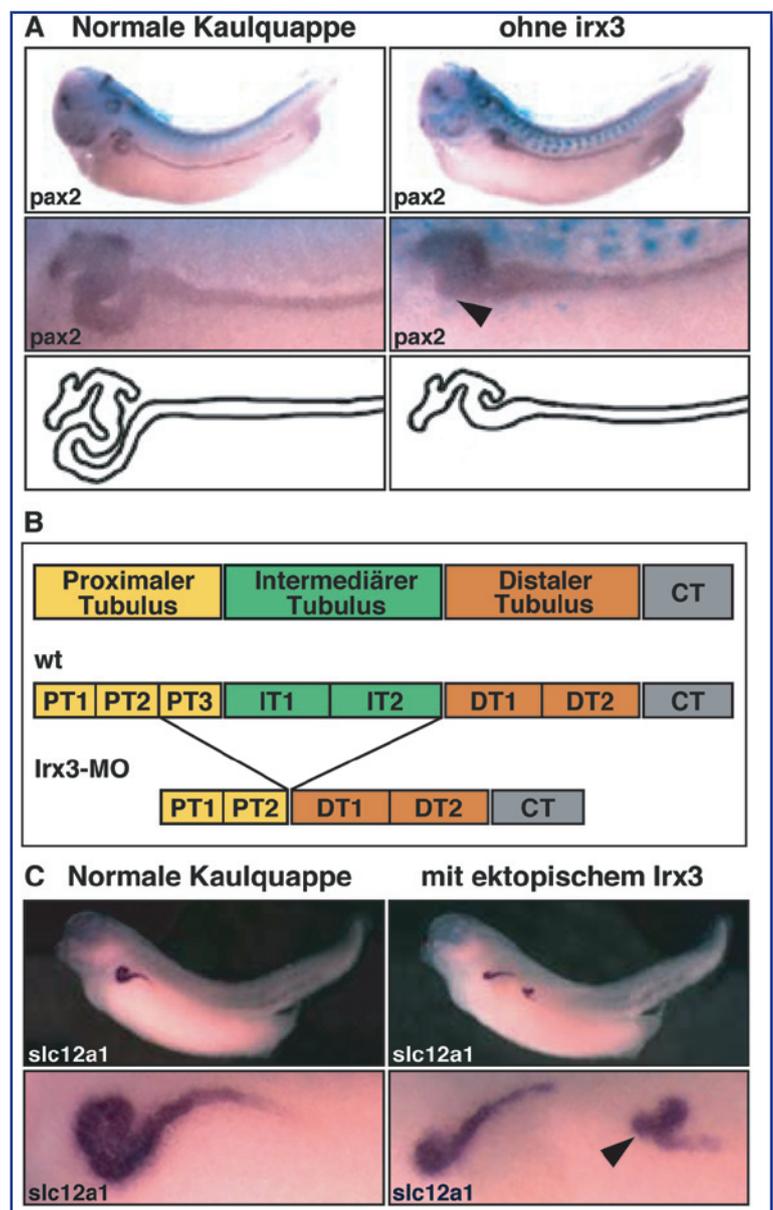
Aufgrund der weitgehend vergleichbaren Expressionsmuster der *Irx*-Gene in Säugetiernieren vermuten die Wissenschaftler, dass *Irx*-Gene ähnliche Aufgaben bei der Nierenbildung in der Maus und somit auch beim Menschen übernehmen. Liessen sich unter Einbezug von *Irx3* klar definierte Zellen der Nierenkanälchen aus Vorläuferzellen züchten, könnten diese dem Ersatz von geschädigtem Nierengewebe dienen. Längerfristig wäre damit sogar eine Reduktion des Mangels an Spendernieren denkbar.

CLB



AUFsätze

Abbildung 4: Das *Irx3*-Gen steuert die Bildung der Nephronsegmente. A: Die Inaktivierung des *Irx3*-Gens blockiert die Bildung des intermediären Tubulus in der Vorniere; oben: Normale Kaulquappe (links), Kaulquappe ohne *Irx3* (rechts); Mitte: Vergrößerungen der Vornieren (Pfeilspitze: Region, wo sich die fehlenden Nephronsegmente normalerweise bilden würden); unten: Umrisse einer normalen (links) und einer *Irx3*-defizienten Niere (rechts). B: Schematische Darstellung der Nephronsegmentdefekte nach Inaktivierung des *Irx3*-Gens Die Nephronsegmente PT3, IT1 und IT2 werden nicht mehr gebildet. C: Bildung von zusätzlichen Vornierenzellen durch ektopische Expression von *Irx3*; unten: Vergrößerungen der Vornieren (Pfeilspitze: zusätzliches, neu gebildetes Vornierengewebe; Quelle: Reggiani et al. (2007); Genes Dev. 21, 2358-2370).



Literatur:

- André W. Brändli: „Prospects for the *Xenopus* embryo model in therapeutics technologies“; *Chimia* 58: 694-702 (2004)
- Paul M. Helbling, Didier M. E. Saulnier, André W. Brändli: „The receptor tyrosine kinase EphB4 and ephrin-B ligands restrict angiogenic growth of embryonic veins in *Xenopus laevis*“; *Development* 127: 269-278 (2000)
- Daniela Raciti, Luca Reggiani, Lars Geffers, Qiu-hong Jiang, Francesca Bacchion, Astrid E. Subrizi, Dave Clements, Christopher Tindal, Duncan R. Davidson, Brigitte Kaissling, André W. Brändli: „Organization of the pronephric kidney revealed by large-scale gene expression mapping“; *Genome Biol.* 9: R84 (2008)
- Luca Reggiani, Daniela Raciti, Rannar Airik, Andreas Kispert, André W. Brändli: „The prepattern transcription factor *Irx3* directs nephron segment identity“; *Genes Dev* 21: 2358-2370 (2007)
- Didier M.E. Saulnier, Hedyeh Ghanbari, André W. Brändli: „Essential function of Wnt-4 for tubulogenesis in the *Xenopus* pronephric kidney“; *Dev. Biol.* 248: 13-28 (2002)
- Andreas Schedl: „Renal abnormalities and their developmental origin“; *Nature Rev. Genet.* 8: 791-802 (2007)
- Thomas E. Willnow et al.: „The European Renal Genome Project“; *Organogenesis* 2: 42-47 (2005)
- Datenbanken und Homepage des EuReGene-Projekts: www.euregene.org
- Slava Chtarbova, Oliver Müller: „Eine Frage zu Krebs? Die Antwort weiss nur der Wnt- Signalweg“; *BIOspektrum* 6/03 9. Jahrgang
- Hauszeitung „Molekül“ 11/2005, Seite 5 www.netdokter.de/reisemedizin oder www.onmedia/



CLB – Memory

Die CLB-Beilage für Ausbildung in Chemie, Labortechnik,
Chemietechnik, Biologie und Biotechnik

Juli 2008

Jahresbericht Lebensmittelüberwachung 2007

Einer von vier Betrieben fiel auf

Fast jeder vierte überprüfte Betrieb, der Lebensmittel herstellt, bearbeitet oder verkauft, ist im Jahr 2007 bei Lebensmittelkontrollen aufgefallen. Rund 18 Prozent der kontrollierten Betriebe verstießen gegen Hygienebestimmungen, sechs Prozent hatten ihre Produkte mangelhaft gekennzeichnet oder irreführend beworben oder verpackt. Die betrieblichen Eigenkontrollen wurden in rund sieben Prozent der Betriebe beanstandet.

Dies ist das Ergebnis des „Jahresberichts Lebensmittelüberwachung 2007“, den das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) auf der Basis der Kontrollergebnisse der Bundesländer zusammengestellt hat, die für die Lebensmittelüberwachung zuständig sind. Das BVL informiert mit dem Bericht die Europäische Kommission über die Aktivitäten der Lebensmittelüberwachungsbehörden.

Die Überwachungsbehörden in den Bundesländern führten 2007 insgesamt 1 005 110 Kontrollen in 562 047 Betrieben durch. Dabei wurde knapp die Hälfte aller Betriebe kontrolliert, die Lebensmittel herstellen, verarbeiten, handeln, lagern, transportieren oder verkaufen. In den vergangenen sechs Jahren ging die Zahl der Kontrollbesuche um rund acht Prozent zurück.

Neben der Kontrolle von Betrieben nehmen die Untersuchungsbehörden der Länder

auch Lebensmittelproben. Von den im vergangenen Jahr untersuchten 402 463 Proben wurden durchschnittlich rund 15 Prozent beanstandet. Der Anteil der beanstandeten Proben ist damit seit 2002 praktisch gleich geblieben. Mängel in der Mikrobiologie, in der Zusammensetzung, durch Verunreinigungen und andere Verstöße führten bei Fleisch, Wild, Geflügel und Wurst mit rund zwölf Prozent zu einem hohen Anteil von Beanstandungen. Auch Fette und Öle waren mit rund elf Prozent sowie Eis und Desserts mit rund neun Prozent häufig zu beanstanden. Mängel in der Mikrobiologie, andere Verunreinigungen und Verstöße im Hinblick auf die Zusammensetzung führten bei rund neun Prozent der Nüsse und Knabberwaren sowie bei rund acht Prozent der Milch und Milchprodukte zu Beanstandungen.

Häufig falsche Kennzeichnung

Etwa die Hälfte der Beanstandungen durch die Lebensmittelüberwachungsbehörden ging auf falsche, mangelhafte oder irreführende Kennzeichnung bzw. Aufmachung von Lebensmitteln zurück. Beispiele hierfür sind ein fehlendes Mindesthaltbarkeitsdatum oder Mogelpackungen, die eine größere Füllmenge vortäuschen. Auch eine fehlende Kennzeichnung gentechnisch veränderter Bestandteile oder allergener Stoffe führt in dieser Kategorie zu Beanstandungen. Fast jede sechste beanstandete

Probe war verdorben oder enthielt krankheitserregende Keime. Zehn Prozent der beanstandeten Proben wiesen Verunreinigungen durch Rückstände wie Pflanzenschutzmittel, Kontaminanten wie Acrylamid oder Fremdkörper wie Sand oder Glassplitter auf. In 17 Prozent der beanstandeten Proben entsprach die Zusammensetzung der Lebensmittel nicht den Vorschriften. Hierunter fällt zum Beispiel die Verwendung von Schweinefleisch für ein Wiener Schnitzel, das aus Kalbfleisch bestehen muss.

Auswahl der Kontrollen auf Risikoprodukte ausgerichtet

Die Auswahl der Betriebe und Proben erfolgt EU-weit nach einheitlichen Grundsätzen und ist vor allem auf Betriebe und Lebensmittel gerichtet, von denen ein erhöhtes Risiko für den Verbraucher ausgehen kann. Aus der Zahl der Beanstandungen kann daher nicht auf die generelle Sicherheit der Lebensmittel und die Einhaltung der gesetzlichen Anforderungen durch alle Betriebe in Deutschland geschlossen werden.

Ans Europäische Schnellwarnsystem wurden Proben gemeldet, bei denen Höchstgehalt unerwünschter Stoffe überschritten wurden oder von denen ein ernstes Risiko für die menschliche Gesundheit ausging. Soweit möglich wurden diese Lebensmittel vom Handel zurückgezogen oder die Verbraucher wurden durch einen Rückruf informiert.

Chemie-AG der Sommerakademie 2008 in Rhöndorf

Von der Stärke bis zur Glucose

Prof. Dr. Georg Schwedt, Bonn

Abbildung 1 und Tabelle 1: Teilnehmer der Chemie-AG, welche die Experimente durchgeführt haben, im Chemiesaal des Siebengebirgs-gymnasium in Bad Honnef (Fotos: Schwedt).



Name	Schule
Broeckmann, Judith	Dietrich-Bonhoeffer-Gymnasium, Bergisch Gladbach
Heinrichs, Sophie	Kopernikus-Gymnasium, Niederkassel-Lülsdorf
Hüttner, Cynthia	Geschwister-Scholl-Gymnasium, Pulheim
Mundorf, Annakarina	Freiherr-vom-Stein-Gymnasium, Rösrath
Nietzer, Christian	Gymnasium am Ölberg, Königswinter
Pfeiffer, Paul	Konrad-Adenauer-Gymnasium, Meckenheim
Robinson, Patrick	Gymnasium am Ölberg, Königswinter
Schumann, Nanne	Siebengebirgsgymnasium, Bad Honnef
Weber, Sarah	Gymnasium am Ölberg, Königswinter
Wyrwoll, Margot	Gymnasium am Ölberg, Königswinter
Zettelmeyer, Irina	Siebengebirgsgymnasium, Bad Honnef



Abbildung 2: Die Villa Schaaffhausen in Rhöndorf.

Im Städtischen Siebengebirgs-gymnasium (Bad Honnef) fand in der ersten Woche der Sommerferien ein Workshop der Hochbegabten-Stiftung der Kreissparkasse Köln zum Thema „Zuckersüße Chemie – Kohlenhydrate und Süßstoffe in Lebensmitteln“ statt. Die elf Teilnehmer waren in der benachbarten historischen Villa Schaaffhausen in Rhöndorf untergebracht.

Aus der Geschichte der Villa Schaaffhausen

Der nördliche Teil des historischen Wohnhauses mit Blick auf den Drachenfels wurde 1843/44 von dem englischen Seekapitän Lewis Agassiz im Tudorstil erbaut. 1846 erwarb der Kaufmann Hubert Schaaffhausen aus Koblenz das Anwesen. Sein Sohn Hermann, der spätere Geheime Medizinalrat und Bonner Universitätsprofessor, ließ den Turm mit dem Löweneingang an der Nordseite errichten. Im Gästebuch der Villa stehen unter anderem die Namen von Kronprinz Wilhelm von Preußen (als Student in Bonn), des Mediziners Rudolf Virchow (Anlass: Fund des Neandertalers 1856) sowie von König Oskar II. und Königin Sophie von Schweden. Heute beherbergt die Villa ein Seminarhaus & Wellnesshotel.

Zum Programm des Workshops

Am Anfang stand ein Besuch eines Lebensmittel-Supermarktes und Drogeriemarktes, in denen die TeilnehmerInnen (Tabelle 1) Produkte mit Stärke, Zuckern und Süßstoffen für das anschließende Experimentalprogramm einkauf-ten. Als grundlegende und charakteristische Reaktionen wurden die Iod-Stärke-Reaktion, die Oxidationen mit Kaliumpermanganat und dem Benedict-Reagenz, Stärkever-

Produkte	Reaktion
Naturstärken	
Kartoffelmehl	dunkel-blauviolett, Stärke setzt sich am Boden ab
Maisstärke (Mondamin)	rot-violett, Stärke setzt sich langsam ab
Reisstärke	violett
Weizenstärke (Weizengrieß)	violett
Perlsago (Tapioka)	blaue Lösung, weiße Punkte auf Blau gefärbten Perlen
Stärkehaltige Produkte/modifizierte Stärken	
Backoblaten (Eiweiß 9,0 g/ Kohlenhydrate 78,3 g/Fett 1,1 g)	dunkelblau
Sprühstärke	violett, stabile Suspension
Käsekuchenhilfe (Eiweiß 10 g, Fett 7,5 g, Stärke, modifizierte Stärke, Aroma (mit Milchzucker)	blau
Sahnesteif (Traubenzucker, modifizierte Stärke, Trennmittel Tricalciumphosphat)	dunkelblau
Tortenguss (modifizierte Stärke, Stärke, Carrageen, Säuerungsmittel Kaliumtartrate)	blau-violett
Maltodextrin-haltige Produkte	
TicTac orange (Zuckerpastillen) (Zucker, Maltodextrin, L(+)-Weinsäure, Reisstärke, Aromen, Verdickungsmittel Gummi arabicum, Trennmittel Magnesiumsalze von Speisefettsäuren, Antioxidationsmittel Ascorbinsäure, Überzugsmittel Carnaubawachs)	braun
Dextro energy (Dextrose (87 %), Maltodextrin, Magnesiumcarbonat, Trennmittel (Magnesiumsalze von Speisefettsäuren, Säuerungsmittel (Citronensäure), Aroma)	brauner Ring an der Oberfläche
Fix Soßenbinder (hell) Eiweiß unter 1 g/-Kohlenhydrate 93 g/Fett unter 1 g)	Lösung schwach blau, an der Oberfläche braun

zuckerung sowie Karamellisierung und Zuckerkulör-Bildung ausgewählt. Zum Abschluss wurden die Ergebnisse in der Aula des Gymnasiums vorgestellt. Dieser Bericht wurde im Verlauf des Workshops gemeinsam erarbeitet – am Laptop geschrieben, mit Hilfe eines Beamer auf eine Leinwand projiziert und sofort korrigiert.

Abbildung 3. Iod-Stärke-Reaktion im Vergleich zur Reaktion mit Maltodextrinen (rechts).



Stärke und stärkehaltige Produkte

Mit Hilfe der Iod-Stärke-Reaktion lassen sich Amylose, Amylopektin und als Abbauprodukte auch Maltodextrine anhand der Farbreaktionen unterscheiden. In einem Schnappdeckelglas werden jeweils geringe Mengen des Produktes (Boden bedeckt) mit etwa 10 ml Wasser aufgeschlämmt, 3 bis 6 Tropfen einer 1:10 verdünnten Betaisodona-Lösung (Iodlösung aus der Apotheke mit etwa 11 % Iod in Polyvinylpyrrolidon) hinzuge-

fügt [1]. Trat beim Durchmischen eine Entfärbung auf, so wurden weitere Tropfen der Iodlösung hinzugefügt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Die Blaufärbung stammt von der Amylose (unverzweigt), rotviolette Färbungen zeigen Amylopektin an und eine Braunfärbung wird durch Maltodextrine hervorgerufen. Stärke und Maltodextrine können auch nebeneinander mit der Iod-Reaktion nachgewiesen werden, wie das Beispiel „Fix Soßenbinder“ zeigt. Die Amylose liegt in Form

Tabelle 2: Ergebnisse Iod-Stärke-Reaktion.

Tabelle 3: Zeit- und pH-Abhängigkeit der Permanganat-Oxidation. n = 5 (Zahl der Messwerte) – Angabe jeweils des niedrigsten und höchsten Wertes, in Klammern Mittelwert von allen Messwerten.

Zucker	pH 9-10	pH10-11	[min:sec]
Glucose	2:45-3:17 (3:03)	2:40-2:58 (2:51)	sofort
Lactose	6:50-8:05 (7:18)	6:35-6:43 (6:39)	<0:30
Saccharose	42:55-44:50 (43:42)		13-15
Maltose	3:31-3:58 (3:39)		sofort
Fructose	6:29-7:30 (7:09)	6:50-7:05 (6:57)	<0.30

Zucker	Temperatur (Farbe)
Glucose	50 °C (gelborange)
Fructose	40 °C (gelborange)
Lactose	55-60 °C (gelb bis orange)
Maltose	50 °C (gelborange)
Saccharose	keine Reaktion (bis zum Sieden)
Oligofructose	40 °C (violett) – 70 °C gelber Niederschlag (zwischen durch kurzzeitig farblos)

Tabelle 4: Reaktionstemperaturen für verschiedene Zucker mit dem Benedict-Reagenz.



Abbildung 4: Reaktionen mit dem Benedict-Reagenz (links Blindwert).

einer Helix mit je sechs bis sieben Glucose-Einheiten pro Windung vor. In diese Röhre (Einschlusskanal) können I_3^- -Einheiten eingalagert werden. Besteht eine solcher Iod-Stärke-Komplex aus mehr als 50 Glucose-Einheiten (mehr als 7-8 Windungen), so ist er intensiv blau gefärbt [2]. Modifizierte Stärken zeigen eine bessere Wasserlöslichkeit und ergeben (wie im Beispiel Sprühstärke) stabile Suspensionen.

Zeit- und pH-abhängige Untersuchungen zur Oxidation verschiedener Zucker mit Permanganat

Permanganat oxidiert reduzierende Zucker nur in alkalischen Lösungen. In den Versuchsreihen sollten die pH- und Zeitabhängigkeit näher untersucht werden. Dazu wurden eine gesättigte Lösung von Natriumhydrogencarbonat (pH = 9 bis 10) beziehungsweise ein Gemisch aus gesättigten Lösungen

an Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat (1:1, pH 10 bis 11) verwendet.

3 ml der Lösungen werden mit 2 ml Zuckerlösung (10%) und jeweils 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (0,2 %) gemischt. Die Zeit bis zur Farbänderung von rotviolett nach gelbbraun wird ermittelt (Tabelle 3).

Bei der Fructose tritt nach 15 bis 17 Minuten ein zweiter Farbumschlag von gelb nach farblos auf. Möglicherweise ist diese Farbänderung mit einer Komplexbildung zwischen Manganionen und einer Carbonsäure aus der Oxidation der Fructose verbunden. Bei der Oxidation der Zucker spielen sowohl Vorgänge der Enolisierung (Glucose und Fructose stehen über das 1,2-Endiol miteinander im Gleichgewicht) als auch der Ringöffnung in alkalischer Lösung eine Rolle. Möglicherweise wird unter den beschriebenen Bedingungen nur die Carbonylgruppe zur Carboxylgruppe oxidiert.

Zuckerfreie Produkte mit Zuckeralkoholen (Sorbit und Mannit in einem Kaugummi) zeigten bereits bei pH 4 (Zusatz von Essigsäure) oder im wässrigen Extrakt (annähernd neutral) eine Reduktion der Permanganationen. Oligofructose (in Gelatine fix: 66 % Oligofructose, 33 % Speisegelatine) wird ebenfalls in schwach saurer Lösung oxidiert. Einzelheiten über die Reaktionsprodukte lassen sich aus diesen Ergebnissen nicht ableiten, dazu wären chromatographische Auftrennungen der Oxidationsgemische erforderlich. Die zeitlichen Unterschiede ermöglichen jedoch eine Erkennung und Unterscheidung der verschiedenen süß schmeckenden Kohlenhydrate.

Oxidationen mit dem Benedict-Reagenz

Das Benedict-Reagenz enthält im Unterschied zur Fehlingschen Lösung Natriumcitrat (anstelle von Na-K-Tartrat) und Natriumcarbonat (anstelle von Natronlauge) [1]. Es ist nach dem amerikanischen Biochemiker Stanley R. Benedict (1884-1936) benannt. Es wurden zunächst die Temperaturen für die verschiedenen Zucker ermittelt, bei denen eine sichtbare Reaktion auftrat (Tabelle 4). In alkalischer Lösung und in Gegenwart von Kupfer(II)ionen wird bei den reduzierenden Zuckern die Doppelbindung von Endiolen unter Bildung von zwei Carbonsäuren (Oxidation) gespalten. Es entsteht außerdem Kupfer(I)oxid, das je nach Teilchengröße eine orange bis rote („gröberkristallin“) Farbe annimmt.

Tabelle 5: Farbänderungen beim Erhitzen sodaalkalischer Zuckerlösungen.

Zucker	Temperatur (Farbe)
Glucose	50 °C (gelb), 80 °C (orange), 90 °C (orangebraun), 95 °C (dunkelbraun)
Fructose	70 °C (gelbgrün), 75 °C (gelb), 80 °C (gelborange), 85 °C (orange), 90 °C (orangebraun), 95 °C (dunkelbraun)
Lactose	80 °C (gelb), 95 °C (rotbraun)
Maltose	65 °C (gelblich), 85 °C (gelb), 90 °C (orange-rotorange)
Saccharose	keine Reaktion bis 90 °C
Oligofructose	40 °C (violett), 70 °C (gelb)
Fructose-Glucose-Sirup	80 °C (gelborange)

Beim Honig trat eine Farbänderung bei 45 °C, in einem Extrakt aus Werther's Original (mit Glucose- und Rohrzuckersirup) bei 50 °C auf; bei Zuckeralkohol-haltigen Produkten (mit Sorbit, Mannit, Isomalt beziehungsweise Xylit) traten Farbänderungen zwischen 50 und 70 °C auf. Bei einem blau gefärbten Produkt (Wick blau - Farbstoffe E 131 und E 132; mit Isomalt und Xylit) war eine grüne Mischfarbe bereits bei 30 °C zu erkennen. Diese Unterschiede ermöglichen ebenso wie der Permanganat-Oxidation Differenzierungen im Bereich der süß schmeckenden Kohlenhydrate.

Karamellisierung und Zuckerkulör-Bildung

Verschiedene Zucker sowie zuckerhaltige Produkte wurden in Lösung nach dem Zusatz von Natriumcarbonat erwärmt. Die Farbveränderungen wurden in Abhängigkeit von der Temperatur festgestellt. Bei der Karamellisierung von Zuckern laufen komplexe Reaktionen ab, die sowohl zur Bildung von Aromastoffen als auch von braun gefärbten Kondensationsprodukten führen. Durch den Zusatz einer Base (hier von Natriumcarbonat) werden die Reaktionen in Richtung auf die Farbbildung gesteuert. Zunächst entstehen typische Aromastoffe der Karamellisierung, dann finden Kondensationsreaktionen unter Bildung von Farbstoffen statt. Bei den durchgeführten Experimenten entsteht das Farbstoffgemisch Zuckerkulör als Lebensmittelfarbstoff E 150 c (Ammoniumcarbonat oder wie hier Soda als Katalysatoren). Da die Reaktionen in wässriger Lösung stattfinden, wird nicht die fast schwarze Farbe wie in Zucker-Schmelzen erzielt (Tabelle 5).

Stärkeverkleisterung und Iod-Stärke-Reaktion

In kleinen Bechergläsern wird jeweils ein Löffel Stärke mit etwa 50 ml Wasser suspendiert, tropfenweise mit Iodlösung bis zur intensiven Färbung versetzt und auf einem Heizrührer erwärmt. Es wurden die Temperaturen ermittelt, bei

Stärke(produkt)	Entfärbung des Iod-Stärke-Komplexes	Verkleisterungstemperatur
Kartoffelmehl	40 °C	ab 75 °C
Maisstärke	45 °C	70 °C
Reisstärke	35 °C	ab 60 °C
Sago	45 °C	ab 80 °C
Stärke + Reismehl (Soßenbinder)	30 °C	ab 66 °C
modif. Stärke (Sahnefest)	53 °C	keine Verkleisterung
modif. Stärke + Stärke (Tortenguss)	60 °C	ab 80 °C
Stärke + modif. Stärke (Käsekuchenhilfe)	45 °C	83 °C

Tabelle 6: Stärkeverkleisterung.

denen die Farbe des Iod-Stärke-Komplexes verschwindet beziehungsweise eine Verkleisterung der Stärke eintritt. Die Verkleisterungstemperatur kann mit Hilfe eines Teflon-Rührstäbchens ermittelt werden, das bei beginnender Verkleisterung nicht mehr beweglich ist. Je nach Herkunft der Stärke werden unterschiedliche Temperaturen festgestellt. Die Farbe des Iod-Stärke-Komplexes verschwindet, wenn das I_3^- aufgrund der Zufuhr thermischer Energie aus der Stärkehelix verdrängt wird. Bei der Stärkeverkleisterung werden mehrere Phasen unterschieden: Bei der eigentlichen Verkleisterung geht Amylose in Lösung, Amylopektin bleibt aufgequollen zurück und wird in die amylose-reiche Lösung eingebettet, es kommt zu einem sprunghaften Anstieg der Viskosität [3]. Charakteristisch ist, dass die modifizierte Stärke im Produkt „Sahnefest“ nicht verkleistert. In

der Literatur werden zum Beispiel für Maistärke 61-75 °C, für Weizenstärke 52-64 °C und für Sago 61-75 °C sowie für Kartoffelstärke 58-66 °C als Verkleisterungstemperaturen angegeben.

Literatur

- [1] Schwedt, G.: Experimente mit Supermarktprodukten – Eine chemische Warenkunde, Wiley-VCH, Weinheim, 3. Aufl. 2008
- [2] Saenger, W.: Naturwissenschaften 71, 31-36 (1984)
- [3] Schwedt, G.: Taschenatlas der Lebensmittelchemie, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl. 2005; Experimente rund ums Kochen, Braten, Backen, Wiley-VCH, Weinheim 2004



Abbildung 5: Vorbereitungen zur Präsentation der Ergebnisse in der Aula des Siebengebirgs-gymnasiums.

Neue Richtlinie bei der Überwachung von Badegewässern Für jedes Gewässer ein eigenes Profil



Wermutstropfen der neuen EG-Richtlinie: Die Grenzwerte für Binnengewässer sind doppelt so hoch wie für Küstengewässer. Das sollte den Badespaß jedoch nicht trüben (Foto: RK).

Ab der Badesaison 2008 werden die Badegewässer in Deutschland gemäß der neuen EG-Badegewässerrichtlinie überwacht. Die neue Richtlinie fordert von den Mitgliedstaaten ein Umdenken vom passiven Überwachen zum aktiven Management der Badestellen für einen besseren Schutz der Badenden. So muss für jedes Badegewässer ein Badegewässerprofil erstellt werden, das – unter anderem – alle Verschmutzungsquellen, die die Qualität des Wassers beeinflussen könnten, aufzeigt.

Baden in Gewässern im Freien macht Spaß und ist gesund. Aber: Abwässer oder Abschwemmungen von landwirtschaftlichen Flächen dürfen Badegewässer nicht so stark verschmutzen, dass Krankheitserreger bei Badenden Erkrankungen auslösen können. Seit 1976 gibt es daher eine EG-Richtlinie „über die Qualität der Badegewässer“. Diese überwacht und verbessert die Qualität der Badegewässer in

Europa. Neben physikalisch-chemischen Parametern gab es nach dieser Richtlinie bislang hauptsächlich zwei mikrobiologische Parameter zur Überwachung der Wasserqualität: „Escherichia coli“ und „coliforme Bakterien“.

Erhöhte Konzentrationen von „E. coli“ deuten auf fäkale Verunreinigungen und damit auf das

Vorhandensein von Krankheitserregern im Badegewässer hin. „Coliforme Bakterien“ können sich bei günstigen Umweltbedingungen im Badegewässer vermehren und sind daher kein eindeutiger Anzeiger für Krankheitserreger. Eher weisen sie auf eine allgemeine Verschmutzung der Badegewässer hin. Deshalb werden sie in der neuen Richtlinie nicht mehr zur Überwachung herangezogen.

Badegewässer, die nach der EG-Richtlinie überwacht werden, müssen bei der EU-Kommission angemeldet werden. Jedes Jahr werden die Ergebnisse zur hygienischen Qualität der Badegewässer in einem Badegewässeratlas veröffentlicht. Die Wasserqualität der Badegewässer in Deutschland hat sich seit Inkrafttreten der EU-Badegewässerrichtlinie 1976 sehr verbessert und ist seit 2001 auf hohem Niveau stabil. Im Durchschnitt halten 94 Prozent der Badestellen an Binnengewässern die mikrobiologischen Grenzwerte ein, 80 Prozent die strengeren Leitwerte für sehr gute Wasserqualität. Bei Küstenbadegewässern

EU-Untersuchung: Stabile Badequalität

Die Strände an Nord- und Ostsee erwiesen sich laut einer im Juni vorgestellten Untersuchung der Europäischen Union im Jahre 2007 als weniger sauber als 2006. Kontrolleure bemängelten die Wasserqualität an 20 von 350 deutschen Meeresstränden (5,7 Prozent). Im Jahr zuvor waren es nach Angaben der EU-Kommission nur 1,1 Prozent gewesen. Bei den 1589 Badestellen an deutschen Binnengewässern erreichten 4,2 Prozent (2006: 4,5 Prozent) nicht den EU-Standard. Das Wasser wurde auf chemische, biologische und bakterielle Verschmutzung untersucht. Die Ergebnisse waren lokal sehr unterschiedlich. Allgemein finden Badegäste an den europäischen Küsten saubereres Wasser als an den Seen und Flüssen. An den Küsten erfüllten 95 Prozent der Badestellen die Hygienestandards der Europäischen Union. Bei den Seen und Flüssen waren es mit 89 Prozent etwas weniger. Insgesamt ist 2007 die Anzahl der Badegebiete, die die Mindestanforderungen erfüllten, im Vergleich zum Vorjahr stabil geblieben – und hat sich gegenüber früheren Zeiten erheblich verbessert. 1992 hatten nur 85 Prozent der untersuchten Küstengewässer die Standards erfüllt, bei den Binnengewässern waren es sogar nur 50 Prozent. Insgesamt wurden im vergangenen Jahr 21 368 Orte untersucht.

waren es sogar 98 beziehungsweise 88 Prozent.

Im Jahr 2007 gab es vor allem bei den Küstengewässern einen Einbruch bei der Wasserqualität. Das lag hauptsächlich an dem Parameter „coliforme Bakterien“. Nur 92,1 Prozent der Binnenbadegewässer und 93,7 Prozent der Küstenbadegewässer erfüllten die Grenzwerte. Schuld war wahrscheinlich das Wetter mit einem sehr warmen Frühling und einem verregnetem Sommer. Die Folge waren günstige Wassertemperaturen für das Wachstum bestimmter „coliformer Bakterien“ sowie Regenfälle, die vermehrt Verunreinigungen in die Badegewässer spülten.

In Deutschland gab es 2007 1939 gemeldete Badegewässer, davon 1589 Binnengewässer und 350 Küstengewässer an Nord- und Ostsee. Die Zahl der Badegewässer ist nicht konstant. Jedes Jahr werden einige Badegewässer abgemeldet und andere angemeldet. Die Abmeldung kann vielfältige Ursachen haben wie Baumaßnahmen, Nutzungsänderung oder eine zu geringe Zahl von Badenden. Im April 2006 leitete die EU-Kommission gegen Deutschland und elf weitere Mitgliedsstaaten ein Vertragsverletzungsverfahren ein. Grund: Die EU-Kommission meint, die hohe Zahl an abgemeldeten Badegewässern sei auf die schlechte Wasserqualität zurückzuführen; Gewässer würden gezielt abgemeldet, um schlechte Ergebnisse im Badegewässerratlas zu vermeiden, obwohl die Badestellen weiterhin aktiv genutzt würden. Deutschland entkräftete diese Vorwürfe und begründete in einem Bericht an die Kommission jede Abmeldung eines Badegewässers seit 1992 ausführlich. Die Reaktion der Kommission dazu steht noch aus.

Die neue EG-Badegewässerrichtlinie enthält viele Neuerungen für einen besseren Schutz der Badenden:

- strengere Grenzwerte für die mikrobiologischen Parameter für Küstengewässer;
- Wegfall des mikrobiologischen Parameters „coliforme Bakterien“, der nicht mit Erkrankungen korreliert ist;
- Aufnahme eines weiteren obligatorischen, mikrobiologischen Parameters „intestinalen Enterokokken“ (oder Darmenterokokken), der mit Erkrankungen korreliert ist;
- Festlegung genormter Referenzverfahren für die mikrobiologischen Parameter;
- neue Berechnung für die Einstufung der Badegewässer;
- Berücksichtigung der Cyanobakterien bei der Überwachung der Badestellen;
- Anforderung zur Erstellung von „Badegewässerprofilen“, um unter anderem mögliche Eintragspfade fäkaler Verunreinigungen aufzuzeigen;
- die Möglichkeit, vorhersehbare Zeitabschnitte erhöhten Badersikos zu definieren und in diesen vom Baden abzuraten, auch wenn die Qualität des Badegewässers insgesamt sehr gut ist;
- umfangreiche Anforderungen an die Information der Öffentlichkeit;
- Beteiligung der Öffentlichkeit bei der Festlegung von Badegewässern.

Ein Wermutstropfen ist in der neuen Richtlinie enthalten: Die Grenzwerte für Binnengewässer sind doppelt so hoch wie für Küstengewässer. Damit hat sich der Schutz der Badenden vor schlechter Wasserqualität in Binnengewässern in der neuen Richtlinie nicht verbessert.

Die EG-Badegewässerrichtlinie ist veröffentlicht unter <http://www.bmu.de/gewaesserschutz/downloads/doc/36874.php>. Der Badegewässerratlas 2008 für die Badesaison 2007 steht im Internet unter http://ec.europa.eu/environment/water/index_en.htm („Water and Health“ - „Bathing Water“ - Report 2008) zur Verfügung.

Aus der Bildungslandschaft

- Die **Qualität beruflicher Bildung** in Deutschland soll in einem internationalen Vergleich auf den Prüfstand gestellt werden; dafür hat das Bundesministerium für Bildung und Forschung mehr als 100 000 Euro zur Verfügung gestellt. Wissenschaftler der Universität Göttingen entwickeln Testmethoden, die die Vermittlung von Kompetenzen im Bereich der kaufmännischen Ausbildung erfassen sollen.
- Die Gemeinsame Wissenschaftskonferenz (GWK) wird die „Vereinbarung zwischen Bund und Ländern über die **Förderung der angewandten Forschung und Entwicklung an Fachhochschulen** nach Artikel 91 b Grundgesetz“ für die Jahre 2009 bis 2013 im Verbund mit regionalen Unternehmen fortsetzen, mit Fokussierung in den Ingenieur-, Natur- und Wirtschaftswissenschaften. Der Bund stellt jährlich bis zu 30 Millionen Euro bereit, das Land trägt durch die Bereitstellung der Grundausrüstung mindestens 10 % der Gesamtprojektkosten (www.gwk-bonn.de).
- Ab dem kommenden Wintersemester 2008/09 bietet die Goethe-Universität Frankfurt einen neuen interdisziplinären Studiengang **Biophysik** sowie einen Bachelor-Studiengang in **Meteorologie** an. Der Studiengang Biophysik wird von drei Fachbereichen, der Physik, der Chemie und der Biologie getragen und ist als Bachelorstudiengang mit sechs Semestern und als Masterstudiengang mit vier Semestern angelegt. Der Bachelor-Studiengang Meteorologie soll zusammen mit einem geplanten Master-Studiengang Meteorologie den auslaufenden Diplom-Studiengang Meteorologie ersetzen (www.uni-frankfurt.de).
- Zum Wintersemester 2008/09 startet an der TU Dresden der Master-Studiengang **Raumentwicklung und Naturressourcenmanagement**. Die Ausbildung bereitet auf Tätigkeiten in der umweltorientierten Stadt-, Regional- und Landesentwicklung, im Naturressourcenmanagement sowie im Umweltmonitoring vor. Am Studiengang ist das Leibniz-Institut für ökologische Raumentwicklung beteiligt. Bewerbungsfrist ist der 15. September 2008 (www.tu-dresden.de).
- Der internationale Masterstudiengang **„Neurosciences“** wird im Wintersemester 2008/09 an der Universität Bremen neu eröffnet. Der Masterstudiengang wird vom Zentrum für Kognitionswissenschaften an der Universität Bremen unter Beteiligung der Fachbereiche Physik, Biologie, Chemie, und Human- und Gesundheitswissenschaften der Universität Bremen in Kooperation mit den Bremer Kliniken und dem Center for Advanced Imaging durchgeführt. Bewerbungsfrist ist der 15. Juli 2008 (www.uni-bremen.de).
- Der **Frauenanteil innerhalb der Professoren-schaft** in Deutschland wächst stetig: er stieg im Vergleich zu 1997 von 9% auf über 16% an. Die Zahl der Professorinnen erreichte 2007 mit rund 6100 einen neuen Höchststand (www.destatis.de/publikationen).

Der alltagsorientierte Sommerferientest

Allgemeinbildung in Naturwissenschaft und Technik

Liebe Memory-Fragenseiten-Fans, wir nehmen jetzt in den Ferien auch einmal kurz Abstand von der „harten“ Chemie, Analytik und Biotechnik und widmen uns naturwissenschaftlich-technischen Fragestellungen aus alltäglichem Umgang mit Begriffen oder alltäglicher Anschauung. Meist denkt man zunächst: „Klar weiß ich das.“ Nun: Hätten Sie es gewusst? (Eine oder mehrere Antworten sind richtig.)

1 Wie weit ist die Sonne von der Erde entfernt?

- A** ungefähr 150 Millionen Kilometer.
- B** Ca. acht Lichtminuten.
- C** Ca. ein Lichtjahr.
- D** Eine Astronomische Einheit.

2 Was heißt das Akronym LASER ausgesprochen?

- A** Licht aus Stab-Enden von Rubinkristallen.
- B** Light as from the Sun Emitted Radiation.
- C** Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.
- D** Light: Attention! Strong Erasing Ray.

3 Ein Schmetterling und seine Larve haben

- A** dasselbe Genom.
- B** verschiedene Genome.
- C** dasselbe Proteom.
- D** unterschiedliche Proteome.

4 Bit und Byte sind

- A** unterschiedliche Einheiten für Datenmengen.
- B** die deutsche und die englische Schreibweise für die Einheit der Datenmenge.
- C** Speicherzellen in Computern.
- D** verschiedene Aufsätze für Elektro-Schraubendreher.

5 Metallische Gläser sind

- A** Trinkgefäße aus Glas mit Metallornamenten.

B Gläser mit einem besonders hohen Metallanteil, zum Beispiel Bleiglas.

C Metalle, deren Atom-Anordnung eine amorphe Struktur ist.

D aufgrund ihrer besonderen magnetischen Eigenschaften Bestandteil von Warensicherungsetiketten.

E aufgrund ihrer besonderen Elastizität Bestandteil von einigen modernen Golfschlägern.

6 Cobalt ist

- A** giftig.
- B** essentieller Bestandteil der menschlichen Ernährung.
- C** radioaktiv.
- D** ein Schwermetall.

7 Ein konventionelles Kernkraftwerk produziert Strom aus

- A** Kernfusion.
- B** Kernfission.
- C** der Verschmelzung von Wasserstoffkernen zu Heliumkernen.
- D** der Spaltung von $^{238}\text{Uran}$ -Atomen.
- E** der Spaltung von $^{235}\text{Uran}$ -Atomen.

8 Kohlendioxid ist ein Treibhausgas, weil

- A** es in Treibhäusern zur Beschleunigung von Reifungsprozessen eingesetzt wird.
- B** es die ultraviolette Strahlung der Sonne in Wärmestrahlung verwandelt und so zur Erwärmung der Erdatmosphäre beiträgt.
- C** es als Bestandteil der Atmosphäre für den größten Teil des Sonnenlichts transparent ist, die Infrarotstrahlung der durch das Sonnenlicht aufgeheizten Objekte jedoch nicht ausreichend in den Weltraum entweichen lässt.

9 Die wichtigsten Treibhausgase sind (bitte ihrer effektiven Wirkung mit Berücksichtigung des Absorptionsverhaltens und der absoluten Menge in der Atmosphäre nach ordnen):

A Kohlendioxid.

B Methan.

C Wasserdampf.

D Ozon.

E FCKWs.

F Schwefelhexafluorid.

10 Bitte ordnen Sie die folgenden Ereignisse nach der Höhe ihres Risikos.

A Vom Blitz erschlagen werden.

B Von einem abstürzenden Flugzeug getötet werden.

C An den Folgen einer Kernschmelze eines Kernkraftwerks zu Tode kommen.

D In der Badewanne ertrinken.

E In einem bestimmten Jahr durch einen Unfall auf der Autobahn zu sterben.

F Eine Amalgamallergie zu entwickeln.

G In einem bestimmten Jahr von der Leiter zu stürzen.

H Durch die Einnahme der Anti-Baby-Pille eine Thrombose zu entwickeln.

11 Welcher der folgenden Lampen liegt keine Gasentladung als lichterzeugender Prozess zugrunde?

A Der Leuchtstoffröhre.

B Der Halogenlampe.

C Dem Xenonscheinwerfer.

D Der Glimmlampe.

E Der Quecksilberdampf Lampe.

12 Welche der folgenden Dateiformate speichert Informationen unkomprimiert bzw. in komprimierter Form, indem es wiederholt vorhandene Informationen fortlässt (verlustfreie Kompression), nicht jedoch die durch den Menschen kaum wahrnehmbare Information beschneidet (verlustbehaftete Kompression)?

A jpg (oder auch jpeg).

B mp3.

C tif (oder auch tiff).

D mp4.

E mpeg.

F AIFF (oder auch CDDA).

Die beliebten Fragen aus dem CLB-Memory gibt es auch als Buch (244 Seiten mit ca. 80 Abbildungen; ISBN 3-9810449-0-8). Hier stehen Antworten und ausführliche Erläuterungen dazu. Die Themen werden zudem durch einen geschichtlichen Rückblick und Randinformationen in einen Gesamtzusammenhang eingeordnet. Karikaturen von Ans de Bruin lockern die harte Arbeit beim Lösen der Fragen auf.

Preis je Buch: 24,50 Euro incl. MWSt. und Versand.

Alles Repetito – oder was???

Maren Bulmahn • Rolf Kickuth

Dieses Buch gibt Einblicke in die Chemie und angrenzende Naturwissenschaften in Form von Einführungen in verschiedene Gebiete, Fragen und den dazugehörigen Antworten. Es wendet sich an alle, die Grundlagenwissen festigen wollen. Oberstufenschüler mit Schwerpunkt Chemie/Naturwissenschaften, Auszubildende, Schüler an technischen Fachschulen und auch Studenten in den ersten Semestern von Chemie und Biologie, insbesondere auch in den Bachelor-Studiengängen, können Gelerntes wiederholen und vertiefen, aber auch Neues erfahren. Wer seit Jahren im Labor steht, dem macht es Spaß, sein Wissen kurzweilig zu überprüfen und auf dem neuesten Stand zu halten. So haben es die CLB-Leser berichtet, die diese Art von Fragen aus der Zeitschrift kennen. Über 100 Abbildungen und Tabellen erleichtern das Verständnis des Textes; gelegentlich unterbricht ein Comic den Ernst des Stoffes.

ISBN 3-9810449-0-8



9 783981 044904

Bulmahn
Kickuth

Alles Repetito – oder was???

Rubikon

Alles Repetito – oder was???

fragt der Bachelor die Laborantin



Maren Bulmahn • Rolf Kickuth

Abo-Bestellcoupon

- JA, ich möchte die CLB abonnieren. Ich erhalte als persönlicher Abonnent die CLB zunächst für ein Jahr (=12 Ausgaben) zum Preis von 98,35 Euro zzgl. Versandkosten (Inland: 13,60 Euro, Ausland: 24,40 Euro). Das Abonnement verlängert sich automatisch um ein weiteres Jahr, wenn es nicht bis acht Wochen vor Ende des Bezugsjahres gekündigt wird.

Datum / 1. Unterschrift

Name / Vorname

Widerrufsrecht: Diese Vereinbarung kann ich innerhalb von 20 Tagen beim Agentur und Verlag Rubikon Rolf Kickuth, Bammertaler Straße 6–8, 69251 Gaiberg, schriftlich widerrufen. Zur Wahrung der Frist genügt die rechtzeitige Absendung des Widerrufs. Gesehen, gelesen, unterschrieben. Ich bestätige die Kenntnisnahme des Widerrufsrechts durch meine 2. Unterschrift.

Straße / Postfach

Land / PLZ / Ort

Datum / 2. Unterschrift

Telefon oder e-Mail

FAX-Hotline: 06223-9707-41

Für 98,35 Euro pro Jahr (incl. 7 % MWSt., zzgl. Versandkosten) erhalten Sie als persönlicher Abonnent monatlich die CLB mit dem MEMORY-Teil (Firmenabos nach Staffelpreis; siehe www.clb.de).

**Dazu als Abogeschenk das CLB-Buch
Alles Repetito – oder was???**

Analysenmethodik und Schadstoffaufkommen: Wie Fuchs und Igel

Udo Heitzmann, Frankfurt

Vor 50 Jahren erschien in der Zeitschrift „Chemie für Labor und Betrieb“ eine dreiteilige Artikelserie zum Thema Abwasser (I. Herkunft und Beschaffenheit; II. Reinigen und Unschädlichmachen; III. Untersuchung und Beurteilung). [1] Der Verfasser dieser Artikelserie war Dr. Helmut Waldmann, ein Mitarbeiter des Frankfurter Stadtentwässerungsamtes, unter dessen fachlicher Anleitung in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts analytische Vorarbeiten für die Planung zur Erweiterung des Frankfurter Hauptklärwerks durchgeführt worden sind. Die Untersuchungen, die damals für die Abwasseranalytik als ausreichend erachtet worden sind, bestanden aus der Messung der Temperatur, der „Bestimmung der äußeren Beschaffenheit (Aussehen, Geruch)“, der Bestimmung der „nicht gelösten und der gelösten Stoffe“, der Bestimmung von pH-Wert, Fäulnisfähigkeit, Kaliumpermanganatverbrauch, Bio-chemischem Sauerstoffbedarf, Anionen, Kationen, Ölen und Fetten, Phenolen und von radioaktiven Substanzen. Sowohl Wandel, wie auch Bestand einzelner Parameter und Messverfahren zeigen sich exemplarisch, wenn man an einem der ersten Großprojekte der Abwasserreinigung die damit verbundene Analytik von den ersten Betriebsjahren bis zu den ersten Erweiterungsbauarbeiten verfolgt.

Diese damalige Zusammenstellung der Untersuchungsmethoden war jedoch nicht ohne Vorgeschichte. Sie konnte größtenteils – wenn man von der Bestimmung der radioaktiven Substanzen abieht – auf eine gut 100jährige Tradition der Abwasseranalytik zurückgreifen, setzt man die Jahre 1850 - 1870 als den Beginn dieses Zweiges der Analytik. In diesen Jahrzehnten wurde in zahlreichen europäischen Städten begonnen das Abwasser durch Schwemmkanalisationen in die Vorfluter abzuleiten, mancherorts auch durch mechanische Verfahren oder durch Verrieselung zu reinigen und

unter verschiedenen Fragestellungen, über die im Verlauf dieses Artikels noch zu berichten sein wird, zu analysieren.

„Kanalisationen erhielten Paris (1856), Zürich (1867) und Prag (1868), um einige Beispiele zu erwähnen. In Deutschland spielte der Stadtstaat Hamburg die Vorreiterrolle und ließ 1842 ... die Stadt durch unterirdische Kanäle entwässern. Diesem Beispiel folgten in den 1860er Jahren u.a. die Städte Leipzig (1860), Chemnitz (1864) und Frankfurt/M. (1867)“.[2]

Und in Berlin begann 1873 der Bau des ersten Abschnittes für ein Kanalsystem zur Ableitung des Abwassers auf hierfür ausgewiesene Rieselfelder.

Parameter und analytische Verfahren aus den Anfängen der Abwasseranalytik

In der Stadt Frankfurt am Main begann nach langen politischen Auseinandersetzungen zwischen Stadt und Regierung und nach heftigem Streit zwischen Anhängern und Gegnern einer Schwemmkanalisation im Jahre 1883 der Bau einer Kläranlage, die als erste ihrer Art am 1. August 1887 den Betrieb aufnahm (Abbildung 1). Das Abwasser wurde damals in den Laboratorien des Physikalischen Vereins Frankfurt in mehreren Versuchsreihen analysiert.

„Die Untersuchungen wurden zu dem Zwecke unternommen, erstens den Gang und die Wirkung der von Herrn Stadtbaurath W.H.Lindley erbauten neuen Klärbecken festzustellen, zweitens den Einfluss verschiedener Klärmethode auf die Reinigung der Siewasser kennen zu lernen. Es wurden gleichzeitig Untersuchungen des Mainwassers vorgenommen, um zu erkennen, ob der Abfluss des gereinigten Siewassers in den Main darin merkbare Veränderungen hervorruft oder nicht. Hieran schließt sich eine Untersuchung über die Zusammensetzung des bei veränderter Klärmethode abgeschiedenen Schlammes.“[3]

Es ging also um die Quantifizierung der Verschmutzung und das Erkennen von Veränderungen in der Abwasserzusammensetzung abhängig von der Verfahrensführung, die darin bestand, unterschiedliche Fällungsmittel zu dosieren; sowie darum festzustellen, inwieweit der Vorfluter Main durch die Einleitung von Abwasser beeinträchtigt wird.



Der Autor:

Der Chemotechniker Udo Heitzmann arbeitet seit über 20 Jahren in einem chemisch-analytischen Labor der Stadtverwaltung Frankfurt und beschäftigt sich seit mehreren Jahren mit der Kulturgeschichte des Elementes Blei.

Um diese Fragen zu klären, sind „in den Sielwassern folgende Bestandtheile bestimmt worden, welche für die sichere Beurtheilung der Wasser als ausreichend angesehen werden können:

- Gesamttrückstand.
- Mineralstoffe (Glührückstand).
- Organische Stoffe (Glühverlust).
- Gesamtstickstoff.
- Organischer Stickstoff.
- Oxidierbarkeit durch Permanganat.
- Suspendirte Stoffe.
- Mineralstoffe (Glührückstand).
- Organische Stoffe (Glühverlust).
- Organischer Stickstoff.
- Oxydierbarkeit durch Permanganat.
- Gelöste Stoffe.
- Mineralstoffe (Glührückstand).
- Organische Stoffe (Glühverlust).
- Thonerde und Eisenoxyd,
- Kalk,
- als Gyps,
- als Nichtgyps.
- Schwefelsäure.
- Chlor
- Stickstoff.
- Organischer Stickstoff.
- Ammoniakstickstoff.
- Oxydierbarkeit durch Permanganat.“[4]

Die Bestimmung des Gesamttrockenrückstandes erfolgte gravimetrisch nach Trocknung in Platinschalen, die Bestimmung des Glührückstandes durch mehrmaliges Glühen mit Bunsenbrenner und Gebläseflamme, gegebenenfalls unter Zusatz von Ammoniumnitrat als Veraschungshilfe.

Gelöste Stoffe wurden bestimmt, nachdem die suspendierten und absetzbaren Stoffe mit Faltenfiltern aus „starkem schwedischem Papier“ zurückgehalten und danach das Filtrat, analog der Bestimmung des Gesamttrückstand, weiterbehandelt wurde.

Die Proben für die Ammoniumbestimmung wurden im Labor durch die Zugabe von Salzsäure stabilisiert und später, nach Alkalisierung, Ammoniak in eine schwefelsaure Vorlage überdestilliert.

Gesamtstickstoff wurde nach Kjeldahl unter Zugabe von Quecksilberoxid als Katalysator abgeschlossen. Als Heizmittel stand ein Metallbad mit Rose'scher Legierung [5] zur Verfügung.

Die Parameterbezeichnung „Chlor“ bezieht sich auf Chlorid, dessen Bestimmungsverfahren in diesem Artikel nicht angege-

ben wird. Verschiedene Hinweise in ähnlichen Berichten lassen darauf schließen, dass Chlorid nach Mohr titriert wurde.

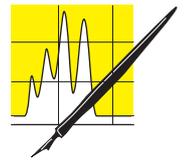
Die Bestimmung der Parameter Tonerde, Kalk und Eisen war von Interesse, da „Duisburger Thonerdesulfat“ und „Kalkmilch“ als Fällungsmittel benutzt wurden.

In den Anfängen der Abwasserreinigung galt das vorrangige Interesse der Reduzierung der organischen Substanz. Um Erfolg oder Misserfolg beurteilen zu können war hierfür ein Maß zu finden. Bis in die Mitte der 60er Jahre des 19. Jahrhunderts war das der Glühverlust – trotz der (bekannten) Mängel, die diesem Analysenverfahren zu eigen waren. Das änderte sich erst durch die Entwicklung eines Verfahrens, durch das die organische Substanz einer Probe oxidiert und der Verbrauch des Oxidationsmittels als Maß für die organische Substanz herangezogen werden konnte. Als Oxidationsmittel wurde Kaliumpermanganat eingesetzt [6] und dieses neuentwickelte Verfahren blieb über Jahrzehnte hinweg, in verschiedenen Methodenvarianten angewendet, das wichtigste Verfahren für die Bestimmung der organischen Substanz.

Daneben gab es ein im Jahr 1886 veröffentlichtes drittes Verfahren, nämlich die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs. Dessen Analytik erfolgte aber aus der eingedampften Probe, sodass alle leicht flüchtigen organischen Verbindungen diesem Verfahren entzogen blieben.

Verbesserung von Analysenverfahren und Erweiterung des Parameterumfangs

Nach einigen Betriebsjahren erfolgte ein Umbau der Klärbecken, um die Reinigungsleistung zu verbessern. Dem vorausgegangen waren Untersu-



AUFSÄTZE

Abbildung 1: Teilansicht der Frankfurter Klärbeckenanlage, die in den Jahren 1883-1887 unter der Leitung von W.H. Lindley erbaut wurde.



chungen, in deren Verlauf einige der alten Analysenmethoden kritisch betrachtet und zum Teil korrigiert wurden.[7]

Oftmals handelte es sich nur um kleine Verfahrensänderungen. Wurde zu Beginn der Abwasseruntersuchungen noch mit einem einzigen Faltenfilter filtriert, bestand eine Verbesserung bereits in der Verwendung eines doppelten Filters und später in der Verwendung von Goochziegeln, die mit Asbest belegt waren.

Recht aufwendig gestaltete sich in den ersten Jahren der Abwasseruntersuchungen die Veraschung eines Trockenrückstandes. Erst acht- bis zehnmaliges Trocknen und Glühen, befeuchten mit Ammoniumnitrat und abermaliges Trocknen und Glühen lieferte ein zufriedenstellendes Ergebnis.

Dieses Verfahren wurde verworfen und durch ein Auslaugverfahren ersetzt, dessen Beschreibung sich unter [8] findet:

„Es kommt vor, dass die Kohle nur langsam oder unvollständig verbrennt; in diesem Falle kann man die Verbrennung beschleunigen, wenn man nach einem einige Zeit währenden Erhitzen des Abdampfückstandes den Rückstand mit heißem Wasser auslaugt, die Lösung filtriert, Filter mit unlöslichem Rückstand in derselben Platinschale mit möglichst kleiner Flamme verascht, nunmehr die filtrierte wässrige Lösung mit dem Rückstand in der Schale vereinigt, auf einem Wasserbade zur Trockne eindampft und den so erhaltenen Rückstand in derselben Weise, wie vorher angegeben worden ist, mit Ammoniumcarbonat behandelt, glüht und wiegt.“

Inzwischen hatte auch die Kolorimetrie ihren Platz in der Abwasseranalytik gefunden.

Mit Hilfe von Hehnerschen Zylindern ließen sich Nitrat, Nitrit und Ammoniak bestimmen, wobei für die Ammoniakbestimmung auch noch die Destillation der mit Magnesiumoxid alkalisierten Probe angewendet wurde.[9]

Ein Parameter, der dem modernen Abwasseranalytiker fremd erscheinen mag, ist der Albuminoid-Stickstoff (der im Protein des Blutes (Albumin) enthaltene Stickstoff). Mit diesem Begriff wurde ein verfahrensbedingt erfassbarer Anteil des organischen gebundenen Stickstoffs bezeichnet: Zuerst wird die Probe mit Natriumcarbonatlösung alkalisiert und das vorhandene Ammonium als Ammoniak abdestilliert. Dann wird durch die Zugabe von alkalischer Kaliumpermanganatlösung ein Teil des organisch gebundenen Stickstoffs oxidiert und ebenfalls als Ammoniak abdestilliert.

Neben den Untersuchungen für die Verfahrensoptimierung, sollte die Beeinträchtigung des Vorfluters durch geklärtes Abwasser festgestellt werden. Zu den Belastungsparametern zählten die Zunahme der suspendierten und der gelösten Stoffe.

Neu im Versuchsprogramm aufgenommen wurden die „Fäulnisparameter“ Schwefelwasserstoff

und Fäulnisfähigkeit. Als Messwert der Fäulnisfähigkeit galt jenes Verdünnungsverhältnis von gereinigtem Abwasser zu Vorfluterwasser, bei dem das Abwasser so weit verdünnt war, dass keine Fäulnis (Entfärbung von Methylenblau) mehr auftrat.

Ebenfalls neu war die Messung der Sauerstoffkonzentration, deren titrimetrische Bestimmung (Verfahren nach Winkler) im Jahr 1888 in den Chemischen Berichten beschrieben wurde.[10]

Der bisherige Analysenumfang umfasste somit gravimetrische, titrimetrische und einfache kolorimetrische Analysenverfahren, die, in Übereinstimmung mit Malz [11], der die Entwicklung der Abwasseranalytik in ein dreistufiges Modell einordnet, zu den Verfahren der ersten Stufe – etwa von 1850 - 1920 – zählen.

Unter Anwendung dieser Analysenmethoden konnten an einem „Untersuchungsort“ Reinigungsleistungen verglichen, Klärverfahren optimiert und die Belastung eines Vorfluters ermittelt werden. Unbefriedigend dagegen blieben Leistungsvergleiche zwischen verschiedenen „Untersuchungsorten“. Zu uneinheitlich wurden die Methoden der Abwasseruntersuchung angewendet und zu sehr differierte die Anwendung scheinbar gleicher Untersuchungsmethoden.

„Wie die Sache aber liegt, vermag man unter den vielen tausenden veröffentlichten Analysen kaum hier und da einmal Werte zu finden, die als Ausgangspunkt für vergleichende Betrachtungen dienen könnten. Zumeist findet man nur zahlenmäßige Angaben über irgendwelche Bestandteile der Abflüsse, ohne Hinweis auf die Beschaffenheit des ungereinigten Abwassers. Mit solchen Zahlen lässt sich zumeist gar nichts anfangen. ... vergleicht man Analysenwerte, die in verschiedenen Laboratorien gewonnen wurden, miteinander, so kommt man zu dem merkwürdigen Resultat, dass der eine Analytiker ganz andere Untersuchungen ausgeführt hat, als der andere.“[12]

Mit diesen Worten klagte im Jahr 1912 der Leiter des hygienischen Instituts in Hamburg, William Phillip Dunbar. Vor diesem Problem standen nicht nur die deutschen Fachleute, sondern beispielsweise auch ihre Kollegen in den Vereinigten Staaten von Amerika.

„Real comparisons of the performance of some of the larger plants from published data are, in fact, virtually impossible due to a lack of uniformity in the choice of the analyses made or in the methods of procedure where similar tests are conducted. Too frequently the determinations are chosen with regard to local precedents or are carried out in the light of individual preferences. ...

At some plants the routine analyses cover a period of years dating ... Any change in methods of analysis would render comparisons impossible within the plant itself, a disadvantage which must be weighed against the advantages of a modified

procedure which would permit comparisons with results obtained in other places.”[13]

Die Geburt der Deutschen Einheitsverfahren (DEV)

Im Jahr 1932 wurde in Deutschland eine Zusammenfassung von überarbeiteten Analysenverfahren veröffentlicht, die als Anfänge der „Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gelten.[14] Trotz der Intention der Methodenvereinheitlichung, weist die Schriftleitung den Analytiker aber darauf hin, diese Verfahren nicht buchstabengetreu, sondern dem Einzelfall entsprechend anzuwenden.

Neben den bereits genannten Methoden enthält diese Verfahrenssammlung erstmals auch zwei elektrometrische Verfahren: Die Messung des pH-Wertes und die Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Die elektrometrische pH - Messung wird als Labormethode empfohlen, da die gängige kolorimetrische Messung bei Abwässern häufig mit Schwierigkeiten verbunden war.

Ein kläranlagenspezifisches Messverfahren, das seit Jahren angewendet und nun in die Verfahrenssammlung Eingang gefunden hatte, war die volumetrische Bestimmung der absetzbaren Stoffe. Für diese Messung standen unterschiedliche Absetzgläser zur Verfügung, sodass immer angegeben werden musste, mit welcher Art von Glas das Volumen der absetzbaren Stoffe bestimmt wurde. Durchgesetzt und bis heute bewährt haben sich Imhoff-Trichter, die 1910 erstmals beschrieben wurden. Diese sind ein Liter fassende Gefäße, in der Form eines auf der Spitze stehenden Kegels, dessen Spitze graduiert ist.

Die Bestimmung der oxidierbaren Stoffe nach der Kaliumpermanganatmethode ist in mehreren Methodenvarianten vertreten. Es gibt einen „Vierstundentest“ und eine „Dreiminutenprobe“, die beide bei Zimmertemperatur ausgeführt werden, sowie „die Bestimmung nach Kubel“, bei der in saurer Lösung bei Siedehitze und die „Kaliumpermanganatbestimmung nach Schulze“, bei der in alkalischer Lösung bei Siedehitze oxidiert wird.

Der Biochemische Sauerstoffbedarf

Der Biochemische Sauerstoffbedarf (BSB) einer Abwasserprobe gibt die Sauerstoffmenge an, die durch die Stoffwechsellätigkeit von Mikroorganismen in einer Probe unter exakt definierten Versuchsbedingungen verbraucht wird. Die Versuchsbedingungen werden so eingerichtet, dass einzig das Nahrungsangebot für die Bakterien der limitierende Faktor für deren Stoffwechsellätigkeit ist. Üblicherweise erfolgt die Messung über einen Zeitraum von 5 Tagen und das Ergebnis wird als BSB₅ bezeichnet.

In den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts berechneten die Abwasserfachleute aus einem durchschnittlichen täglichen Wasserverbrauch von 150 Litern pro Einwohner und dem gemessenen, durchschnittlichen BSB₅ – Wert häuslichen Abwassers, einen sogenannten Einwohnerwert von 54 g BSB. Dieser Zahlenwert entspricht der Sauerstoffmenge, die nötig ist, den täglich ins Abwasser abgegebenen organischen Abfall, eines Einwohners zu oxidieren. (Heute wird mit einem einwohnerspezifischen Wert von 60 g BSB gerechnet)

Für die BSB-Messung gab es am Anfang drei Varianten, die sich durch die Art des Sauerstoffeintrags in die Probe unterschieden. Der Sauerstoffeintrag konnte durch die Zugabe von Nitrat in die Versuchsanordnung erfolgen; Sauerstoff konnte während der gesamten Versuchsdauer gasförmig zudosiert werden oder, und diese Variante hat sich unter dem Namen „Verdünnungsmethode“ durchgesetzt, es wurde ein Probenaliquot mit sauerstoffgesättigtem Wasser verdünnt. Aber selbst bei diesem, für die Abwasseruntersuchung als zentral zu bezeichnenden Parameter, sollte es noch Jahrzehnte dauern, bis die Analytiker zu einer einheitlichen Sprache fanden oder anders ausgedrückt, Messwerte mit ausreichender Vergleichbarkeit lieferten.

„Ganz allgemein ist zu sagen, dass die Bestimmung des biochem. Sauerstoffbedarfs einer erheblichen Übung und Präzision bedarf. Es ist zweckmäßig, diese Untersuchung immer von denselben Personen ausführen zu lassen, denn nur unter Beachtung vieler Dinge kommt man zu brauchbaren Ergebnissen“.[15] Diese Aussage findet sich im Jahr 1956 in einem Fachartikel. Und als etwa 20 Jahre später, im Jahr 1978, durch die Abwassertechnische Vereinigung (ATV) vor der Überarbeitung des Analysenverfahrens DEV H 5 „Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs“ ein Fragebogen zu diesem Parameter verteilt und nach Rücklauf (n = 148) ausgewertet wurde, zeigten sich sowohl in einzelnen analytischen Schritten als auch im Berechnungsverfahren, immer noch deutliche Unterschiede zwischen den teilnehmenden Laboratorien.

Die Entwicklung dieses Parameters zeigt die Schwierigkeiten die auftreten, wenn der Versuch unternommen wird, „historische“ Messwerte mit aktuellen Analysendaten zu vergleichen. Als der Verfasser bei den Vorarbeiten zu diesem Artikel alte Prospekte von Analysengeräten durchblätterte, fiel ihm die Gerätebeschreibung eines automatischen Analysators zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts in Abwasser aus dem Jahr 1973 in die Hände. Beworben wird die Bestimmung des Parameters Gesamtkohlenstoff tatsächlich gemessen der Gesamtkohlenstoffgehalt in der filtrierten Probe!

In die Zusammenfassung analytischer Methoden aus dem Jahr 1932 sind nicht nur Analysenverfahren der Klärwerksanalytik, sondern auch solche der



AUFsätze

Abbildung 2: CSB – Bestimmung vor Einführung des DIN-Verfahrens.



Untersuchung von Industrieabwasser aufgenommen. Die Verfahren sind ergänzt um Hinweise auf die Branchen, in deren Abwasser mit dem zu analysierenden Parameter zu rechnen ist. Dazu zählten:

- die Bestimmung von „freiem Chlor“, da Chlor als Desinfektionsmittel dient;
- die Bestimmung von Sulfat, das in den Abwässern von Beizereien und Grubenabwässern auftritt;
- die Bestimmung von Sulfid in den Abwässern von Lederfabriken;
- die Bestimmung von Sulfit, vorwiegend in den Abwässern von Sulfitzellstofffabriken;
- die Bestimmung von Cyanid in den Abwässern von Gasanstalten, Kokereien, Galvanisierbetrieben, Feilen- und Schlittschuhfabriken, die Cyanidsalze zum Härten verwendeten.

Abbildung 3: CSB – Bestimmung nach Einführung des DIN-Verfahrens.

An Analysenverfahren zur Bestimmung von organischen Parametern findet sich



- die Bestimmung von Mineralöl (Adsorption an Eisen- oder Aluminiumhydroxid; danach Extraktion und gravimetrische Bestimmung),
- die Bestimmung von Fetten (Gravimetrische Bestimmung nach Extraktion eines vorsichtig eingengten Trockenrückstandes),
- die Bestimmung von Benzin und Benzol (Volumetrische Bestimmung, sofern eine größere Menge eines Benzin/Benzol-Gemisches vorliegt und Differenzbildung zweier Volumina, nachdem das Benzol durch Nitriersäure entfernt worden ist)
- und die Bestimmung von organische Säuren, Zucker, Stärke, Pyridin und Terpenen.

Für die Bestimmung der Metalle Eisen, Kupfer, Nickel, Chrom und Zink werden gravimetrische, titrimetrische und kolorimetrische Verfahren beschrieben.

Aufwendig gestaltete sich die Bestimmung von Arsen, das gelegentlich in den Abwässern von Gerbereien, Farbenfabriken, Zellstofffabriken, Hüttenbetrieben und den Abwässern der Schwefelsäureproduktion auftritt. Der erste Analysenschritt besteht in der Zerstörung eventuell vorhandener organischer Arsenverbindungen durch einen Schmelzaufschluss im Platintiegel. Dann folgt ein Anreicherungsschritt durch die Mitfällung von Arsen an einem Eisenhydroxid-Niederschlag. Die solcherart vorbereitete Probe konnte nun nach den Methoden Marsh-Liebzig, Smith oder Gutzeit analysiert werden.

Die Entwicklung der Abwasseranalytik nach 1945

Nach 1945 wurde die Abwasseranalytik einerseits sehr stark durch gesetzliche Auflagen, andererseits durch die Entwicklungen der instrumentellen Analytik, über die später noch berichtet wird, beeinflusst.

Zu den gesetzlichen Regelungen mit weitreichenden Folgen für die Analytik zählen das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) und das Abwasserabgabengesetz (AbwAG) sowie kommunale Entwässerungssatzungen.

Das im Jahr 1957 verabschiedete WHG trat 1960 in Kraft und wurde bis heute mehrmals novelliert. Das zentrale Anliegen dieses Gesetzes, das dem Bund (nur) eine Rahmenkompetenz im Wasserrecht bietet und den Ländern die konkrete Umsetzung durch Landesgesetze auferlegt, besteht darin, dass die direkte Nutzung eines Gewässers „vom Gemeingebrauch und der Eigentüternutzung abgesehen – nur mit behördlicher Zustimmung möglich ist“.[16]

Unter eine direkte Nutzung fällt die Einleitung von (gereinigtem) Abwasser in ein Gewässer, wobei Einleiter sowohl kommunale Kläranlagen als auch Industriebetriebe sein können.



Im WHG finden sich zwar Begriffe wie „Stoff“, „Stoffgruppen“ und „Schadstofffracht“, jedoch für den Analytiker weder Parameter noch Grenzwerte als Handlungsanweisung.

Diese sollten erst in noch zu erstellenden „allgemeine(n) Verwaltungsvorschriften über Mindestanforderungen, die den allgemein anerkannten Regeln der Technik entsprechen“ branchenspezifische konkretisiert werden. Hierfür konnte auf „Normalanforderungen für Abwasserreinigungsvorfahren“, die bereits 1966 von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) aufgestellt wurden, zurückgegriffen werden, nicht ohne diese den gewandelten Umweltschutzanforderungen entsprechend angepasst zu haben. Bis zum Jahr 1990 wurden mehr als 50 dieser branchenspezifischen Verwaltungsvorschriften erlassen; von der Branche „kommunales Abwasser“, deren Verwaltungsvorschrift als erste bereits 1981 erlassen wurde, über die Branchen „Eisen- und Stahlerzeugung“, „Metallbearbeitung/Verarbeitung“, „Rauchgaswäsche“ bis hin zur Branche „Chemischreinigung“, um nur einige, zufällig ausgewählte, zu nennen.

Der Gegensatz der direkten Nutzung eines Gewässers ist dessen „indirekte Nutzung“ durch Indirekteinleiter. Dazu zählen alle Betriebe, die ihr (gereinigtes) Abwasser über den „Umweg“ öffentliche Kanalisation, gegebenenfalls Kläranlage, in ein Gewässer einleiten.

Indirekteinleiter fielen ursprünglich nicht unter den Wirkungsbereich des Wasserhaushaltsgesetzes, sondern den der kommunalen Entwässerungssatzungen, deren Grenzwerte, von Kommune zu Kommune unterschiedlich festgelegt sein konnten.

Der Zweck einer kommunalen Entwässerungssatzung ist nicht der Schutz eines Gewässers, sondern der Schutz der Arbeiter während ihrer Tätigkeit im Kanal, der Erhalt der Bausubstanz von Kanälen und Kläranlagen und die Sicherstellung einer kostengünstigen Klärschlammverwertung durch die Reduzierung von Schwermetalleinleitungen in das Kanalnetz. Die analytischen Arbeiten, die der Überwachung dieser Satzungsgrenzwerte dienten, wurden gemeinhin unter den Begriff der „Abwasserkontrolle“ gefasst.

Konfliktträchtig war, dass Kläranlagenbetreiber einerseits dem Wasserrecht unterworfen und deshalb für den Schutz des Gewässers verantwortlich waren, andererseits bei einer Gewässerverunreinigungen nicht immer eindeutig festzustellen war, ob deren Ursache in einer Nachlässigkeit des Kläranlagenbetreibers oder der illegalen Entsorgungspraxis eines Indirekteinleiters lag.

Diesem Widerspruch wurde im Laufe der Jahre zunächst durch eine Verschärfung der Grenzwerte der Entwässerungssatzungen, der Intensivierung der kommunalen Abwasserkontrolle und letztendlich durch die 5. Novelle des WHG, Rechnung getragen.

Durch diese Novelle wurde den Ländern auferlegt, das Einleiten von Abwasser in eine öffentliche Kanalisation durch Indirekteinleiterverordnungen zu regeln, da die bisherige Überwachung von Indirekteinleitern durch kommunale Entwässerungssatzungen keine Gewähr für eine einheitliche Schadstoffbegrenzung bot. Die Bescheide, die auf Grundlage der Indirekteinleiterverordnung erlassen worden sind, stellten einen weiteren Ausgangspunkt für analytische Aufgaben dar.

Als drittes gesetzliches Instrument beeinflusste das Abwasserabgabengesetz die Entwicklung der Abwasseranalytik.

Durch das am 1.1.1978 in Kraft getretene Abwasserabgabengesetz wurde neben den bereits genannten wasserrechtlichen und satzungsrechtlichen Regelungen ein weiteres, bislang noch nicht erprobtes Instrument zum Schutz der Gewässer geschaffen. Durch das AbwAG werden Direkteinleiter verpflichtet, für die im gereinigten Abwasser verbleibende Restverschmutzung eine Abgabe zu bezahlen. Durch dieses ökonomische Druckmittel soll ein Direkteinleiter veranlasst werden, die Schadstoffmenge in seinem Abwasser weiter zu vermindern.

Um Schadstoffe zu quantifizieren wurden in der ersten Version des Abwasserabgabengesetzes 5 Schädlichkeitsparameter eingeführt:

- absetzbare Stoffe
- oxidierbare Stoffe
- Quecksilber und seine Verbindungen
- Cadmium und seine Verbindungen
- Giftigkeit gegenüber Fischen

Der analytische Anspruch an den Parameter „oxidierbare Stoffe“ bestand darin, die organischen Belastung sehr unterschiedlicher Abwasserströme möglichst vollständig zu erfassen. Das herkömmliche Verfahren der Oxidation mit Hilfe von Kaliumpermanganat war dafür ungeeignet, da sich zahlreiche schwer abbaubare organische Verbindungen mit Kaliumpermanganat nur unvollständig oxidieren ließen und außerdem das Permanganatverfahren zwar geeignet war, ein Abwasser ausreichend genau zur Bestimmung seiner organischen Belastung zu charakterisieren oder die Abbauleistungen eines Klärprozesses zu bestimmen, nicht jedoch den Anforderungen eines gerichtsfesten Messinstruments nach Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit, zu entsprechen.

Um diese Defizite zu beheben wurde die Oxidation mit Dichromat unter Zugabe von Silberionen als Katalysator zur DIN - Reife entwickelt und als gerichtsfestes Verfahren eingeführt (Abbildungen 2 und 3). Den analytischen Anforderungen konnte dadurch entsprochen werden, ökologisch blieb das neue Verfahren aber mit einem Makel behaftet, da pro Bestimmung über 100ml quecksilber-, silber- und chromhaltige Abfallschwefelsäure anfallen. [17]

Die anfänglichen Versuche, ein quecksilberreiches Dichromatverfahren zu entwickeln blieben mit analytischen Schwierigkeiten verbunden und wurden eingestellt.

Gegenüber dem gesamten organisch gebundenen Kohlenstoff (TOC), der als Parameter der organischen Belastung zur Diskussion stand, wurde die Wirkungsgröße CSB mit den weitergehenden Informationen, die dieser Größe zu eigen sei, verteidigt:

„Von der Aussage her zeichnet sich eine Kenngröße, die den zur vollständigen Mineralisierung der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe erforderlichen Sauerstoffbedarf charakterisiert, durch eine besondere Relevanz zum interessierenden Umweltverhalten dieser Stoffe aus, die z.B. bei der Kenngröße „Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff (TOC) nicht in gleiche Weise gegeben ist.“[18]

Nachdem die CSB-Analytik durch das DIN-Verfahren „festgeschrieben“ und dadurch ein verbindliches Verfahren für die Abwasseranalytik geworden war, setzten rasch einige Neuentwicklungen ein:

- Vom Hersteller vorgefertigte Masslösungen entbanden das Laborpersonal von der Aufgabe, regelmäßig hohe Quecksilbersalzmengen abzuwiegen um quecksilberhaltige Dichromatlösung anzusetzen;
- die Automatisierung in der CSB-Analytik ließ das Probenaufkommen für diesen Parameter zwar rasch ansteigen, reduzierte aber beim Analysieren, Umfüllen und Reinigen von Aufschlussgefäßen den Umgang mit den quecksilberhaltigen Lösungen.

Dennoch wurde die Diskussion wegen des hohen Quecksilbereinsatzes und den unvermeidlichen Quecksilberschlupf bei jeder Bestimmung fortgeführt mit dem Ziel, längerfristig sowohl in den Verwaltungsvorschriften des WHG als auch im AbwAG den TOC als Ersatz für den CSB einzuarbeiten. Neben dem bereits genannten fachlichen Einwand stellten sich weitere Probleme.

Es musste ein Verfahren soweit entwickelt werden, dass es auch auf partikelhaltige, wenngleich homogenisierte Abwasserproben angewendet werden konnte und auf der gesetzgeberischen Seite musste ein Weg gefunden werden um die Belange des Abwasserabgabengesetzes – der CSB als Schadstoffparameter und seine Bestimmung waren nach vielen Diskussionen von den verschiedenen Interessengruppen endlich akzeptiert worden – und die Belange des WHG zu berücksichtigen.

Im Verlauf mehrerer Änderungen und Novellierungen wurde folgende Regelung gefunden:

„Ein in der wasserrechtlichen Zulassung festgesetzter Wert für den Chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) gilt ... als eingehalten, wenn der vierfache Wert des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC) ... diesen Wert nicht überschreitet.“

Technische Entwicklungen

Die Entwicklung der Abwasseranalytik erfolgte nicht nur durch ihren Bezug zu gesetzlichen Regelungen, sondern folgte auch der Tendenz der Entwicklung von Analysenverfahren, die einen immer geringeren Chemikalieneinsatz erforderten und deren Automatisierung immer mehr Verfahrensschritte umfasste.

Autoanalyzer- und Autosampler - Systeme

Seit dem Beginn der 60er Jahre des 20. Jahrhunderts wurden nach dem „continuous flow Prinzip“ arbeitende Analysengeräte (Autoanalyzer), die ursprünglich für die klinische Analytik entwickelt wurden, auch im Bereich der Wasser- und Abwasseranalytik eingesetzt. Es handelte sich um modular aufgebaute Analysengeräte, bei denen Proben- und Chemikalien transport, Mischen, Verdünnen, gegebenenfalls Erwärmen, Aufschließen oder Extrahieren automatisch erfolgten und das zu messende Reaktionsprodukt zur Detektion in eine Durchlaufküvette transportiert wurde. In der Wasser- und Abwasseranalytik wurden diese Systeme beispielsweise für die Bestimmung von Nitrit, Nitrat, Ammonium, ortho-Phosphat und Gesamtphosphat eingesetzt. Selbstverständlich konnte auch der Parameter CSB mit diesen Systemen analysiert werden – das Verfahren entsprach aber nicht dem in den Verwaltungsvorschriften oder dem Abwasserabgabengesetz vorgeschriebenen DIN-Verfahren.

Gaschromatographie und die Bestimmung des Parameters „organische Lösemittel“

Der Beginn der Gaschromatographie liegt etwa im Jahr 1947. Erika Cremer, die „Erfinderin und Vordenkerin der Adsorptionsgaschromatographie“ [19] und Fritz Prior führten in einem ihrer Experiment ein Gasgemisch mit Hilfe eines Wasserstoff-Trägergasstromes durch ein mit Kieselgel gefülltes Rohr und einen am Rohrende angebrachten Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Mit dieser Anordnung konnten sie erstmalig praktisch nachweisen, dass die unterschiedliche Adsorption von Gasen an Oberflächen als eine Methode zur Trennung von Gasgemischen dienen kann.

In einer Broschüre [20] der Gewerkschaft „IG Chemie, Papier, Keramik“ werden die „Stufen der Technisierung und Informatisierung des Labors“ skizziert und der Beginn der „Gaschromatographie ohne Messauswertung“ in die 70er Jahre gelegt.

Die Fachzeitschrift „Vom Wasser“, die u.a. über Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Wasser- und Abwasseranalytik berichtet, veröffentlichte etwa ab 1980 Artikel über die Verwendung der Gaschroma-

tographie für die Abwasseranalytik zur Bestimmung flüchtiger organischer Stoffe [21] und auch die CLB informierte ihre Leser und Leserinnen über die Bedeutung der Gaschromatographie für Abwasser- und Wasseruntersuchungen.[22]

In der kommunalen Entwässerungssatzung der Stadt Frankfurt findet sich der Parameter „Lösungsmittel, organische“ mit der Grenzwertangabe „Spuren, jedoch keine chlorierten Kohlenwasserstoffe“ erstmalig in der Fassung des Jahres 1969 und im „Arbeitsblatt A 115“, einer Veröffentlichung der Abwassertechnischen Vereinigung, die als Grundlage für kommunale Entwässerungssatzungen erstellt worden ist, im Jahr 1970.

Die Messung organischer Lösemittel, einschließlich der halogenierten Kohlenwasserstoffe im Abwasser diene nicht nur dem Schutz der Umwelt, sondern war erforderlich, um einen ungestörten Betriebsablauf der Klärwerke aufrecht zu erhalten:

„Wiederholte Störungen des Kläranlagenbetriebes, vor allem des Faulprozesses der Klärschlämme und Korrosion durch HKW in Verbrennungsanlagen, die mit Faulgas betrieben wurden, veranlassten das Chemische und Biologische Laboratorium des Ruhrverbandes[23]

Dieses Zitat ist einem Artikel aus dem Jahr 1982 entnommen. Dieser Artikel ermöglicht auch eine zeitliche Einordnung der Methodenentwicklung für diesen Zweige der instrumentellen Analytik, denn wir finden hier die Einschätzung, dass die Methodik zur Bestimmung von einzelnen flüchtigen HKW nun soweit fortgeschritten sei, dass in Bälde mit der Verabschiedung eines DIN-Normentwurfes zu rechnen ist. Es dauerte dann aber doch noch bis zum Jahr 1988, in welchem das DIN-Verfahren für die Bestimmung der leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe und bis zum Jahr 1991, in dem ein Verfahren für die Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten, verabschiedet werden konnte.

AAS und ICP - Messtechnik

Ein Blick in die bereits erwähnte Verfahrenssammlung aus dem Jahr 1932 zeigt, dass für die Metalanalytik bereits kolorimetrische, maßanalytische, gravimetrische und elektrometrische Verfahren zur Verfügung standen.

Die gewachsenen Ansprüche nach niedrigen Nachweisgrenzen, hohem Probendurchsatz und geringem Aufwand bei der Probenvorbereitung konnten durch diese Methoden aber nicht erfüllt werden. Als Alternative etablierte sich die Schwermetallbestimmung mittels Atomabsorptionsspektrophotometrie (AAS), die einige Jahre später durch die Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) ergänzt, tendenziell abgelöst wurde.

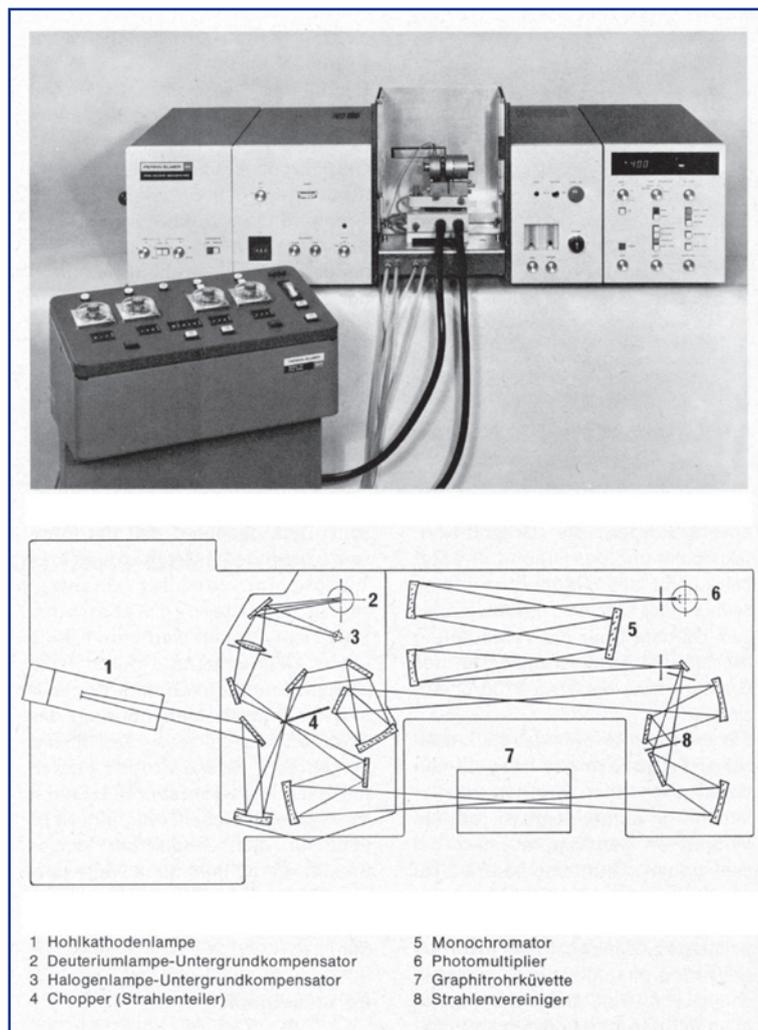
Die Voraussetzung für alle Varianten der AAS - Messung ist die Überführung des zu bestimmenden

Analyten in den atomaren Zustand. Eine erste Arbeit, die etwa 1956 von Alan Walsh veröffentlicht wurde, beschreibt hierfür die Verwendung einer Luft-Acetylen-Flamme. Die technische Realisierung weiterer Atomisierungsmöglichkeiten – mit Hilfe eines Grafitrohrofens oder die Atomisierung durch eine chemische Reaktion – erfolgt einige Jahre später

Die Flammen-AAS war ein für die Überwachung von Industrieeinleitern nachweisstarkes Analysenverfahren. Der Redaktion der Zeitschrift CLB war die ausführliche Darstellung dieser Messtechnik im Jahr 1976 sogar eine vierteilige Artikelserie wert (Abbildung 4).[24]

Aber bereits mit der Verabschiedung des Abwasserabgabengesetzes und der Auflage, Cadmium und Quecksilber in den Ausläufen von Kläranlagen zu messen, war dieser AAS-Variante eine Grenze gesetzt und für die analysierenden Labors der Schritt zur Erweiterung auf die Grafitrohr-Technik – der erste Grafitrohrföfen der Firma Perkin-Elmer wurde

Abbildung 4: Aus der AAS-Artikelserie der CLB von 1976: das AAS-Gerät Perkin-Elmer 400 mit der Graphitrohrküvette HGA 74 (oben) und (unten) das Optikschemades Zweistrahl-Gerätes mit Untergrund-Kompensator und der Küvette.



1970 eingeführt – bzw. zur chemischen Atomisierungstechnik für die Bestimmung von Quecksilber, notwendig geworden.

Hoher Probendurchsatz, verbunden mit einer Ausweitung der Anzahl der Parameter des Abwasserabgabengesetzes von ursprünglich 2 Schwermetallen (Cd und Hg) um weitere 4 Schwermetalle (Cu, Ni, Cr, Pb) bedingte, dass die ICP-OES-Messtechnik die AAS Technik ergänzte, bzw. ersetzte.

„Die Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung verwendet seit 1979 ein derartiges Gerät mit 24 Elementen mit großem Erfolg“.[25] Unter [26] findet sich der Hinweis, dass im Jahr 1982 bereits von 12 Herstellern ICP-OES-Geräte auf dem Markt angeboten wurden, deren Anschaffungskosten im Bereich von 200 000-350 000 DM lagen. Ein genormtes Verfahren, die DIN 38 406-22 für die Bestimmung von 33 Elementen, existiert seit 1988.

Der nächste Schritt, zu noch niedrigeren Nachweisgrenzen erfolgte ab etwa 1980 durch die Koppelung der Techniken ICP und Massenspektrometrie. Nach [27] wurden die ersten ICP-MS-Geräte ab 1983 in Kanada für die Mineralprospektion eingesetzt; der Ruhrverband verwendete dieses Messverfahren für seine Wasseranalytik seit 1985.

AOX-Analytik

„Etwa um 1970 sind erstmals im Rhein anthropogene (vom Menschen hergestellte) und xenobiotische (nicht natürliche) organische Stoffe nachgewiesen worden, die nachweislich aus chemischen Produktionsbetrieben eingeleitete wurden. Da es sich überwiegend um organische Chlorverbindungen handelte, entwickelte Wolfgang Kühn im Rahmen seiner Dissertation eine summarische Methode zur Bestimmung organischer Chlor- bzw. Halogenverbindungen, welche weltweit als AOX-Bestimmung in die wissenschaftlichen Annalen einging.“[28]

Die Dissertation von Kühn erschien im Jahr 1974. [29]

Es dauerte weitere Jahre bis dieses Verfahren, das an der Bearbeitung einer relativ unproblematischen Matrix (Oberflächenwasser) entwickelt worden war auch auf komplexe Matrices mit höherem TOC und höherem Chlorid-Gehalt übertragen werden konnte.

1985 trat die DIN 38 409-H 14 zur Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebunden Halogenverbindungen in Kraft und die im Abwasserabgabengesetz aufgeführten Schadstoffe wurden um die Größe AOX erweitert; nach der 5. Novellierung des Wasserhaushaltsgesetzes wurde AOX als zu begrenzender Parameter in zahlreiche Verwaltungsvorschriften aufgenommen.

Die bislang genannten Methoden der instrumentellen Analytik sind im Grunde nur mit ihren Oberbegriffen genannt, da zu jedem Messprinzip

Verfahrensvarianten existieren, die es erlauben, entweder ganz spezifische analytische Aufgaben zu lösen oder das Verfahren noch universeller anzuwenden. So versucht die AAS-Technik den Schritt von einer sequentiellen zur simultanen Messtechnik; durch die Koppelung eines chromatografischen Prozesses mit empfindlichen Detektionsverfahren der Metallanalytik können Metallspezies (CrVI / CrIII; Arsenit / Arsenat; anorganisch oder organisch gebundenes Blei) getrennt und nachgewiesen werden; ICP-Geräte mit MS stehen als Messgeräte für die Routinemessung der Schwermetalle zur Verfügung; organische Substanzen können nach chromatografischer Trennung mit den unterschiedlichsten Detektionssystemen FID, WLD, ECD, NPD, oder MS nachgewiesen und quantifiziert oder ihre Struktur durch Koppelung von Chromatografie-Systemen mit Massenspektrometern und Infrarotspektrofotometern aufgeklärt werden.

Nach Malz, um noch einmal auf sein bereits erwähntes dreistufiges Model der Entwicklung der Abwasseranalytik zurückzukommen, kennzeichnet die rechnergestützte Analytik und die Einführung von Analysensystemen, die mit der Mess- und Regeltechnik auf Kläranlagen kombiniert sind, die derzeitige dritte Phase der Abwasseruntersuchungen. Die zweite Phase, etwa den Zeitraum 1920 bis 1970 umfassend, beschrieb er als die Phase, in der die Verfahren der instrumentellen Analytik Schritt für Schritt in die Laborarbeit Eingang gefunden hatten.

Die Entwicklung der Abwasseranalytik wurde begleitet durch eine kontinuierliche Zunahme der zu bestimmenden Parameter und die Anforderung nach sinkenden Nachweis- und Bestimmungsgrenzen. Dabei fallen unter den zahlreichen Einzelsubstanzen, die in immer größerer Anzahl, wenn auch sehr niedriger Konzentration, in den Vorflutern nachgewiesen werden, einige Stoffe auf, deren niedrige Konzentration die der anderen auffallend übersteigt. Dazu zählen einige Arzneimittelwirkstoffe, iodidierte Röntgenkontrastmittel, der Komplexbildner EDTA und der Benzinzusatzstoff MTBE. Oder: „Das Flammschutzmittel TCPP ist in kommunalen Abwässern allgegenwärtig. Bisher war unklar, auf welchem Weg TCPP in kommunale Kläranlagen ohne wesentliche industrielle Zuflüsse gelangt.“[30] (TCPP = Tris(1-chloro-2-propyl)phosphat) Und zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Artikels repräsentieren perfluorierte Tenside eine Substanzklasse, über die häufig berichtet wird – ausgelöst durch den im Frühjahr 2006 festgestellten Nachweis dieser Stoffe in Oberflächenwässern, Grund- und Trinkwasser des Hochsauerlandkreises.[31]

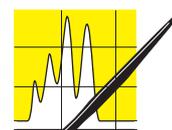
Mitunter scheint diese Entwicklung an die Fabel von Fuchs und Igel zu erinnern: Kommt der Analytiker mit viel Aufwand an sein Ziel, nämlich erfolgreich die Identifizierung und Quantifizierung einer bislang unerkannten Substanz gemeistert zu

haben, so schallt ihm bereits der Name eines neuen Stoffes entgegen, dessen Auftreten, Herkunft und Menge in verschiedenen Bereichen der Umwelt erfasst werden soll.

CLB

Literatur

- [1] Waldmann, H.: „Chemie für Labor und Betrieb.“ 2, 58-65 (1958); 7, 284-289 (1958); 3, 99-108 (1959)
- [2] Mohajeri, S.: „100 Jahre Berliner Wasserversorgung und Abwasserentsorgung 1840-1940.“ Schriftenreihe des Zentrum Technik und Gesellschaft der TU Berlin – Bd. 2., 146 (2005).
- [3] Lepsius, B.: „Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium. I. Chemische Untersuchungen über die Reinigung der Sielwasser im Frankfurter Klärbecken unter Benutzung verschiedenartiger Klärmethoden, sowie über die Zusammensetzung des Mainwassers und des Klärbeckenschlammes.“ Jahresbericht des Physikalischen Vereins für 1887-88 und 1888-89
- [4] „Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium. ...“ S. 55
- [5] Rose'sche Legierung besteht aus Wismut, Blei und Zinn und hat einen Schmelzbereich, der zwischen 95°C und 100°C liegt.
- [6] Zeitschrift für analytische Chemie 6, 252 (1867). An der zitierten Stelle wird eine Veröffentlichung von W. Kubel wiedergegeben, der die ihm vorliegenden Arbeiten verschiedener Analytiker zu einer Methode für die Bestimmung der organischen Substanz in Wasser ausgefeilt hat. Kubel bezeichnet die Oxidationslösung als Chamäleonlösung.
- [7] Uhlfelder, H., Tillmans, Dr. J.: „Die Frankfurter Kläranlage.“ Mitteilungen aus der Königlichen Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung zu Berlin H.10, 212 – 252 (1908).
- [8] Haselhoff, Prof.Dr.E.: „Wasser und Abwasser – ihre Zusammensetzung, Beurteilung und Untersuchung.“ Sammlung Göschen, (1919)
- [9] Nitrit wurde unter Verwendung von Jodzink-Stärke-Lösung und Nitrat mit Brucin in schwefelsaurer Lösung nachgewiesen. Vermutlich handelt es sich hier um eine fehlerhafte Wiedergabe des Verfahrens für die quantitative Nitrit-Bestimmung, da die genannte Farbreaktion nicht mit Hehnerschen Zylindern ausgewertet werden kann.
- [10] Winkler.: Chem.Ber. 2843 (1888).
- [11] Malz, F.: „Aus der Geschichte der Abwasseranalytik.“ Korrespondenz Abwasser 11, 2056-2060 (1998).
- [12] Zitiert nach Mohajeri, S.: S.177
- [13] Wagenhals, H.H., Theriault, E.J. u. Hommon, H.B.: Publ. Health Bull 132, 6 (1924).
- [14] Horn, M., Jordan, G., Meinck, F., u. Sander, P.: „Die Chemische Untersuchung von Abwasser unter Berücksichtigung der Schlammanalyse und der Vorfluteruntersuchung.“ Kleine Mitt. 8, 1-115 (1932).
- [15] Husmann, W.: „Grundsätzliches zur Untersuchung und Beurteilung von Abwasser.“ Vom Wasser 27 (1956).
- [16] Driewer, G.: „Rechtliche Aspekte der Abwasserentsorgung.“ Korrespondenz Abwasser 2, 170-182 (1999).
- [17] Die CSB-Bestimmung erfolgt bei einer Temperatur von $148 \pm 3^\circ\text{C}$. Um die Oxidation von Chlorid-Ionen, die in nahezu allen Proben vorhanden sind zu verhindern, muss eine überstöchiometrische Hg-Menge zugegeben werden.
- [18] Wagner, R.: Ausschuss CSB-Methodik der Fachgruppe Wasserchemie. Zeitschrift für Wasser und Abwasser Forschung 5, 133 (1974).
- [19] Wöllauer, P.: Wir müssen leider eine Frau nehmen, denn sie ist von allen Kandidaten die beste.“ Kultur und Technik. 1, 29-33 (1997).
- [20] Witzgall, E.: „Neue Technik- und Arbeitsstrukturen im naturwissenschaftlichen Labor – eine Problem- und Konzeptstudie.“ Hrsg.: IG CPK (1989).
- [21] Merz, W., Neu, H.-J. u. Panzel, H.: „Erfahrungen mit der modernen Headspace-Gaschromatografie in der Routineüberwachung von Industrieabwässern.“ Vom Wasser 57, 107-114 (1981).
- Merz, W., Neu, H.J. u. Panzel, H.: „Anwendung der Multidimensionalen Headspace-Kapillar-Gaschromatographie in der Abwasseranalytik.“ Vom Wasser 59, 103-114 (1982).
- Zehringer, M., Gerber, N.: „Die Anwendung der Gaschromatographie-Massenspektrometrie als Screeningmethode für Abwasser.“ Vom Wasser 76, 21-28 (1991).
- [22] Traud, J.: „Zur Bedeutung der Gaschromatographie in der Wasser-Analytik“. CLB 9, 434-442 (1988).
- [23] Dietz, F., Traud, J. u. Koppe, P.: „Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe in Abwässern und Schlämmen.“ Vom Wasser 58 (1982).
- [24] Hein, H., Schrader, W.: „Flammenlose Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS).“ CLB 5, 7, 8, 9 (1976).
- [25] Huber, L., Baumung, H.: „Schwermetalle in der Umwelt – Gesetzliche Regelungen und ihr Vollzug in der Praxis.“ Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie 34 (1982).
- [26] Huber, L.: „ICP-AES, ein neues Verfahren zur Multielementbestimmung in Wasser, Abwasser und Schlämmen.“ Vom Wasser 58, 173-185 (1982).
- [27] Herzog, R., Dietz, F.: „ICP-Massenspektrometrie – Erfahrungen mit einer neuen Analysenmethode in der Wasseruntersuchung.“ Vom Wasser 73, 67-109 (1989).
- [28] Brauch, H.J., Lange, F.T.: „Von AOX bis zu PFT – Wie geht die Entwicklung in der organischen Wasseranalytik weiter.“ AWBR Jahresbericht 261-273 (2006).
- [29] Kühn, W.: „Untersuchungen zur Bestimmung von organischen Chlorverbindungen auf Aktivkohle.“ Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) 1974.
- [30] Prösch, J., Puchert, W.: „Kontaminierte Textilien – eine Ursache für die TCCP-Belastung kommunaler Abwässer.“ Vom Wasser 100, 1-8 (2003).
- [31] Verursacht wurden diese Belastungen durch die illegale Aufbringung eines PFT-belasteten Bioabfallgemisches als Dünger.



AUFSÄTZE

Proteine, Gene und Hormone

Oregano enthält eine entzündungshemmende Substanz, wie Forscher der Universität Bonn und der ETH Zürich im Tierversuch herausfanden. Der Wirkstoff namens Beta-Caryophyllen (E-BCP) kommt auch in Basilikum, Rosmarin, Zimt und schwarzem Pfeffer vor. Beta-Caryophyllen bindet an Cannabinoid-CB2-Rezeptoren, wodurch die Zelle weniger entzündungsfördernde Signalstoffe ausschüttet.

Ein Marker für die Fruchtbarkeit von Frauen könnte das Anti-Müller-Hormon (AMH) werden. Forscher der Uniklinik Köln zeigten, dass die Konzentration des Hormons ein empfindlicher Parameter ist, um die Antwort der Eierstöcke auf eine hormonelle Stimulationsbehandlung vorherzusagen und damit die Reserve an Eianlagen der Eierstöcke und auch den Erfolg einer In-Vitro-Fertilisationsbehandlung abzuschätzen.

Die altersabhängige Makuladegeneration (AMD) ist durch einen fortschreitenden Verlust der Sehschärfe im zentralen Bereich des Auges charakterisiert. Wissenschaftler der Würzburger Universitäts-Augenklinik wiesen einen Gendefekt nach, der für das Fehlen eines Proteins in den Mitochondrien der Lichtrezeptoren des Auges verantwortlich ist.

Die Leukozytenrekrutierung bei Entzündungen läuft über Adhäsionsmoleküle in der Gefäßwand. Wissenschaftler der LMU München haben mit einem Intravitalmikroskop festgestellt, dass spezielle Zuckerketten an die Adhäsionsmoleküle angehängt werden und deren Funktion verändern.

Prionen (Proteinaceous Infectious Particle) sind Proteine, die in verschiedenen Faltungsvarianten vorkommen. Die Gefahr der pathogenen Prionen besteht darin, dass sie die physiologischen, nicht pathogenen Moleküle ebenfalls in die kranke Form umwandeln können. Forscher der ETH Zürich und der Universität Bordeaux haben die prionbildende Domäne des Pilzprions HET-s mit Hilfe der Kernresonanz-Spektroskopie (NMR) untersucht. Sie stellten wesentliche molekulare Strukturunterschiede in Form von hochflexiblen Schlaufen zwischen der infektiösen und der nicht-infektiösen Form des HET-s-Proteins fest.

Chronisch Leberkranke, die regelmäßig Kaffee trinken, verlangsamen damit den Leberumbau, der letztendlich zur Leberzirrhose führt. Wissenschaftler vom Universitätsklinikum Aachen erbrachten den Beweis, dass Koffein den Cyclo-AMP-Anteil in der Leberzelle erhöht. Dieser Botenstoff hemmt den Bindegewebs-Wachstumsfaktor CTGF (Connective Tissue Growth Factor), der den Umbau gesunder Leberzellen in funktionsloses Bindegewebe verantwortet.

Pflanzenzellen können ihre Atemöffnungen (Schließzellen) bei drohender Austrocknung sehr schnell schließen. Ein wichtiger Botenstoff und Auslöser der Schließreaktion ist Wasserstoffperoxid. Forscher der Universität Tübingen identifizierten das Protein AHK5, das den H_2O_2 -Spiegel misst.

Mit Elektronenmikroskopie

Auf Pikometer genau messen

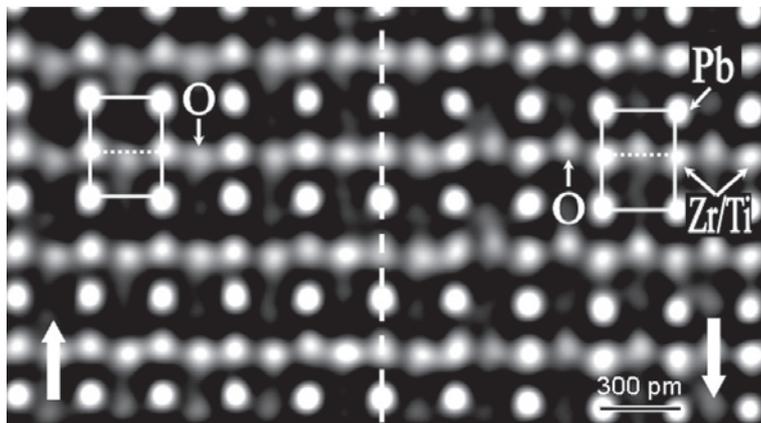
Mithilfe neuer Methoden in der ultra hochauflösenden Elektronenmikroskopie ist es gelungen, atomare Abstände auf wenige Pikometer genau zu messen. Damit können für die physikalischen Eigenschaften von Materialien entscheidende Größen direkt auf atomarer Ebene im Mikroskop bestimmt werden.

Ein Pikometer entspricht dem Milliardstel Teil eines Millimeters, einer Distanz, die etwa hundertmal kleiner ist als der Durchmesser eines Atoms. Jülicher Forscher um Knut Urban, Direktor des Ernst Ruska-Centrums, untersuchten beispielsweise die Anordnung der Atome in orthogonalen Korngrenzen des Oxidsupraleiters $YBa_2Cu_3O_7$. Diese markieren die Grenze zwischen zwei Bereichen des kristallinen Materials, deren atomarer Aufbau um genau 90° zueinander verdreht ist. Den Physikern gelang es, aus mikroskopischen Bildern,

die sie gezielt unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen hatten, im Computer die quantenmechanische Wellenfunktion der Elektronen zu berechnen und aus dieser sehr genau auf die Position der Atome zurückzuschließen.

Dabei stellte sich heraus, dass die großen Atomsorten Barium, Kupfer und Yttrium in der Korngrenze aus ihren idealen Lagen systematisch um wenige Pikometer verschoben sind und dass die kleineren Sauerstoffatome dieser Verschiebung folgen. Dies liefert eine Erklärung für die Schwächung der supraleitenden Eigenschaften, die man beobachtet, wenn ein elektrischer Strom über eine solche Korngrenze fließt. Dieses Phänomen ist unerwünscht, wenn man den Supraleiter zum verlustlosen Stromtransport verwenden will. Es ist aber von Nutzen für die Konstruktion von so genannten SQUIDs (supraleitenden Quanteninterferenzdetektoren), welche die Magnetfeldabhängigkeit dieser

Mithilfe elektronenmikroskopischer Untersuchungen von bisher nicht gekannter Genauigkeit konnte jetzt erstmals die Polarisation im Ferroelektrikum $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ lokal nachweisen und Atom für Atom messen. Die gestrichelte Linie bildet die Grenze zweier Bereiche mit unterschiedlicher elektrischer Polarisation, gekennzeichnet durch Pfeile. Diese rührt daher, dass die Atome (Blei, Zirkon, Titan und Sauerstoff) aus ihren Lagen verschoben sind und somit die elektrischen Ladungen sich nicht gegenseitig kompensieren können. Die Sauerstoffatome sind links um 38 pm nach unten und rechts um denselben Betrag nach oben aus der Zirkon/Titan-Atomreihe heraus geschoben. Diese ist selbst vertikal um 10 pm aus der Mittellinie zwischen den Bleiatomen versetzt. Zum Einschreiben von Information bei Anwendungen für Datenspeicherung wird die Grenze zwischen den beiden Bereichen unterschiedlicher Polarisationsrichtung nach links oder nach rechts verschoben, so dass im Material nur noch eine Polarisationsrichtung vorhanden ist (Abbildung: Forschungszentrum Jülich).



Störung zur Messung kleinster magnetischer Felder ausnutzen, zum Beispiel für die Messung von Gehirnströmen (Magnetoenzephalographie).

Verschiebungen um wenige Pikometer entscheiden über eine ganze Reihe physikalischer Eigenschaften, die in der Technik von eminenter Bedeutung sind. Ein weiteres Beispiel ist die Ferroelektrizität von Titanaten. Sie rührt daher, dass sich innerhalb der Bausteine von Kristallen, der Einheitszellen, die elektrischen Ladungen der einzelnen Atomarten nicht vollständig kompensieren

können, weil deren Anordnung die dazu notwendige Symmetrie nicht besitzt. Deshalb bilden sich elektrische Dipole innerhalb der Einheitszellen, welche sich über einen größeren Kristallbereich zur Polarisierung aufaddieren, die man technisch zum Einschreiben von Informationsbits nutzen kann. Ein Beispiel ist $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$, das in Chipkarten zur Datenspeicherung eingesetzt wird. Mithilfe der neuen elektronenoptischen Verfahren lassen sich die atomaren Verschiebungen Atom für Atom messen, woraus sich erstmals die lokale Polarisierung bestimmen lässt.

Miniaturisierte Gasanalytik Mit Plasma, ohne Vakuum

Ein „planar-integriertes Mikrosystem aus Hohlkathoden-Plasmagenerator und optischem Kollektor für spektroskopische Gasanalytik“ entwickeln jetzt Forscher der Fern-Universität in Hagen und des ISAS - Institute for Analytical Sciences in Dortmund. Damit sollen sich Gasproben schnell und vor Ort ohne Vakuum mit hoher Präzision analysieren lassen.

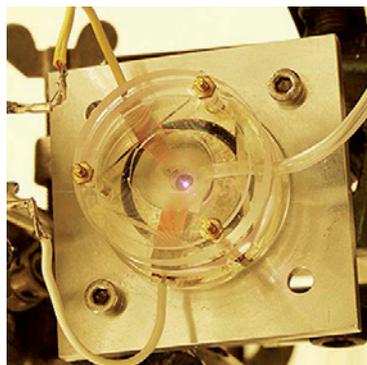
In dem miniaturisierten Aufbau eines Gasanalysators wird eine Gasprobe in eine haarbreite Öffnung in einen durchbohrten Keramik-Objektträger eingepulst und einer hohen Spannung ausgesetzt. Dabei entsteht ein Plasma. Das ausgesandte Licht wird von einer Kollektoroptik aufgefangen, zu einem Spektrometer geleitet und in diesem analysiert.

Bisher war es nur möglich, ein bis zwei Prozent dieses Lichts für die Identifizierung der Spektralfarben zu nutzen, der Rest ging im Keramikkörper verloren. In dem neuen Miniatursystem werden dagegen rund 80 Prozent des Lichts zur Gasanalyse herangezogen. Der Trick: Hier ersetzt Quarzglas die Keramik; darauf halten die Entwickler ein Patent. Das vom Plasma

ausgesandte Licht wird von dem Glaskörper zu Glasfasern weitergeleitet, die zu einem sehr kleinen Spektrometer führen.

Dank dieser miniaturisierten Anordnung ist für den Betrieb auch kein Vakuum erforderlich. Dieses Mikrosystem erzeugt genau die physikalischen Bedingungen, unter denen ein Plasma in normaler Luft gezündet werden kann. Das mobile System eignet sich voraussichtlich beispielsweise für Umwelt-, Sicherheits- und Kriminaltechnik.

Das Modell des Plasmamoduls. Das austretende Licht wird von Glasfasern weitergeleitet (Abbildung: FU Hagen/ISAS).



Krebs: Mechanismen und Möglichkeiten

- Chemoresistente Krebszellen sind ein großes Hindernis in der Krebstherapie. Wissenschaftler vom Rudolf-Virchow-Zentrum und der Universität Würzburg haben die durch NF-kappa-B-vermittelte **Resistenz** überwunden. Ein neuer Blocker, KINK-1, konnte Versuchstiere wieder für die zytostatische Therapie sensibilisieren.
- In Körperzellen sorgt das **Tumorsuppressor-Protein p53** dafür, dass Zellen mit defekter Erbsubstanz entsorgt werden. Wissenschaftler des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) haben einen neuen Weg entdeckt, wie die interne Signalkette für die Aktivierung von p53 in Gang kommt. Die Erkenntnisse könnten zukünftig dazu dienen, spezifischere und daher schonendere Krebstherapien zu entwickeln.
- Wissenschaftler am Deutschen Krebsforschungszentrum (DKFZ) haben ein neues Verfahren für die zuverlässige Erkennung von **Tumoren in der Prostata** entwickelt. Es wurden fünf Gene in Prostatazellen identifiziert, die bei Krebspatienten anders abgelesen werden als bei gesunden Männern.
- Bei Tumorzellen versagt häufig der **Mechanismus der Apoptose**, was dazu führt, dass sich entartete Zellen vermehren können. Wissenschaftler im DKFZ entdeckten, dass Tumorzellen das Protein HIPK2, das die Apoptose auslöst, einfach abbauen. Eine Blockade dieses Proteinabbaus könnte die Apoptose wieder in Gang bringen und damit die Wirksamkeit von Strahlen- oder Chemotherapie verbessern.
- In bestimmten Krebszellen werden **zelluläre Schutzproteine** in viel größerer Menge produziert als in gesunden Zellen. Forscher am Universitätsklinikum Hamburg-Eppendorf untersuchen, welche Auswirkung die Hemmung des Schutzproteins Hämoxxygenase 1 (HO-1) auf das Überleben von Leberkrebszellen hat. Durch Transfektion von small interfering RNA (siRNA) konnte die Produktion von HO-1 in Hepatomzellen unterdrückt werden.
- **Dickdarmkrebszellen** sind heterogen aufgebaut. Eine kleine Zahl von Tumorzellen mit besonderen Eigenschaften findet sich in der infiltrativen Randzone des Tumors. Diese Zellen exprimieren beta-Catenin, welches eine Änderung des Genexpressionsprogramms induziert. Die Zellen verlieren die Eigenschaft, miteinander verbunden im Gewebe zu wachsen (epitheliale Differenzierung) und wandeln sich stattdessen in einzeln wachsende Zellen (mesenchymale Differenzierung) um.
- Forscher der Universität Tübingen haben experimentell gezeigt, dass Immunantworten über Botenstoffe wie die Interferone das Wachstum und die Entwicklung von Tumoren anhalten können, ohne dabei Zellen zu töten, sie bringen den Tumor zum „Schlafen“ (**tumor dormancy**). Der falsche Typ der Immunantwort (wegen Mangel an Interferon oder Tumor Nekrosfaktor) kann jedoch das Tumorstadium fördern.

3D-Modellsystem für die Neuro-Forschung

Lebende Nervenzellen auf Glaskügelchen

Lebende Nervenzellen auf Glaskügelchen dienen jetzt als Modellsystem zur Untersuchung neuronaler Prozesse.

Wie verständigen sich Nervenzellen untereinander? Unter welchen Bedingungen bilden sie neue Nervenverbindungen im Gehirn? Diese und andere wichtige Fragen der neuronalen Grundlagenforschung sind im lebenden Organismus sehr schwierig zu erforschen, da das Gehirn sehr komplex ist und es nur sehr eingeschränkt möglich ist, die Aktivität mehrerer Zellen gleichzeitig zu erfassen. Dr. Sophie Pautot, Forschungsgruppenleiterin am DFG-Forschungszentrum für Regenerative Therapien Dresden (CRTD) und ihre Kollegen von der kalifornischen Universität in Berkeley entwickelten nun erstmalig ein künstliches Modellsystem, in dem lebende Nervenzellen auf Kügelchen aus Glas ein dreidimensionales Netzwerk bilden.

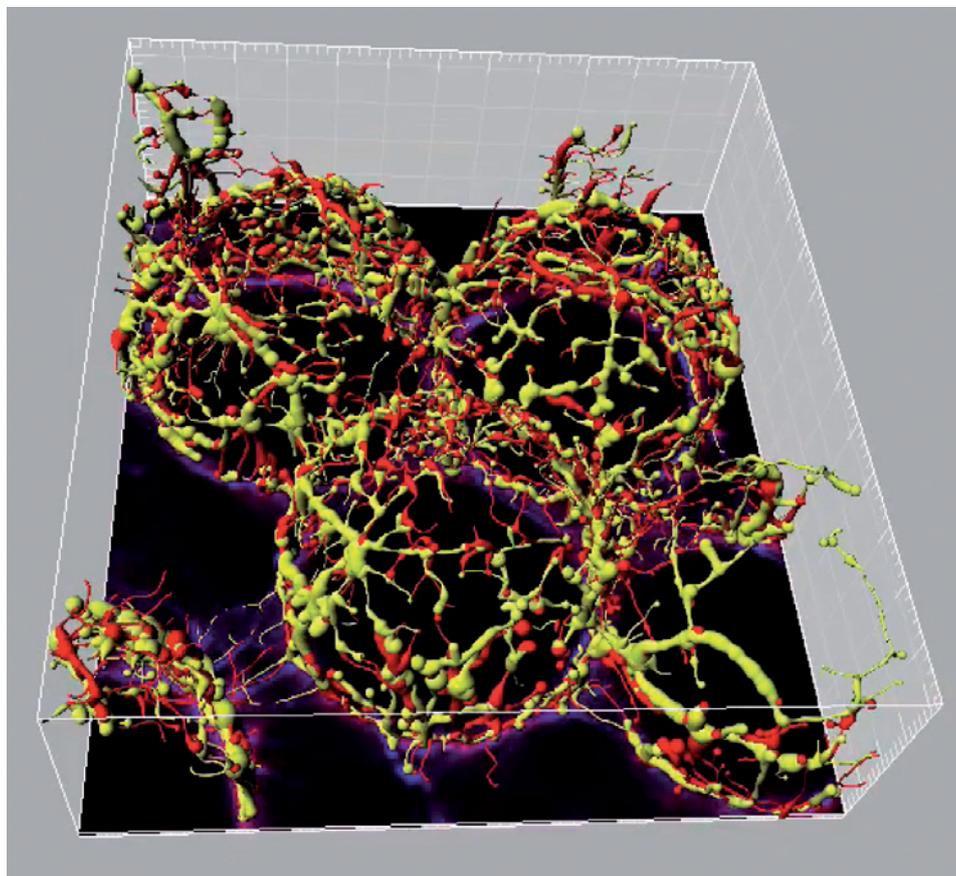
In der aktuellen Augustausgabe von Nature Methods beschreiben die Forscher die neuartige Methode bei der die im Mikroskop unsichtbaren Glaskügelchen ein bewegliches, „mehrstöckiges“ Gerüst bilden. Auf diesem können die lebenden Nervenzellen zu einem dreidimensionalen Netzwerk wachsen, das in Dichte und Struktur genauso geformt ist wie das eines Gehirns. Bisher ist Forschern die Bildung künstlicher Nervennetze nur auf zweidimensionaler Ebene gelungen. Durch spezielle Beschichtungen der Kügelchen kann außerdem die Ausrichtung der wachsenden Nervenzellen bestimmt werden kann, wodurch Wachstumsprozesse von Synapsen (Kontaktstellen zwischen Nervenzellen) begünstigt werden.

Die Vorteile der durch Pautot und ihre Kollegen entwickelten Methode sind vielfältig: durch die Verlagerung einzelner Glas-

kügelchen ist die genetische Manipulation einzelner Nervenzellen problemlos möglich. „Mit diesem Verständnis kann es in Zukunft möglich sein für Krankheiten des Nervensystems, wie z.B. Parkinson oder Alzheimer, neue Therapien zu entwickeln“ erklärt Pautot. „In der Grundlagenforschung eröffnen sich durch die neue Methode allerdings schon jetzt neue Möglichkeiten das Nervensystem als Ganzes zu erforschen.“ Die Pharmaindustrie kann die Methode bei Medikamenten einsetzen, die auf die Heilung von Nerven abzielen. So kann der Einfluss der Medikamente auf ein größeres Nervennetzwerk getestet werden kann, das ähnliche Eigenschaften wie das gesamte Nervensystem besitzt.

In Zukunft möchten die Forscher das 3D-Modell mit verschiedenen anderen Neuronen testen, sowie neue Mikroskopie-Techniken entwickeln, die es ermöglichen alle Ebenen des 3D Netzwerkes abzubilden. Die Methode der 3D-Netzwerke ist so neuartig, dass optisch nicht alle Ebenen mit herkömmlichen Techniken abgebildet werden können.

Das CRTD wurde im Oktober 2006 als das Exzellenzcluster der TU Dresden „From Cells to Tissues to Therapies“ in der Exzellenzinitiative des Bundes bewilligt und ist bisher das einzige in den neuen Bundesländern. Die Forschung im Zentrum hat zum Ziel regenerative Therapien für Krankheiten, wie Diabetes, Parkinson, oder Herz-Kreislauferkrankungen zu entwickeln.



Das Bild zeigt die Axone der Nervenzellen, die um die optisch unsichtbaren Glaskügelchen wachsen. Die Nervenzellen selbst sind am Boden lokalisiert (Abb.: Sophie Pautot).

Volkswagen-Stiftung 2007

115,5 Millionen Euro Förderungen

Die Volkswagen-Stiftung hat im Jahr 2007 115,5 Millionen Euro wissenschaftlichen Einrichtungen im In- und Ausland insgesamt zur Verfügung gestellt. Damit lagen die Fördermittel noch einmal rund vier Millionen Euro über dem Vorjahresniveau.

Dabei gingen die 51,4 Millionen Euro „Allgemeine Fördermittel“ zu rund 46 Prozent an die Geistes- und Gesellschaftswissenschaften – das sind fünf Prozentpunkte mehr als im Vorjahr. Auf die Naturwissenschaften und die Mathematik entfielen rund 14 Prozent, rund 12 Prozent kamen den Biowissenschaften einschließlich der Medizin zugute und ebenfalls 12 Prozent den Ingenieurwissenschaften. Der Rest entfiel auf Fachgebietenkombinationen. Der satzungsgemäß an wissenschaftliche Einrichtungen

in Niedersachsen zu vergebende Anteil, das Niedersächsische Vorab, belief sich im Jahr 2007 auf 64,1 Millionen Euro.

Neu im Jahr 2007 aus der Taufe gehoben wurde die Förderinitiative „Integration molekularer Komponenten in funktionale makroskopische Systeme“: Seit Jahren entwickeln Forscher neue Materialien und Komponenten mit herausragenden Eigenschaften im Miniaturmaßstab. Bislang sind es vor allem Einzelkomponenten, gut charakterisiert und beherrschbar – größere Anwendungen basierend auf diesen Bausteinen sind allerdings immer noch die Ausnahme. Doch die Nanotechnologie ist auf dem Sprung zur Anwendung. Es gilt nun, das Potenzial an molekularen Komponenten und Prinzipien für die Hochtechnologie zu nutzen.

Für Schwerionenbeschleuniger

„Denkfabrik“ beschlossen

Beschlossen ist jetzt der Aufbau eines Helmholtz International Centers (HIC) for FAIR, um die Grundlagenforschung am zukünftigen international einzigartigen Teilchenbeschleuniger FAIR voranzutreiben. Dafür stellt die hessische LOEWE-Initiative in den nächsten drei Jahren circa 12,4 Millionen Euro zur Verfügung.

Mit einer Anschubfinanzierung von 3,5 Millionen Euro aus dem Impuls- und Vernetzungsfonds der Helmholtz-Gemeinschaft konnte das Projekt HIC for FAIR bereits Ende 2007 vorbereitet werden. HIC ist eine „Denkfabrik“, um neue Methoden, Modelle und Versuchsanordnungen für die Arbeit an FAIR zu entwerfen.

Das Land Hessen stellt mit der Landes-Offensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz – kurz: LOEWE – seit dem 1. Juli 2008 bis Ende 2010 insgesamt 115 Millionen Euro zur Verfügung.

FAIR wird an der GSI bei Darmstadt als weltweit größte Schwerionen- und Antimaterie-Beschleunigeranlage der Welt errichtet, um die Entstehung von Materie kurz nach dem Urknall, die Synthese der Elemente durch Kernfusionsprozesse sowie Materie unter extremsten Bedingungen wie in Neutronensternen zu untersuchen. Die ersten Experimente an FAIR sollen ab 2013 starten. An der Finanzierung der Baukosten von insgesamt 1,2 Milliarden Euro beteiligen sich 13 Staaten, die Bundesrepublik Deutschland und das Land Hessen.

Trendbarometer Förderungen

- Der Wissenschaftsrat hat den Bau eines interdisziplinären Kompetenzzentrums an der Universität Greifswald befürwortet. Bis 2011 soll ein Neubau für das „**Greifswald Center of Drug Absorption and Drug Transport - C_DAT**“ entstehen. Die Kosten von 17 Millionen Euro teilen sich Bund und Land zur Hälfte. Wissenschaftler verschiedener Fakultäten werden untersuchen, wie der menschliche Körper Arzneimittel aufnimmt und transportiert (www.cdat-greifswald.de).
- Plasmaforschung und Lebenswissenschaften sollen in einem neuen Campus mit dem Titel „PlasmaMed“ interdisziplinär zusammenarbeiten. Federführend dabei ist das Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie Greifswald e.V. (INP). Der Campus bündelt **universitäre und außeruniversitäre Plasmaforschung**. Das Bundesforschungsministerium (BMBF) unterstützt das Projekt drei Jahre lang mit mehr als acht Millionen Euro. Es geht dabei um anwendungsorientierte Forschung zum Einsatz von Niedertemperatur-Plasmen in der Medizin (www.inp-greifswald.de).
- Wissenschaftler vom Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig wurden gemeinsam mit Kollegen aus Heidelberg, Frankreich und den USA in ein Programm der Human Frontier Science Program Organization aufgenommen. Mit der Fördersumme von 300 000 US-Dollar werden weitere **Studien zur Zellteilung** finanziert (www.chemie.uni-leipzig.de).
- Die Gemeinsame Wissenschaftskonferenz (GWK) hat der Deutschen Akademie der Technikwissenschaften (acatech) für das Jahr 2009 eine staatliche Grundfinanzierung von 1,5 Millionen Euro zugebilligt; das entspricht einem Drittel des Gesamtbudgets. acatech soll Politiker und die Gesellschaft in **technologischen Zukunftsfragen** wissenschaftlich beraten (www.gwk-bonn.de).
- Mit 1,8 Millionen Euro wird ein Forschungsprojekt zur Produktion von **Bio-Wasserstoff als Energie-lieferant** vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert, und von der Universität Bielefeld koordiniert. Bei dem Projekt wird untersucht, wie einzellige Grünalgen Sonnenlicht in Bio-Wasserstoff umwandeln (www.uni-bielefeld.de).
- Der im Jahr 1999 an der Medizinischen Fakultät in Homburg eingerichtete Sonderforschungsbereich **„Räumlich-zeitliche Interaktionen zellulärer Signalmoleküle“** wird für weitere drei Jahre gefördert. Rund 7,3 Millionen Euro lässt die DFG bis 2011 in diesen interdisziplinären Forschungsverbund fließen und finanziert damit unter anderem 31 hochqualifizierte Arbeitsplätze (www.uni-saarland.de).
- Der Sonderforschungsbereich/Transregio **„Ras-dependent pathways in human cancer“** (SFB-TR 17) kann für weitere vier Jahre und mit acht Millionen Euro fortgeführt werden. Wissenschaftler aus Marburg und Würzburg untersuchen Schlüsseleigenschaften von Tumorzellen (www.imt.uni-marburg.de).

Anorganische Chemie – umfassend und aktuell

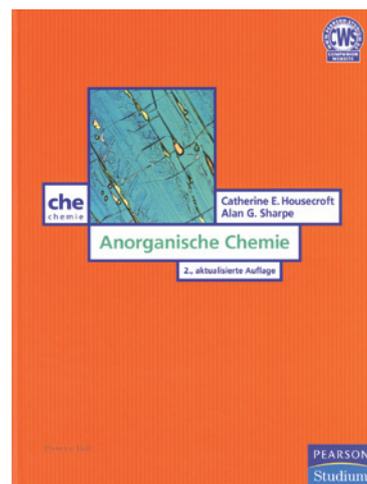
Catherine E. Housecroft, Alan G. Sharpe: *Anorganische Chemie*; 2., aktualisierte Auflage; 1040 Seiten; Verlag Pearson Studium, München 2006; ISBN-3-527-31078-9; 79,95 Euro.

Die aktualisierte deutsche Ausgabe des Lehrbuchs „Inorganic Chemistry“ vermittelt Studierenden der Chemie (als Hauptfach) in 28 Kapiteln umfassende Kenntnisse der zum Verständnis der Anorganischen Chemie erforderlichen theoretischen Grundlagen (Kapitel 1 bis 8) sowie der Chemie der Elemente und ihrer Verbindungen, einschließlich der Koordinationskomplexe und der Organometallischen Verbindungen (Kapitel 18 und 23). Die „Spurenelemente des Lebens“ bilden ein eigenes Kapitel (Kapitel 28).

Die sehr gute Ausstattung dieses Lehrbuchs umfasst:

- zahlreiche, durchgehend mehrfarbige Abbildungen,
- jeweils farblich hervorgehobene Übungsbeispiele (mit Lösungen) sowie Übungen zum Selbststudium,
- gesonderte, als „Chemisches und theoretisches Hintergrundwissen“ bezeichnete Abschnitte,
- hervorgehobene Ausführungen zur Verwendung von Elementen und anorganischen Verbindungen,
- eigene Abschnitte zur ökologischen Bedeutung und zu toxikologischen Eigenschaften relevanter Stoffe,
- sowie die Zusammenstellung weiterführender Literatur.

Ein aus überwiegend mehrseitigen Tabellen bestehender Anhang ergänzt den Lehrbuchtext. Hieran schließen sich die Lösungen ausgewählter Aufgaben und der Index. Im Gegensatz zu den Angaben im Inhaltsverzeichnis



enthält das Werk jedoch kein Glossar im Sinne von Begriffserklärungen, sondern lediglich die Nennung einiger in dem jeweiligen Kapitel eingeführter Begriffe. Bei der Übersetzung eines Werks dieses Umfangs erklären sich auch einige Unstimmigkeiten, wie unterschiedliche Schreibweisen für Cadmium, Cobalt und Silicium (jeweils im Index und Lehrbuchtext). Mit dieser Ausgabe steht Studierenden der Chemie ein empfehlenswertes Lehrbuch zur Verfügung, das noch durch eine „Companion Website“ ergänzt wird.
Dr. Dieter Holzner

Aminosäuren, Peptide und Proteine – als „Peptides from A-Z“

Hans-Dieter Jakubke, Norbert Sewald: *Peptides from A to Z: A Concise Encyclopedia*; 410 Seiten; Wiley-VCH-Verlag, Weinheim 2008; ISBN-978-3-527-31722-6; 99,00 Euro.

Das vorliegende Fachlexikon mit mehr als 2000 Eintragungen soll das ubiquitäre Vorkommen und die große biologische Bedeutung von Peptiden und Proteinen (einschließlich Glycoproteine, Lipoproteine,

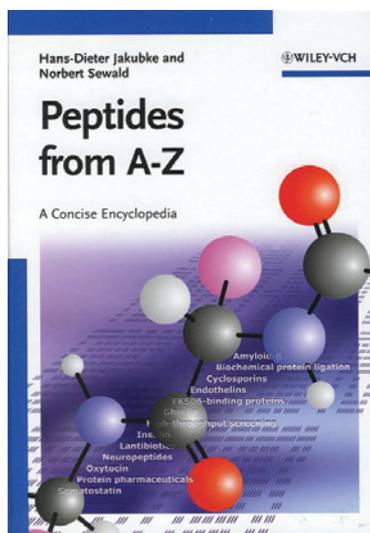
Enzyme, Metalloproteine) dokumentieren. Die hier gegebenen Begriffserklärungen umfassen:

- die vielfältigen chemischen und gentechnologischen Methoden zur Synthese und Modifizierung von Peptiden und Proteinen
- Verfahren zur Aufarbeitung und Trennung (wie Size-exclusion chromatography)
- die physiologische Wirkung von Peptidhormonen, ebenso wie von Proteohormonen
- die pharmakologische und toxikologische Wirksamkeit von Peptiden mit unterschiedlichsten Strukturen

- Peptide und Proteine als Wirkstoffe therapeutischer Präparate
- Schwerpunkte der biomedizinischen Forschung mit Eintragungen wie Alzheimer`s disease, Complement system, Diabetes mellitus, Peptide-based vaccines, Prions und Releasing factors.

Der Begriff „Proteine“ wird jedoch weder im Titel aufgeführt, noch findet sich eine Begriffserklärung für „Peptides“ und „Proteins“ als eigenständige Eintragung (für „...peptides“ lediglich mit Beifügungen wie beta-, gamma-, cyclic, homodetic oder homomeric oder mit Vorsilben wie Depsi, Oligo oder Pseudo). Hingegen heißt es im Text vielfach „peptides and proteins“ - eine Begriffsbestimmung (Abgrenzung) sucht man vergeblich. Hierzu verweisen die Autoren auf einen (im Journal of Peptide Science 2006, 12, 503 erschienenen) Kommentar betreffend die verwirrende Nomenklatur hinsichtlich des Begriffs „peptide“.

Mit der getroffenen Auswahl an „Schlüsselbegriffen“, den jeweiligen Erläuterungen und den Angaben zu weiterführender Literatur (mit 2006) erschließt das Lexikon einen guten Zugang zu diesem weit verzweigten Bereich der Chemie und der Lebenswissenschaften.
Dr. Dieter Holzner



„Smart Microscopy“ mit neuen Raman-Mikroskopen

Der XploRA ist ein neues Konzept von Raman Mikroskopen und bringt die chemische Information unmittelbar zu jeder Mikroskopieanwendung (Smart Microscopy).

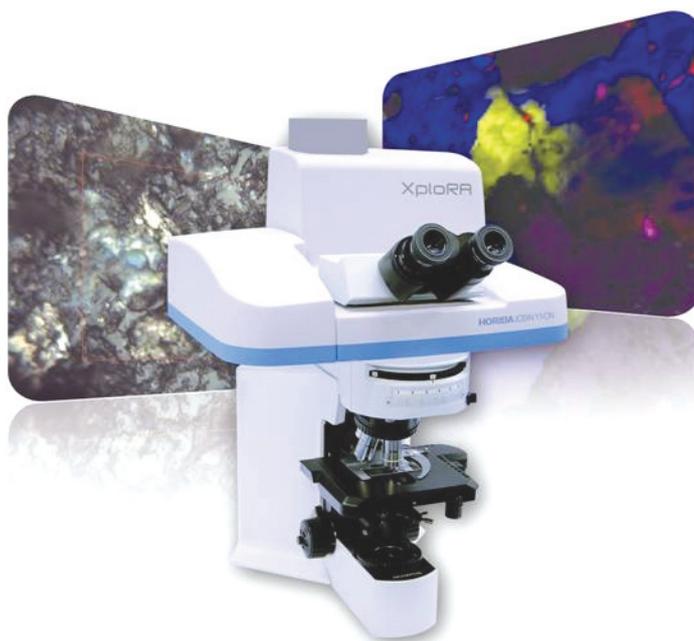
Trotzdem müssen Sie auf keine der bekannten Eigenschaften der Horiba Jobin Yvon Raman Mikroskope verzichten. Zu der vollständigen Funktionalität eines Mikroskops erhalten Sie zusätzlich die Informationen eines Hochleistungs-Raman-Spektrometers.

Robust in Konzept und Design, ist der XploRA einfach zu handhaben. Die kompakten Abmaße ermöglichen den Einsatz in jedem R&D, QA/QC und analytischen Labor. Smart Microscopy bedeutet die schnelle Identifikation der Zusammensetzung von Proben - chemisches Imaging, ohne Probenpräparation und unter Normalbedingungen.

Das neue applikationsgesteuerte Softwaremodul gibt jedem Anwender das Werkzeug in die Hand optimierte Messbedingungen für den speziellen

Einsatz rasch und effizient zu finden.

Die interaktive Softwareoberfläche Go!, „Guided Operation“, eröffnet dem Anwender die Möglichkeit schnell und effizienterfolgreichen Messinformationen zu gelangen, ohne Zeit in „Lernschleifen“ zur Optimierung von Messbedingungen zu verbringen. Lassen Sie sich überzeugen durch die Messergebnisse an Ihren Proben in Ihrem eigenen Labor.



Horiba Jobin Yvon GmbH
64625 Bensheim
Tel 06251 8475 0
Fax 06251 8475 20
www.jobinyvon.de

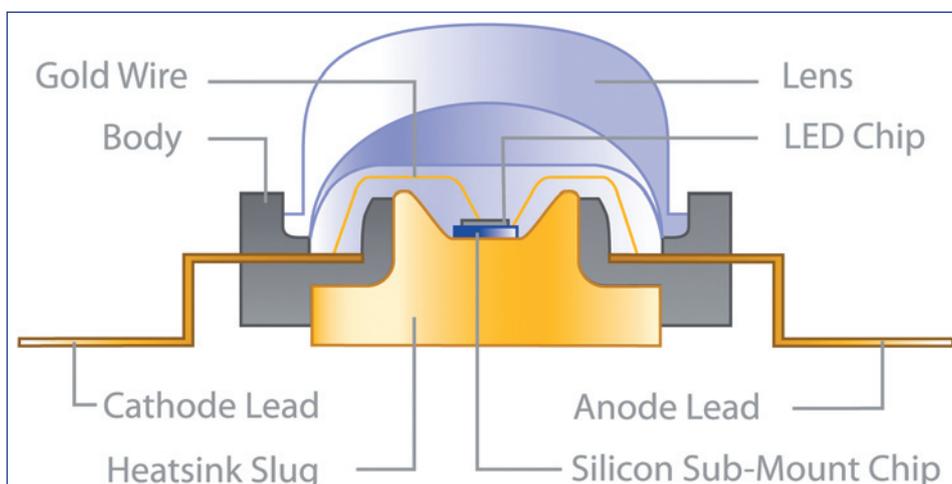
LEDs für eine leuchtende Zukunft

Die von Olympus angebotenen LED-Fluoreszenz-Lichtquellenserien *precisExcite* und *FluoLED* bieten ab sofort noch mehr Funktionalität. So findet nun jeder Kunde die optimale Lösung für seine Fluoreszenzanwendungen – von Basis-Beleuchtungen für eine Anregungsfarbe bis hin zu Hochgeschwindigkeitssystemen für mehrere Wellenlängen.

precisExcite: In der Fluoreszenzmikroskopie haben sich LED-basierte Lichtquellen aufgrund deutlicher Vorteile als hervorragende Alternative zu herkömmlichen Beleuchtungen erwiesen. Das *precisExcite*-System repräsentiert hier mit seinen speziell für die Fluoreszenzmikroskopie entwickelten LED-Array-Modulen (LAMs) den höchsten Stand der Technik im Bereich der Auflichtfluoreszenz für aufrechte und inverse Mikroskope. Eine weitere Besonderheit des Systems ist die Peltier-Kühlung der LAMs. Sie sorgt auf lange Sicht für größtmögliche Anregungsstärke sowie extreme Stabilität

und sehr geringen Intensitätsverlust während der gesamten LAM-Lebensdauer. So lassen sich Experimente auch nach jahrelanger LAM-Benutzung problemlos reproduzieren. Darüber hinaus gewährleistet die Peltier-Kühlung höchste Datengenauigkeit durch vollkommen stabile Beleuchtungsbedingungen während kurzer und langer Zeitreihenversuche.

Mit der Erweiterung des bisher aus sieben Mono-LED-Array-Modulen bestehenden Portfolios um vier neue LAMs wurde die Flexibilität des *precisExcite* Systems weiter erhöht. Zu den neuen Modulen gehören das einzigartige 490 nm-Modell, das optimal auf die Fluoreszenzdetektion des am häufigsten verwendeten Fluoreszenzfarbstoffes FITC abgestimmt ist, sowie



LAMs mit den Wellenlängen 535, 565 und 585 nm. Alle LAM-Module des preciseExcite Systems erreichen Helligkeiten, die mit anderen LED-basierten Fluoreszenzanregungssystemen bisher nicht möglich sind. Somit eignen sie sich hervorragend für die verschiedensten Anwendungen. Darüber hinaus lassen sich die LAMs leicht austauschen, und es können vier verschiedene Wellenlängen in einem Setup verwendet werden. Der Anwender kann also schnell und mühelos zwischen den Wellenlängen wechseln und spart so gegenüber dem mechanischen Wechsel mittels Filterrevolvern oder Filterrädern wertvolle Zeit. Last but not least: preciseExcite lässt sich jetzt komplett über die cell^A bis cell^P Softwareprogramme von Olympus steuern und so noch enger in ein System integrieren.

FluoLED ist das perfekte Einstiegs-Fluoreszenzsystem für den Einsatz im Ausbildungs- und Routinebereich. Es ist in drei Ausführungen erhältlich: FluoLED EasyFluo, die kostengünstigste Lösung mit fester Intensität; FluoLED Single, für den Einsatz einer von sieben austauschbaren LED-Kassetten mit Wellenlängen von 365 nm (UV) bis hin zu 630 nm (rot) und regelbarer Intensität; und FluoLED Multifluo, mit dem sich bis zu drei LED-Kassetten gleichzeitig einsetzen und über eine Dreikanalsteuerung separat regeln lassen. Jedes Modell wurde speziell für den Einsatz mit den CX-Mikroskopen von Olympus entwickelt und ermöglicht die Durchlichtfluoreszenz-Beobachtung von transparenten Proben, wie beispielsweise Bakterien und dünnen Schnitten, ohne auf die Hellfeldbeleuchtung verzichten zu müssen.

Da die LEDs auch über Batterien oder Solarenergie betrieben werden können, lassen sich Fluoreszenzexperimente auch bei Feldbeobachtungen durchführen, wo die Proben noch ganz frisch sind.

Übrigens: Das FluoLED Single System ist jetzt auch in einer Version für das BX41 Mikroskop von Olympus erhältlich. Somit erstreckt sich das FluoLED Produktsortiment mittlerweile bis in die klinische Anwendung.

Olympus Deutschland GmbH
Geschäftsbereich Mikroskopie
Andrea Rackow
Marketing Communication
Tel: 040 / 2 37 73 - 4612
Fax: 040 / 23 08 17
E-Mail: andrea.rackow@olympus.de
www.olympus.de

NEWS ANALYTIK

ONLINE-STELLENMARKT

Die Stellenbörse für Wissenschaftler und Techniker im Labor.

- 200.000 Seitenabrufe monatlich
- kostenloser wöchentlicher E-Mail-Newsletter mit 2.400 Abonnenten
- kostenlose Veröffentlichung von Stellengesuchen
- kostenlose Veröffentlichung von Stellenangeboten an Universitäten und gemeinnützigen Forschungseinrichtungen
- Unternehmen inserieren Ihre offenen Stellen schon ab **99,- Euro**

Weitere Informationen und zahlreiche aktuelle Ausschreibungen finden Sie online unter <http://www.analytik-news.de>

Bezugsquellenverzeichnis

ANALYSEN

Analytische Laboratorien
Prof. Dr. H. Malissa u. G. Reuter GmbH
Postfach 1106, D-51779 LINDLAR
Tel. 02266 4745-0, Fax 02266 4745-19

Ilse Beetz
Mikroanalytisches Laboratorium
Postfach 1164, D-96301 Kronach
Industriestr. 10, D-96317 Kronach
Tel. 09261 2426, Fax 09261 92376

ARBEITSSCHUTZARTIKEL



Roth GmbH + Co. KG
Postfach 10 01 21
D-76231 Karlsruhe
Tel. 0721 56060

CHEMIKALIEN



Roth GmbH + Co. KG
Postfach 10 01 21
D-76231 Karlsruhe
Tel. 0721 56060

GERBU Biotechnik GmbH
Am Kirchwald 6, D-69251 Gaiberg
Tel. 06223 9513 0, Fax: 06223 9513 19
www.gerbu.de, E-mail: gerbu@t-online.de

DEUTERIUMLAMPEN



06151/8806-0
Fax 06151/896667
www.LOT-Oriel.com

DICHTUNGSSCHEIBEN AUS GUMMI MIT AUFVULKANISierter PTFE-FOLIE

GUMMI WÖHLEKE GmbH
Siemensstr. 25, D-31135 Hildesheim
Teletex 5 121 845 GUMWOE
Tel. 05121 7825-0

FTIR-SPEKTROMETER-ZUBEHÖR



06151/8806-0
Fax 06151/896667
www.LOT-Oriel.com

GEFRIERTROCKNER

Zirbus technology
D-37539 Bad Grund
Tel. 05327 8380-0, Fax 05327 8380-80
Internet: <http://www.zirbus.de>

GEFRIERTROCKNUNGSANLAGEN



Martin Christ GmbH
Postfach 1713
D-37507 Osterode/Harz
Tel. 05522 5007-0
Fax 05522 5007-12

HOHLKATHODENLAMPEN



06151/8806-0
Fax 06151/896667
www.LOT-Oriel.com

KÜHL- UND TIEFKÜHLGERÄTE



Föhrenstr. 12
D-78532 Tuttlingen
Tel. 07461 705-0, Fax 07461 705-125
www.hettichlab.com
info@hettichlab.com

KÜVETTEN

Hellma GmbH & Co. KG
Postfach 1163
D-79371 Müllheim
Tel. 07631 182-0
Fax 07631 135-46
www.hellma-worldwide.com
aus Glas, Spezialgläser, Quarzgläser

LABORCHEMIKALIEN



Roth GmbH + Co. KG
Postfach 10 01 21
D-76231 Karlsruhe
Tel. 0721 56060

LABOREINRICHTUNGEN



Köttermann
Systemlabor

Köttermann GmbH & Co KG
Tel. 05147 976-0 Fax 05147 976-844
www.koettermann.de,
systemlabor@koettermann.de

LABOREINRICHTUNGEN

Wesemann GmbH & Co. KG
Postfach 1461, D-28848 Syke
Tel. 04242 594-0, Fax 04242 594-222
<http://www.wesemann.com>

LABORHILFSMITTEL



Roth GmbH + Co. KG
Postfach 10 01 21
D-76231 Karlsruhe
Tel. 0721 56060

LABOR-SCHLÄUCHE UND -STOPFEN AUS GUMMI

GUMMI WÖHLEKE GmbH
Siemensstr. 25, D-31135 Hildesheim
TeleTex 5121845 GUMWOE
Tel. 05121 7825-0

LABORZENTRIFUGEN, KÜHLZENTRIFUGEN



Föhrenstr. 12
D-78532 Tuttlingen
Tel. 07461 705-0, Fax 07461 705-125
www.hettichlab.com
info@hettichlab.com



Sigma Laborzentrifugen GmbH
Postfach 1713
D-37507 Osterode/Harz
Tel. 05522 5007-0
Fax 05522 5007-12

LEITFÄHIGKEITS-MESSGERÄTE



HANNA Instruments
Deutschland GmbH
Lazarus-Mannheimer-Straße 2-6
D-77694 Kehl am Rhein
Tel. 07851 9129-0 Fax 07851 9129-99

MIKROSKOPE



Labor- und Routine-
Mikroskope
Stereolupen und
Stereomikroskope

Helmut Hund GmbH
Postfach 1669 · 35526 Wetzlar
Telefon: (0 64 41) 20 04-0
Telefax: (0 64 41) 20 04-44

OLYMPUS OPTICAL CO.
(EUROPA) GMBH
Produktgruppe Mikroskope
Wendenstr. 14-18
D-20097 Hamburg
Tel. 040 237730
Fax 040 230817
email: microscopy@olympus-europa.com

Große
Anzeigen zu
teuer? Hier
kostet ein
Eintrag nur
6 Euro pro
Zeile, ein
Millimeter
pro Spalte
3 Euro!

Bezugsquellenverzeichnis

OPTISCHE TAUCHSONDEN

Hellma GmbH & Co. KG
Postfach 1163
D-79371 Müllheim
Tel. 07631 182-0
Fax 07631 135-46
www.hellma-worldwide.com
aus Glas, Spezialgläser, Quarzgläser

PARTIKELANALYSE

LOT 0 61 51/88 06 - 0
Fax 0 61 51/89 66 67
www.LOT-Oriel.com

PH-MESSGERÄTE



HANNA Instruments
Deutschland GmbH
Lazarus-Mannheimer-Straße 2-6
D-77694 Kehl am Rhein
Tel. 07851 9129-0 Fax 07851 9129-99

REINIGUNGSMITTEL FÜR LABORGLAS

ROTH Roth GmbH + Co. KG
Postfach 10 01 21
D-76231 Karlsruhe
Tel. 0721 56060

SAUERSTOFF-MESSGERÄTE



HANNA Instruments
Deutschland GmbH
Lazarus-Mannheimer-Straße 2-6
D-77694 Kehl am Rhein
Tel. 07851 9129-0 Fax 07851 9129-99

STERILISATOREN

Zirbus technology
D-37539 Bad Grund
Tel. 05327 8380-0, Fax 05327 838080
Internet: <http://www.zirbus.de>

TEMPERATUR-MESSGERÄTE

Amarell GmbH & Co KG
D-97889 Kreuzwertheim
Postfach 1280
Tel. 09342 9283-0
Fax 99342 39860



TEMPERATUR-MESSGERÄTE



HANNA Instruments
Deutschland GmbH
Lazarus-Mannheimer-Straße 2-6
D-77694 Kehl am Rhein
Tel. 07851 9129-0 Fax 07851 9129-99

THERMOMETER

Amarell GmbH & Co KG
D-97889 Kreuzwertheim
Postfach 1280
Tel. 09342 9283-0
Fax 99342 39860



VAKUUMKONZENTRATOREN

Zirbus technology
D-37539 Bad Grund
Tel. 05327 8380-0, Fax 05327 838080
Internet: <http://www.zirbus.de>

CLB-Geschichte

Fortsetzung von Umschlagseite 3

Absorptions-Flammenphotometrie 53

grenze haben einen wesentlichen Einfluß auf diese Zahlen, die aber als Anhalt trotzdem nützlich sein können.

Tabelle 1
Nachweisgrenze in mg/l für die flammenphotometrischen Methoden

Element	Emission	Absorption
Ag	0,1—5	0,1—0,2
Au	30—200	1
Ba	0,05—3	10
Ca	0,02—0,5	1—2
Cd	0,5—5	1
Co	0,25—10	20
Cr	0,04	2—10
Cs	0,01	20
Cu	0,1—10	0,04—1
Fe	0,06—50	2—5
Hg	10—200	50
K	0,001—0,5	0,02—3
Mg	0,02—5	0,002—0,1
Mn	0,02—1	1—2
Na	0,0003—0,5	0,008—0,5
Ni	0,12—10	1—5
Pb	3	5—50
Pd	0,18—100	2
Pt	40	5—10
Rb	0,003	2
Rh	—	2
Sn	200	100
Sr	0,002—5	5—10
Tl	0,2	10
Zn	20	0,1—0,5

Man sieht, daß in vielen Fällen, z. B. bei Zink-, Gold-, Silber-, Kupfer- und Magnesiumanalysen, die Absorptionsmethode wesentlich bessere Nachweisgrenzen ergibt als die Emissionsmethode.

Ausblick

Die bis jetzt noch nicht allgemein bekannte Absorptions-Flammenphotometrie dürfte in der kommenden Zeit aus folgenden Gründen eine weitere Verbreitung finden:

- Die in der Literatur schon veröffentlichten Methoden werden auf Grund ihrer Vorzüge bekannter werden.
- Neue Anwendungsmöglichkeiten werden durch weitere Veröffentlichungen erschlossen werden.
- Es werden noch leistungsfähigere Meßgeräte zur Ausführung flammenphotometrischer Absorptionsuntersuchungen im Handel erscheinen, z. B. Geräte

54 Die Mikroelementaranalyse in organischen Stoffen VIII

mit Zweistrahlverfahren, mit Wechsellichtverfahren usw. Diese werden bessere Nachweisgrenzen erlauben.

d) Man wird für weitere Elemente Hohlkathodenlampen entwickeln und so die Zahl der Elemente, die man mit dieser schnellen und zuverlässigen Methode analysieren kann, vergrößern.

e) Die neueste Entwicklung der Lasertechnik (sehr lichtstarke Strahler mit extrem kleiner Linienbreite) wird auch der Absorptions-Flammenphotometrie zugute kommen, indem man die relativ lichtschwachen Hohlkathodenlampen teilweise durch Laser ersetzen wird.

Wird fortgesetzt.

Literatur: (1) C. T. J. Alkemade u. J. M. W. Milat: Appl. Sci. Res. B, 4, 289 [1955]. — (2) dieselben: J. Optic. Soc. of Amer. 45, 583 [1955]. — (3) W. T. Eisell u. J. A. T. Gülden: „Atomic-Absorption Spectrophotometry“, Oxford, London, New York und Paris 1961. — (4) R. Herrmann: diese Ztschr. 3, 403 [1952]. — (5) R. Herrmann: diese Ztschr. 4, 337 [1953]. — (6) R. Herrmann u. C. T. J. Alkemade: „Flammenphotometrie“ 2. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg 1960. — (7) R. Herrmann: Optik 18, 422 [1961]. — (8) R. Herrmann u. W. Lang: Optik 19, 208 [1962]. — (9) W. Lang u. R. Herrmann: Optik 19, 422 [1962]. — (10) B. J. Russel, J. P. Shelton a. A. Walsh: Spectrochim. Acta 8, 317 [1957]. — (11) W. Schuknecht: „Die Flammenspektalanalyse“, Stuttgart 1961. — (12) A. Walsh: Australian Patent 163, 586 [1955] (Anmeldung 17. 11. 1953). — (13) A. Walsh: Spectrochim. Acta 7, 308 [1955].

Große Anzeigen zu teuer? Hier kostet ein Eintrag nur 6 Euro pro Zeile, ein Millimeter pro Spalte 3 Euro!

- b) Die Verbrennungsprodukte in Flammen mit höheren Temperaturen haben eine höhere Steiggeschwindigkeit. Damit würden sich die zu messenden Atome nur kürzere Zeit im Meßvolumen aufhalten. Die in den heißeren Flammen unter sonst gleichen Bedingungen erzielbaren Atomkonzentrationen würden dadurch ungünstig beeinflusst werden.

Diese Gesichtspunkte gelten aber nicht für alle Elemente in gleicher Weise. Es gibt Elemente, wie z. B. Pt oder Au, die in Flammen mit niedriger Temperatur schwer verdampfen oder, wie Al-Verbindungen, schwer dissoziieren; oder andere Elemente, wie z. B. Ca, die in der Flamme schwer dissoziierbare Verbindungen bzw. Radikale, wie CaO, CaOH u. ä., mit den Flammgasen eingehen. Dann sind unter Umständen doch Flammen mit höheren Temperaturen empfehlenswert. Zerstäuber und Brenner müssen dann entsprechend anders gebaut sein.

Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, daß es oberhalb des Brenners eine von der angewandten Flamme und vom zu messenden Element und dessen Bindung abhängige optimale Beobachtungshöhe gibt, in der die Atomkonzentration am größten ist. Mißt man in zu geringen Höhen, d. h. kurz oberhalb der Brenneroberkante, so sind die Tröpfchen des Aerosols noch nicht genügend verdampft bzw. die Elemente in den Verbindungen noch nicht zu Atomen dissoziiert. Mißt man hingegen in zu großen Flammenhöhen, bekommt man wegen der dort un-

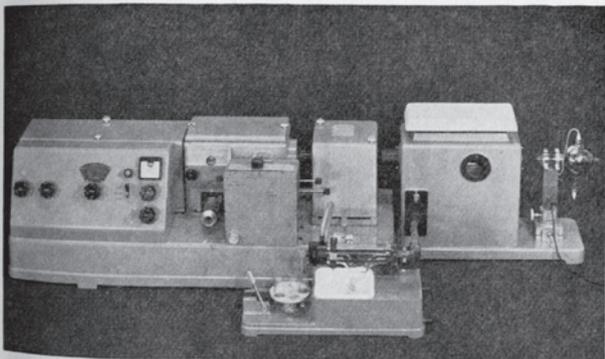


Abb. 2. Beispiel für ein handelsübliches Spektralphotometer mit Vorsatzgerät für die Ausführung flammenphotometrischer Absorptionsuntersuchungen (Hüger & Watts, London). Der Meß-Strahl geht hier von rechts nach links. Rechts außen sieht man die Hohlkathodenlampe, nach links anschließend ein Gehäuse, in dem sich ein langgestreckter, wassergekühlter Brenner befindet. Im Vordergrund ein Proben-Wechseltrichter und ein Auffanggefäß für das Kondensat. Hinter dem Zerstäuber eine Wechselvorrichtung für wahlweise Benützung von Flamme, Glühlampe und Wasserstofflampe. Nach links schließt das handelsübliche Spektralphotometer (Hüger-, „Uvispek“) an.

Temperaturen mit Emissionsmethoden nicht oder nur schlecht bestimmen kann.

2) Da sich praktisch alle Atome im Grundzustand befinden, haben Änderungen der Flammentemperatur und damit zusammenhängende Änderungen der Besetzung der einzelnen Anregungsstufen im Atom und ähnliche Faktoren auf den Absorptionsmeßwert keinen Einfluß. An die Güte der Temperaturkonstanz der Flamme und damit an die Konstanz der Gaszufuhr brauchen daher nicht so hohe Anforderungen gestellt zu werden.

3) Eine Reihe von Störungen, z. B. Störung der Flammentemperatur durch Lösungspartner, haben deshalb ebenfalls keinen Einfluß auf den Meßwert.

4) Die spektrale Bandbreite der Meßanordnung wird weitgehend durch die Linienbreite der Gasentladungslampen bzw. der Hohlkathodenlampen festgelegt. Man kann daher häufiger mit einfachen, breitbandigen Strahlungsfiltern statt mit Monochromatoren bzw. mit solchen geringeren Auflösungsvermögens arbeiten; die effektive spektrale Bandbreite der ganzen Meßanordnung bleibt trotzdem klein. Diese wird dann nämlich durch die natürliche Linienbreite der Lampe festgelegt, die viel kleiner ist, als man sie mit Monochromatoren erreichen kann. — In besonders günstigen Fällen, z. B. bei Verwendung einer Na-Dampflampe, kann man u. U. auf jede spektrale Zerlegung verzichten, weil hier praktisch alle Intensitäten in der einen Linie vereinigt sind.

5) Absorptionsstörungen durch den Flammenuntergrund spielen wegen der eben genannten extrem kleinen effektiven spektralen Bandbreite ebenfalls keine Rolle. Störungen durch die Eigenstrahlung der Flamme (Bandenemission von OH u. ä.) können meist vernachlässigt werden, da die Strahlung der Hohlkathodenlampe stärker ist. Im übrigen lassen sich solche Störungen durch Modulation des Lichtes der Hohlkathodenlampe und Anwendung von abgestimmten Wechselstromverstärkern bzw. phasempfindlichen Gleichrichtern beheben (1). — Eventuelle Störungen durch Emissionen der in Absorption zu messenden Atome kann man ebenfalls durch Modulation des Lichtes der Hohlkathodenlampe und Anwendung von abgestimmten Wechselstromverstärkern bzw. Gleichrichtern eliminieren.

6) Auch bei Messungen in der Nähe der unteren Nachweisgrenze hat man relativ hohe Lichtintensitäten, nämlich die der Lampe, zur Verfügung. Die Nachweisgrenzen werden daher durch das „Elektronenrauschen“ weniger beeinflusst als bei Emissionsuntersuchungen.

7) Die Konstanz der Meßwerte wird im wesentlichen durch die Stabilität der Lampenemission festgelegt. Diese läßt sich besser beherrschen als die recht kritische Temperaturkonstanz der Flamme bei einer Emissionsmethode.

b) Nachteile

1) Man ist auf das Vorhandensein geeigneter Gasentladungslampen oder Hohlkathodenlampen angewiesen. Diese gibt es aber nicht für alle Elemente.

ruhigeren Flamme stark schwankende und im übrigen auch noch geringere Absorptionen, letzteres bedingt durch Materialverluste (an die umgebende Luft) und bedingt durch Rekombinationen von Atomen zu Molekülbruchstücken und Molekülen in den oberen, kälteren Teilen der Flamme.

Man hat übrigens bis vor kurzem allgemein den Standpunkt vertreten, daß eine in der optischen Längsrichtung lang gezogene Flamme (Anwendung eines langen Schlitzbrenners o. ä. in Analogie zu langen Küvetten) günstig sei, weil dann der Absorptionsweg und damit die zu messende Absorption besonders groß sei. Dieser weitverbreiteten Meinung ist aber nach neueren Erkenntnissen (9) entgegenzuhalten, daß durch eine Verlängerung der Flamme unter sonst gleichen Bedingungen, insbesondere gleicher Aerosolzufuhr, die zur Verfügung stehenden Atome nur „verdünnt“ werden, die Gesamtabsorption also nicht zunimmt. Im Gegenteil: die Anwendung langer Flammen führt zu Instabilität und stärkeren Schwankungen der Atomkonzentrationen, die das Meßergebnis beeinflussen. Günstiger ist daher die Verwendung kürzerer, aber besonders schmaler Flammen (kleine Abmessungen quer zur optischen Achse).

Monochromator und Filter. In günstig gelegenen Fällen oder bei geringeren Ansprüchen an die erzielbaren unteren Nachweisgrenzen kann man mit optischen Filtern auskommen (6). Bei Elementen mit einem Viellinienspektrum, z. B. Fe, Co u. a., und höheren Ansprüchen an gute untere Nachweisgrenzen wird man im allgemeinen Monochromatoren mit besserem Auflösungsvermögen und gutem Lichtleitwert verwenden müssen. Hierüber ist an anderer Stelle ausführlich berichtet worden. Zur Erläuterung dieser Forderung nach gutem Auflösungsvermögen beim Vorliegen eines Viellinienspektrums sei auf folgendes hingewiesen:

Da sich die Atome in Flammen vornehmlich im Grundzustand befinden, werden nur diejenigen Spektrallinien stärkere Absorptionseffekte zeigen, die Übergängen vom Grundzustand aus entsprechen, während alle Spektrallinien, die anderen Übergängen entsprechen, nicht merkbar absorbiert werden. Würde man nun bei einem Viellinienspektrum links und rechts neben einer Grundlinie andere Spektrallinien ohne merkbare Absorptionseffekte miterfassen, so würden die erzielbaren mittleren Absorptionen bzw. Extinktionen gegenüber der Grundlinienabsorption merklich reduziert werden. Das würde schlechtere untere Nachweisgrenzen zur Folge haben.

Vorteile und Nachteile der Absorptions-Flammenphotometrie

a) Vorteile:

1) Es werden die vielen Atome im Grundzustand gemessen, nicht jedoch die wenigen (bei Flammentemperaturen etwa 10^4 — 10^{16}) zufällig gerade angeregten bzw. in den Grundzustand zurückfallenden Atome. Die Größe der Anregungsenergie spielt für die Absorption keine Rolle. Es können also wesentlich mehr Elemente erfaßt werden, auch solche, die man in Flammen mit niedrigeren

2) Man muß beim Wechsel von einer Elementanalyse zur nächsten auch die Lampe wechseln (und einbrennen lassen). Das erschwert das Angeben von Mehrfach-Gleichzeit-Analysen (Quantometer, Leitlinienverfahren usw.).

3) Die unteren Nachweisgrenzen hängen bei dieser Methode, neben anderen Variablen, wesentlich von den verschiedenen großen Oszillatorenstärken der einzelnen spektralen Grundlinien ab. Diese sind aber für die einzelnen Elemente und Linien recht verschieden. Es gibt daher Elemente, wie z. B. Barium, Chrom, Cäsium usw., die man bei geringen Konzentrationen besser in Emission als in Absorption untersucht.

4) Die günstigsten Grundlinien, d. h. die mit der größten Oszillatorenstärke, liegen in einigen Fällen, z. B. bei Quecksilber, im Bereich des Vakuum-Ultraviolett, so daß man sie, zumindest bei Verwendung von Flammen, nicht benutzen kann. Man ist dann auf Linien mit schlechteren Oszillatorenstärken angewiesen. Diese geben aber auch schlechtere Nachweisgrenzen.

5) Der günstigste Extinktions-Meßbereich für Absorptionsmessungen liegt zwischen 0,1 bis 0,5. Man sollte versuchen, durch geeignete Verdünnungen bzw. Einengungen in diesen Bereich zu kommen. Damit wird aber das gut meßbare Konzentrationsintervall wesentlich kleiner als das einer Emissionsmethode, wo man durch Änderung der Verstärkung sehr anpassungsfähig ist. Auch mit Änderung der Länge des Absorptionsweges (mehr oder weniger häufige Durchgänge des Meß-Strahls durch die Flamme) kann man nur wenig „anpassen“. Bei zu hohen Konzentrationen kann man das Verdünnen bei der Absorptionsmethode unter Umständen dadurch umgehen, daß man zu einer anderen Linie mit geringerer Oszillatorenstärke übergeht. Den Nachteil des geringen Konzentrationsmeßbereiches haben aber alle Absorptionsmethoden, einschließlich Kolorimetrie, Photometrie usw., gemeinsam.

Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, daß es noch eine weitere Reihe von Störungen gibt, z. B. die bekannte Störung der Erdalkali-Emission durch Phosphor, die für die Absorptionsmethode in gleicher Weise wie für die Emissionsmethode gelten. Es handelt sich bei ihnen meist um chemische oder physiko-chemische Störungen, die die Atomkonzentration in der Flamme direkt beeinflussen. Die Abhilfen gegen solche Störungen sind die gleichen wie bei Emissionsmethoden (6). Allerdings kann man bei Absorptionsmethoden bei Strahlungspuffern u. ä. leichter höhere Konzentrationen anwenden.

Die flammenphotometrischen Nachweisgrenzen für die Emissions- und Absorptionsmethode

Im folgenden wollen wir eine Gegenüberstellung der mit den beiden Methoden erzielbaren Nachweisgrenzen geben. Solche Vergleiche zeigen allerdings nie ein voll befriedigendes Bild, weil die einzelnen Autoren, auf die diese Angaben zurückgehen, mit verschiedenen Geräten gearbeitet haben. Die Eigenschaften der jeweils benutzten Geräte und auch der benutzten Definitionen für die Nachweis-



AQS-Merkblätter

für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Herausgegeben von der Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)

Loseblattwerk, 478 Seiten, EUR (D) 76,- (inkl. 7% USt. und zzgl. Versandkosten). ISBN 978 3 503 03197 9

AQS-Merkblätter bedeuten konkrete Arbeitshilfen:

- ▶ Sachkundige Informationen für die im Labor tätigen Praktiker und für alle, die sich auf dem Gebiet des Gewässerschutzes mit Fragen der Analysenqualität befassen
- ▶ Antworten auf wichtige Fragen zur analytischen Qualitätssicherung und zur statistischen Qualitätskontrolle
- ▶ umfangreiche analysetechnische Informationen zu Normen zur Verbesserung der Ergebnisqualität
- ▶ Empfehlungen und Leitlinien aus der Hand der Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA).

Gesicherte Analyseergebnisse durch kontrollierte Bedingungen

Wesentliche Entscheidungen und Maßnahmen auf dem Gebiet des Umweltschutzes stützen sich auf Messergebnisse, die durch chemische, physikalische und biologische Analysenverfahren gewonnen werden. Für gesicherte Ergebnisse sind Untersuchungen unter kontrollierten Bedingungen unverzichtbar. Dies gilt insbesondere für

- ▶ Probenahme und Probenkonservierung
- ▶ Probentransport und -lagerung
- ▶ Probenvorbereitung und -aufbereitung
- ▶ Messung sowie
- ▶ Ergebnisauswertung und Ergebnisdarstellung.

Die seit Jahren anerkannte Wissensquelle!

Die Wasseranalytik erfordert eine qualifizierte **ANALYTISCHE QUALITÄTSSICHERUNG (AQS)**, die auf einer einheitlichen Grundlage durchzuführen ist.

Die hierfür erforderlichen Informationen und Arbeitshilfen finden Sie in dieser bewährten Sammlung von Merkblättern zu den AQS-Rahmenempfehlungen.



Weitere Informationen zum Werk online unter www.ESV.info / 978 3 503 03197 9

Bestellungen bitte an den Buchhandel oder direkt an:

Erich Schmidt Verlag GmbH & Co.
Genthiner Str. 30G, 10785 Berlin
Fax 030/25 00 85-275

ESV

ERICH SCHMIDT VERLAG

www.ESV.info

E-Mail: ESV@ESVmedien.de