



Nanopartikelanalyse in Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen mittels SingleParticle-ICP/MS

Achim Schmottlach

INDIKATOR GmbH

Liegen Partikel in einem Endprodukt als Nanomaterial gemäß der Definition der EU [1,2] vor? Eine Frage, die sich in letzter Zeit zunehmend Hersteller, Händler und auch Verbraucherorganisationen stellen. Mit der Kombination der SingleParticle-ICP/MS und mikroprozessorgesteuerter Ultraschallbehandlung wurde ein Verfahren entwickelt, welches schnell und kostengünstig eine Antwort liefert.

Bisher war gerade die Analyse im Endprodukt schwierig und extrem aufwendig. In Kosmetika oder Lebensmitteln lassen sich Verfahren wie Lichtstreuung oder Ultrazentrifuge aufgrund der Matrix nicht durchführen. Sofern unterschiedliche Partikel in einer Probe vorliegen, ist eine selektive Bestimmung von beispielsweise TiO_2 nur mit sehr kostenintensiven Verfahren der Elektronenmikroskopie möglich. Für die Untersuchung der Rohstoffe haben sich verschieden Verfahren durchgesetzt. Als gängige Analysenprinzipien werden bildgebende elektronenmikroskopische Methoden, wie die Transmissions- (TEM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM), oder Partikelmessungen, die auf der Lichtstreuung (DLS, SLS, NTA) basieren, eingesetzt.

Das akkreditierte Auftragslabor INDIKATOR GmbH, hat jetzt eine Methode für die Routineanalyse etabliert, bei dem die Bestimmung der Partikelverteilung im Endprodukt schnell und kostengünstig möglich ist.

Nanomaterialien werden in einer Vielzahl von Bedarfsgegenständen und Lebensmitteln eingesetzt. In der EU werden hierzu aktuell die Definitionen überarbeitet. Um die rechtlichen Regelungen

der EU zur Deklaration [1,2] zu entsprechen, ist die Bestimmung der Primärpartikel erforderlich. Die Zerlegung der Agglomerate und Aggregate durch Ultraschallbehandlung stellt einen entscheidenden analytischen Schritt dar. Nur hierdurch lassen sich die Primärpartikel (constituent particles) erfassen.

Standardisierte Vorgehensweisen (SOP) für die Probenvorbehandlung als auch die Messung sind jüngst von der JRC (The NanoDefine Methods Manual [3]) veröffentlicht worden. Die EU strebt in Zukunft eine eindeutige Regelung und Definition von Nanomaterialien an. Hierdurch wird für Produzenten und Händler eine Einstufung und Deklaration von Partikeln als Nanomaterial immer bedeutsamer. Beispielsweise möchten Produzenten oder Händler von Kosmetika sich nicht nur auf die Aussagen ihrer Rohstoffproduzenten verlassen, sondern auch die Verteilung der Partikel in ihrem Endprodukt kennen. NGO's haben sich in den letzten Monaten zunehmend mit diesem Thema beschäftigt und auch für den Verbraucher ist das Vorhandensein von Nanomaterialien nicht selten ein Kaufkriterium.

Bei der in diesem Artikel vorgestellten Analyse handelt es sich um die SingleParticle-ICP/MS, eine Methode die seit 2019 für die Bestimmung von Nanomaterialien in wässrigen Dispersionen genormt ist (CEN ISO/TS 19590 2019) [4]. In dem Bericht des NanoDefine-Projektes werden unterschiedliche Messmethoden beschrieben. Die SingleParticle-ICP/MS ist dort für viele Verfahren als geeignete Methode gelistet. Durch die Vorbehandlung mit einer Ultraschallsonotrode oder alternativ VialTweeter lassen sich kosmetische

Produkte wie Sonnenschutzmittel, Lotionen, Cremes, Seifen, Zahncremes etc. oder auch Lebensmittel wie Kaugummi analysieren. Auch für die Bestimmung in Medikamenten (beispielsweise TiO_2 als Farbstoff oder zum Einfärben der Kapselhülle) stehen von der INDIKATOR GmbH entwickelte SOP's zur Verfügung.

Messprinzip

Die Probe wird mit einer 1%-igen TritonX100-Lösung versetzt. Anschließend wird durch eine definierte Leistung mittels mikroprozessorgesteuerter Ultraschallbehandlung eine Dispersion erzeugt. Die Leistung orientiert sich an denen in NIST 1200-3 [5] sowie NanoDefine [3] beschriebenen SOP's. Hierdurch werden vorhandene Agglomerate und Aggregate weitgehend in die Primärpartikel zerlegt und stehen so dem SingleParticle-ICP/MS zur Messung zur Verfügung. Die eigentliche Partikelmessung findet dann gemäß CEN ISO/TS 19590 2019 [4] statt. Eine zweistufige Kalibrierung mittels Goldpartikeln und gelöstem Standard für das zu untersuchende Element steht am Anfang der Analyse. Die Dispersionen werden dann in sehr hohen Verdünnungen analysiert. Dabei werden ca. 5.000 bis 10.000 Partikel je Messlauf erfasst und statistisch ausgewertet. Als Ergebnis liegen ein Histogramm sowie eine Auswertung in mittlere Partikelgröße und Partikelanzahlverteilung vor. Diese Aussagen sind u. A. für eine Deklarationspflicht relevant. Aufgrund der schnellen Bearbeitung und kostengünstigen Analyse sind auch Chargenkontrolle des Endproduktes oder der Rohstoffe möglich.

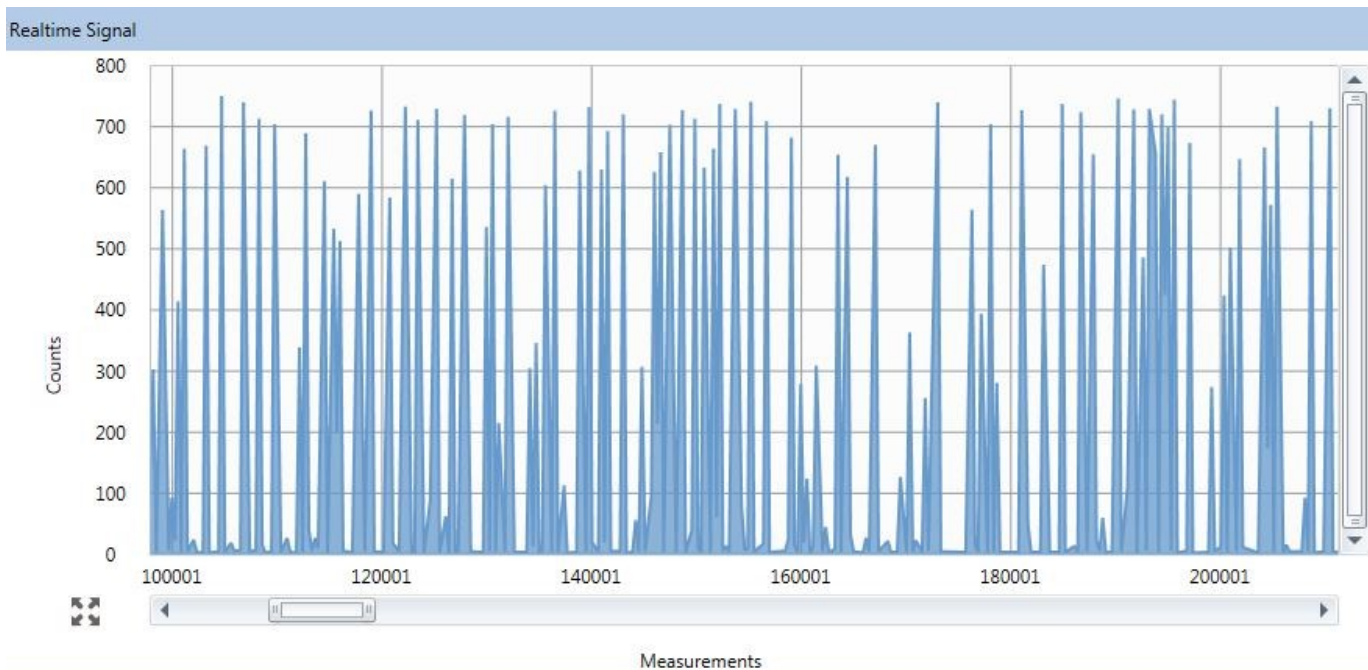


Abb. 1: Auszug aus einem Spektrum einer Messung von TiO₂-Partikeln (E171 in einem Lebensmittel)

Für folgende Partikel liegen bereits Applikationen der INDIKATOR GmbH vor. Weitere Problemlösungen können je nach Kundenwunsch entwickelt werden.

Partikel	Matrix	
Titandioxid	Sonnenschutzmittel, Seifen, Cremes, Lotionen, Zahncremes, Kaugummi, Kapselhülle von Medikamenten und Nahrungsergänzungsmittel, Holzlasuren	
	Zinkoxid	Sonnenschutzmittel
	Chromoxid	Als Farbstoff in kosmetischen Produkten
	Kupferoxid	Baustoffe
	Antimontrioxid	Rohstoff
	Gold	Kolloidale Lösungen
	Silber	Kolloidale Lösungen

Beispielhafte Auswertung der Histogramme:

Nanomaterialien sind laut EU Regelwerk [1,2] Materialien, deren Partikel zu mindestens 50% eine Größe zwischen 1 und 100 nm haben.

Da der Anteil der Primärpartikel bis zu 100 nm kleiner 50% ist (Abbildung 2), ist dementsprechend TiO₂ laut EU Regelwerk [1,2] in dem überprüften Lebensmittel nicht als Nanomaterial zu deklarieren.

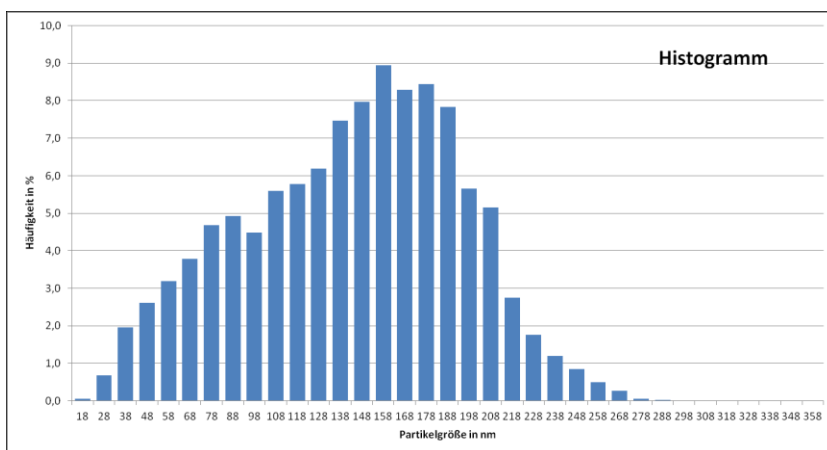


Abb.2: TiO₂ in Lebensmittel mittlere Partikelgröße: 142 nm – Partikelanteil bis 100 nm: 23%

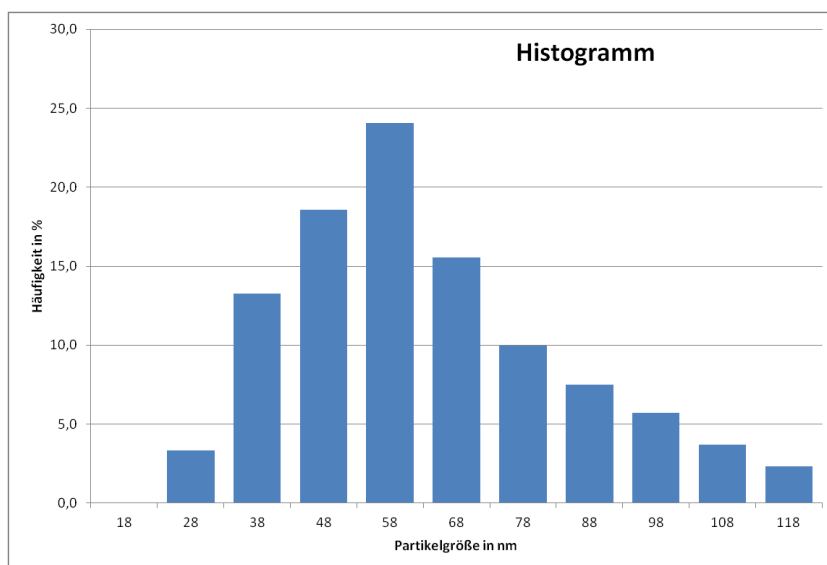


Abb. 3: ZnO in Sonnenschutzmittel mittlere Partikelgröße: 62 nm – Partikelanteil bis 100 nm: 84%

Im zweiten Beispiel (Abbildung 3) ist der Anteil der Primärpartikel bis zu 100 nm größer 50%. Somit ist ZnO in dem Sonnenschutzmittel laut EU Regelwerk [1,2] als Nanomaterial zu deklarieren.

Fazit

Über die Kombination von Ultraschallbehandlung mit anschließender Messung am SingleParticle-ICP/MS kann somit schnell und kostengünstig eine Partikelanalyse im Endprodukt durchgeführt werden. Diese führt zu mehr Rechtssicherheit einerseits für Produzenten und andererseits für den Handel von Bedarfsgegenständen und Lebensmitteln sowie Medikamenten und Nahrungsergänzungsmitteln.

Vorteile der SingleParticle-ICP/MS gegenüber herkömmlichen Analysemethoden sind:

- Elementspezifische Analyse der Partikel
- geringe Störanfälligkeit durch weitere Partikel mit anderer chemischer Zusammensetzung
- sehr aussagefähiges Histogramm aufgrund von 1 Mio. Messpunkten. Hierbei werden bis zu 10.000 Partikel erfasst mit guter Bestimmungsgrenze und hoher Auflösung
- eine standardisierte Probenvorbereitung ermöglicht die zügige Bearbeitung auch umfangreicher Probenserien
- gute Reproduzierbarkeit aufgrund der großen Anzahl von analysierten Partikeln

Literatur:

[1] *EU-Kosmetikrecht: VERORDNUNG (EG) Nr. 1223/2009 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 30. November 2009 über kosmetische Mittel (Neufassung)*

[2] *EMPFEHLUNG DER KOMMISSION vom 18. Oktober 2011 zur Definition von Nanomaterialien (Text von Bedeutung für den EWR) (2011/696/EU)*

[3] *Definition und Nachweis von Nanomaterialien: Gemeinsame Forschungsstelle der EU (JRC) The NanoDefine Methods Manual*

[4] *Norm: CEN ISO/TS 19590 2019 Nanotechnologien. Größenverteilung und Konzentration anorganischer Nanopartikel in wässrigen Medien durch Massenspektrometrie an Einzelpartikeln mit induktiv gekoppeltem Plasma*

[5] *NIST Special Publication 1200-3 Preparation of a Nanoscale TiO₂ Aqueous Dispersion for Toxicological or Environmental Testing*