

# Nachweis einer Bestrahlung von fetthaltigen Lebensmitteln mittels LC-GC-Kopplung = Detection of the irradiation of fatty foods by coupled LC-GC

Autor(en): **Meier, W. / Biedermann, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und  
Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **81 (1990)**

Heft 1

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982600>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

W. Meier und M. Biedermann, Kantonales Laboratorium, Zürich

## Nachweis einer Bestrahlung von fetthaltigen Lebensmitteln mittels LC-GC-Kopplung

Detection of the Irradiation of Fatty Foods by Coupled LC-GC

### Einleitung

Wie bereits früher erwähnt wurde (1, 2), erlauben immer mehr Länder die Bestrahlung von Lebensmitteln zur Verbesserung der Haltbarkeit von Früchten, zur Verminderung der Keimzahlen bei Fleisch usw., zur Dekontamination von Kräutern und Gewürzen und zur Desinfektion von Getreide- und Mehlprodukten. Aus der kürzlich erschienenen Stellungnahme des Bundesamtes für Gesundheitswesen zur Lebensmittelbestrahlung (3) kann entnommen werden, dass in der Schweiz aus gesundheitlichen Aspekten heute keine zwingenden Gründe vorliegen, eine Bestrahlung zuzulassen; hingegen ist damit zu rechnen, dass sich früher oder später die Zulassungsfrage bei importierten Lebensmitteln stellen wird. Im Hinblick auf die Wahlmöglichkeit der Konsumenten müssen bestrahlte Lebensmittel als solche deutlich gekennzeichnet sein, und um die Kennzeichnung überprüfen zu können, werden erprobte Analysenmethoden benötigt.

Als Analysenmethoden werden, auch nach dem 7. Internationalen Meeting on Radiation Processing vom 23.–28. April 1989 in Amsterdam, die folgenden als erfolgsversprechend eingestuft:

Thermo- und Chemilumineszenz für Gewürze und Trockengemüse (4)

ESR für schalen- und knochenhaltige Produkte (5)

o-Tyrosin-Methode für proteinhaltige Produkte (2)

Bestimmung von flüchtigen Alkanen, Alkenen, Aldehyden usw. für fetthaltige Produkte (6).

Weitere erwähnte Methoden, wie die Bestimmung der Viskosität von Gewürzaufschlemmungen (7), die Farbreaktion von Tetrazoliumsalzen bei Kartoffeln und Pilzen (8), die Bestimmung von d-2,3-Butandiol in Likören (9), sind unbedeutend oder werden in der Schweiz nicht benötigt oder sind wie die publizierte Bestimmung von Thyminglycol (10) für den Nachweis einer Bestrahlung nicht geeignet (11).

Im folgenden soll über die Bestimmung von flüchtigen Stoffen berichtet werden, die bei der Bestrahlung von fetthaltigen Produkten entstehen.

Seit gut 20 Jahren beschäftigt sich *Nawar* (6, 12, 13) mit der Bestrahlung von

Fetten und hat in zahlreichen Publikationen die dabei entstehenden leichtflüchtigen Stoffe beschrieben. Fette können gemäss folgendem Schema bei der Bestrahlung gespalten werden (s. Abb. 1).

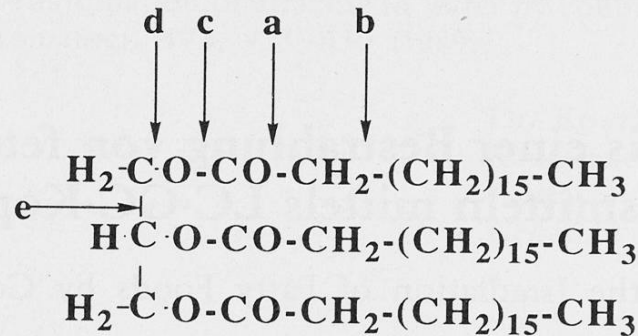


Abb. 1. Spaltprodukte bei der Bestrahlung von Fetten

- a = Alkan C(17:0)/Alken C(17:1)
- b = Alkan C(16:0)/Alken C(16:1)
- c = Aldehyd C(18:0)
- d = Fettsäure C(18:0)
- e = Alkyl-C(14:0)-cyclobutanon und Fettsäure C(18)-methylester

Die gleichen Spaltprodukte (aber in unterschiedlichen Mengen) können z. T. auch durch 24stündiges Erhitzen auf 170 °C erhalten werden (6), doch spielt dies für den Nachweis einer Bestrahlung eine untergeordnete Rolle, da üblicherweise Fleisch usw. in rohem Zustand importiert wird. Aus gesättigten Fettsäuren mit N C-Atomen entstehen bei der Bestrahlung vor allem das Alkan mit N-1 C-Atomen bzw. das Alken mit N-2 C-Atomen und der Aldehyd mit N C-Atomen, aus den einfach ungesättigten Fettsäuren die entsprechenden Alkene und Alkadiene (6). Bei der Bestrahlung von reinen Triglyceriden wurden Alkane, Alkene und Alkadiene erhalten, deren prozentuale Verteilung von der oben zitierten etwas differierte (14).

Tristearin:	50% C(17:0)	3% C(1-17:1)
	20% C(16:0)	3% C(1-16:1)
	10% C(15:0)	
	10% C(14:0)	
Triolein:	5% C(8-17:1)	45% C(1,7-16:2)
	50% C(7-16:1)	
Trilinolein:	5% C(6,9-17:2)	50% C(1,7,10-16:3)
	40% C(6,9-16:2)	

Zudem entstehen bei der Bestrahlung Alkyl-cyclobutanonderivate (15), die im erhitzten Fett nicht nachgewiesen worden waren, während umgekehrt bei der Erhitzung Alkyl-cyclohexenderivate gebildet werden, die bei der Bestrahlung nicht nachgewiesen worden sind (16). Die Summe der gebildeten Spaltprodukte ist in etwa proportional zur angewandten Dosis und zur Temperatur, bei der die Be-

strahlung durchgeführt wurde, und kann bei einer Bestrahlungsdosis von 5 kGy bis zu 50 mg/kg Fett betragen. Für die Bestimmung der flüchtigen Stoffe destillierte *Nawar* (17) das Fett im Hochvakuum und sammelte das Destillat am mit flüssigem Stickstoff gekühlten kalten Finger. Das Destillat wurde in Ether aufgenommen und gaschromatographisch bestimmt. *Drawer* (18) benützte eine konventionelle Kieselgelsäule und *Morehouse* (19) Florisilsäulen, um die Kohlenwasserstoffe vom Fett abzutrennen, und beide bestimmten diese ebenfalls mittels Gaschromatographie. Da wir bereits früher mit der Bestimmung von PCB in Fett mittels LC-GC-Kopplung (20) gute Erfahrungen gemacht hatten, war es naheliegend, die flüchtigen Alkane, Alkene und Aldehyde mit dieser Technik zu bestimmen. Auf eine Bestimmung der weiteren flüchtigen Stoffe wurde vorläufig verzichtet, da z. B. die Ester zum Teil in unbestrahlten Proben in Spuren vorhanden sind und bei der Bestrahlung nur in kleinen Mengen gebildet werden (21) und über die Menge der gebildeten Alkyl-cyclobutanonderivate wenig bekannt ist. Wir wandten diese Methode vor allem bei Poulets, aber auch bei anderen Lebensmitteln wie Haselnüsse und Fertigsuppen, an.

## Experimentelles

### *Reagenzien*

n-Hexan, frisch destilliert  
Natriumsulfat, wasserfrei, gegläht  
Eicosan  
Dodecanal  
Benzoessäureethylester  
Myristinsäuremethylester  
Methyl-tert.butylether (MTBE)

### *Geräte*

Soxhlet-Apparatur, Schleicher & Schuell  
Spritzenpumpe Phönix SFC 300, Carlo Erba  
LC Injektor, U6K, Kratos  
UV Detektor, LC 75, Perkin Elmer  
LC-Säule: Kieselgel Spherisorb S-5-W, 100 x 2 mm, Knauer, Berlin  
Eluent: n-Hexan: Methyl-tert.butylether 97:3  
Detektion: 220  $\mu\text{m}$   
Fluss: 200  $\mu\text{l}/\text{min}$   
Injektion: 15  $\mu\text{l}$   
Gaschromatograph, Modell 2150 modifiziert, Carlo Erba  
Detektor: FID  
Säule: Carbowax 20M, mit 5% Antioxydans (Irganox 1010), 35 m x 0,32 mm i.D.  
Vorsäule: unbelegte Kapillarsäule, deaktiviert mit Diphenyltetramethyldisilazan

LC-GC-Transfer bei 50 °C

Transferzeit bzw. -Volumen: 1 min bzw. 200 µl

Temperaturprogramme:

für Alkane/Alkene: 8 °C/min von 50 °C – 210 °C

für Aldehyde: 8 °C/min 80 °C – 210 °C

### *Extraktion*

3–6 g homogenisiertes Fettgewebe wurden mit 25 g Natriumsulfat innig vermischt und während 6 Stunden am Soxhlet mit Hexan erschöpfend extrahiert, wobei die Extraktionshülsen vorgängig mit Hexan gereinigt wurden. Die Extrakte wurden zur Trockene eingengt, und vom Rückstand wurden 10%ige Lösungen in Hexan hergestellt. Homogenisierte Haselnüsse und Fertigsuppen wurden direkt in die Extraktionshülsen eingewogen.

### *LC-Trennung*

Zu diesen Lösungen wurden die vier internen Standards (Eicosan, Benzoesäureethylester, Dodecanal und Myristinsäuremethylester) in einer Konzentration von 5 mg/kg Fett zugegeben. Diese Standards erlaubten, die Grösse der LC-Fractionen (Alkane/Alkene, Ester bzw. Aldehyde) festzulegen und die vollständige Überführung in den Gaschromatographen zu überprüfen (s. Abb. 2). Der Benzoesäureethylester gab einen Anhaltspunkt im LC-Chromatogramm und eluierte gleichzeitig mit der Esterfraktion. Nach den gewünschten Fraktionen wurden die Triglyceride mit einem Milliliter MTBE rückwärts aus der Säule gespült (back-flush).

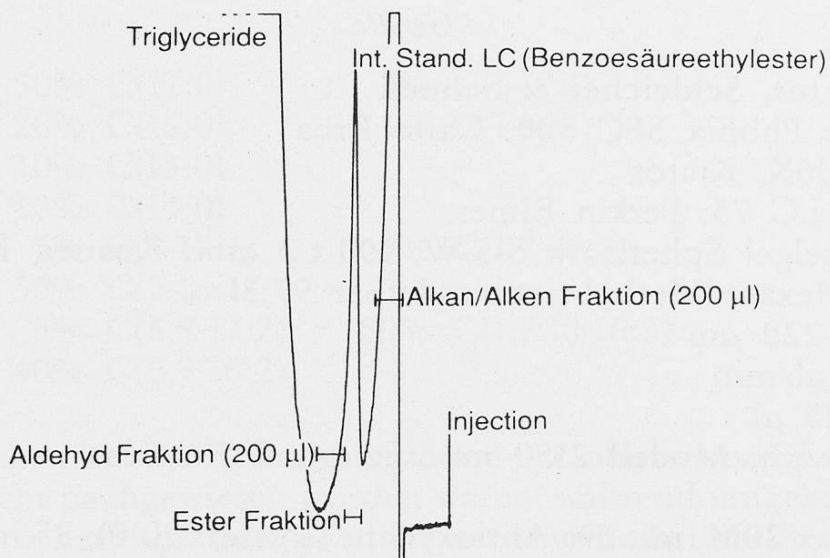


Abb. 2. LC des extrahierten Fettes (Bedingungen siehe Text)

## LC-GC-Kopplung

In dieser Arbeit sollen die Probleme der LC-GC-Kopplung nur kurz aufgezeigt und die für diese Anwendung endgültige Lösung beschrieben werden. Eine ausführliche Beschreibung der angewandten LC-GC-Technik erfolgte bereits früher (21).

Beim direkten Übertragen von LC-Fractionen auf die GC-Kapillarsäule liegt das Problem darin, dass Lösungsmittelmengen von 0,05 bis zu mehreren Millilitern abzdampfen sind. Dafür gibt es verschiedene Methoden, aus welchen zuerst die geeignetste ausgewählt werden muss. Vollständige simultane Eluentabdampfung (concurrent eluent evaporation (22) erlaubt das Übertragen von grossen Lösungsmittelmengen, sie benötigt jedoch eine Temperaturdifferenz von 60–100 °C zwischen der Transfertemperatur und den ersten scharfen Peaks. Da in dieser Applikation die ersten Alkane/Alkene um 100 °C eluierten, kam diese Methode nicht zur Anwendung.

Bei der Retention gap-Technik (23) sind diese Probleme nicht vorhanden, sie erlaubt jedoch nur einen Transfer kleinerer Eluentmengen. Hier wird eine unbelegte Vorsäule (retention gap) mit dem Eluenten geflutet und dieser noch vor der Trennsäule abgedampft. Die Transfermenge lässt sich jedoch wiederum vergrössern, indem die Ofentemperatur derart abgestimmt wird, dass während des Transfers schon ein grosser Teil des Lösungsmittels abgedampft wird (partially concurrent eluent evaporation (24). Dabei ist darauf zu achten, dass ein kleiner Teil des Eluenten im Retention gap zurückbleibt; somit werden die gelösten, zu analysierenden Stoffe aufkonzentriert und bis zum Ende des Abdampfens zurückgehalten (solvent trapping) (25).

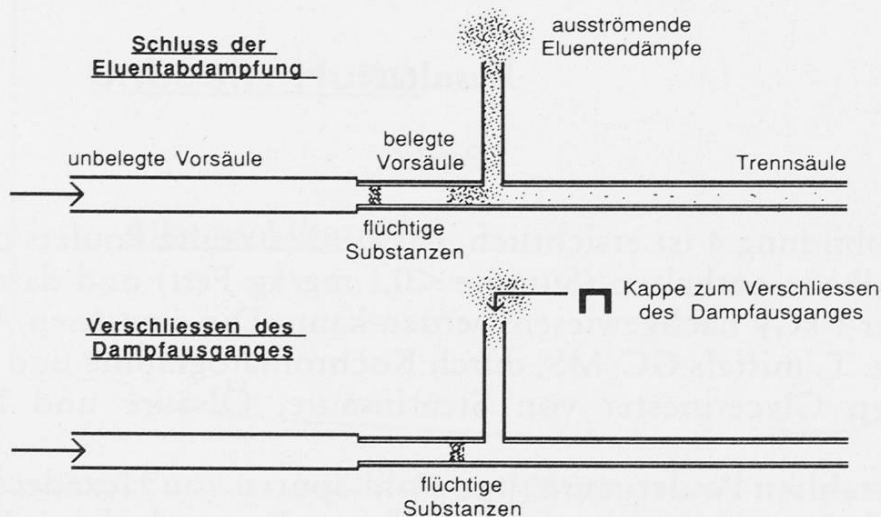


Abb. 3. Schluss der Eluentenabdampfung (oben) und Verschliessen des Dampfausganges (unten)

Letztere Technik kam modifiziert zur Anwendung (siehe Abb. 3). Mit dem Einbau eines Ausgangs (early vapor exit) (26) nach der unbelegten Vorsäule liessen sich die Lösungsmitteldämpfe ableiten, der Detektor wurde somit weniger verschmutzt, und das Transfervolumen konnte nochmals vergrössert werden. Um Verluste an Probematerial durch diesen Ausgang zu vermeiden, wurde eine 3 Meter lange belegte Vorsäule zwischen Retention gap und Trennsäule geschaltet; diese hielt in der Zeit zwischen vollständiger Abdampfung des Eluenten und dem Schliessen des Ausganges flüchtige Substanzen zurück. Wird der Ausgang zu früh geschlossen, können eventuelle Lösungsmittelreste aus der Ausgangskapillare zurückdiffundieren und das Chromatogramm beeinträchtigen. Es ist somit notwendig, die Abdampftrate zu kennen (27). Die Kopplung des LC-GC erfolgte nach dem UV-Detektor über ein Rotationsventil und eine fused silica-Kapillare (0,17 mm a. D.) direkt in den on-column-Injektor. Das Ventil wurde während einer Minute aufgrund des LC-Chromatogramms manuell auf Übertragen gestellt und damit die gewünschte Fraktion von der LC-Pumpe in die GC-Vorsäule gestossen. Der Ausgang wurde 90 Sekunden nach dem Beginn des Transfers bzw. 10 Sekunden nachdem die letzten Lösungsmittelreste aus der Ausgangskapillare strömten, mit einer press-fit-Kappe verschlossen.

### *GC-Trennung*

Alle gaschromatographischen Trennungen wurden auf einer Carbowax 20M Kapillarsäule durchgeführt, die sich besser bewährte als die ebenfalls getesteten Säulen SE-54 und OV-240. Die drei Standards Eicosan, Dodecanal und Benzoesäureethylester sind eine wertvolle Hilfe für die Identifizierung der Peaks und sind gleichzeitig eine Kontrolle für das richtige Auswählen der LC-Fractionen (siehe Abb. 2).

## **Resultate**

### *Poulets*

Aus der Abbildung 4 ist ersichtlich, dass unbestrahlte Poulets praktisch keine Alkane und Alkene enthalten (Summe  $<0,1$  mg/kg Fett) und dass eine Bestrahlung von unter 1 kGy nachgewiesen werden kann. Die einzelnen Alkane und Alkene wurden z. T. mittels GC/MS, durch Kochromatographie und durch Analyse der bestrahlten Glycerinester von Stearinsäure, Ölsäure und Linolsäure bestimmt.

Die unbestrahlten Poulets enthalten wohl Spuren von Hexadecanal und Octadecanal, aber keine ungesättigten Aldehyde, so dass auch durch Bestimmen der Aldehyde eine Bestrahlung nachgewiesen werden kann (siehe Abb. 5).

Die Bestimmung der Alkane/Alkene ist aber eindeutiger, d. h. wenn deren LC-Fraktion ein «leeres» Gaschromatogramm ergibt, kann die Probe als unbe-

strahlt angesehen werden. Können Alkane/Alkene nachgewiesen werden, ist es sicherer, auch die Aldehyde zu bestimmen.

Ein grilliertes Poulet unterschied sich praktisch nicht von unbestrahlten Poulets (siehe Abb. 6), d. h. dass beim Grillieren praktisch keine Alkane, Alkene und Aldehyde gebildet werden.

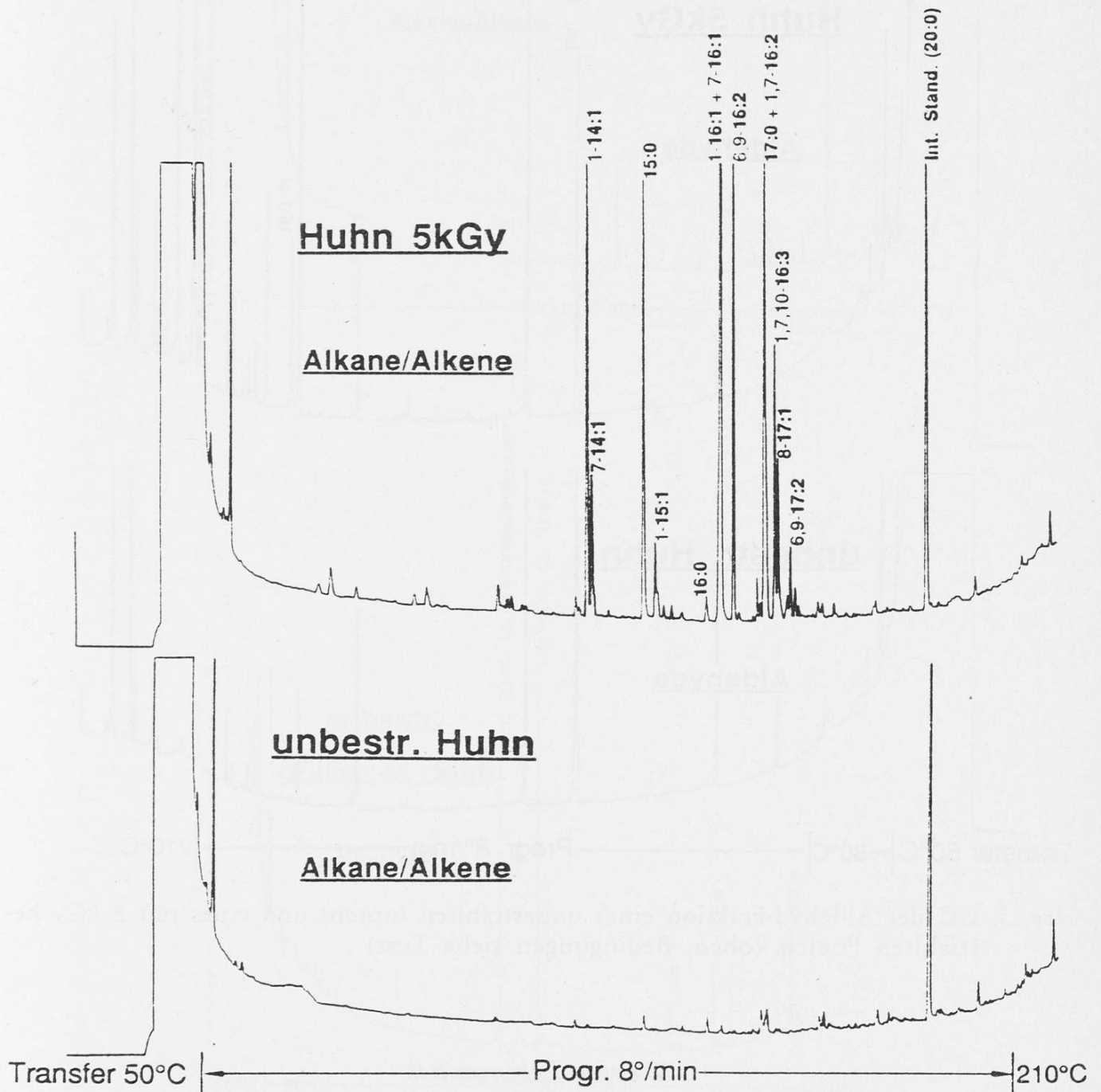


Abb. 4. GC der Alkan/Alken-Fraktion eines unbestrahlten (unten) und eines mit 5 kGy bestrahlten Poulets (oben, Bedingungen siehe Text)



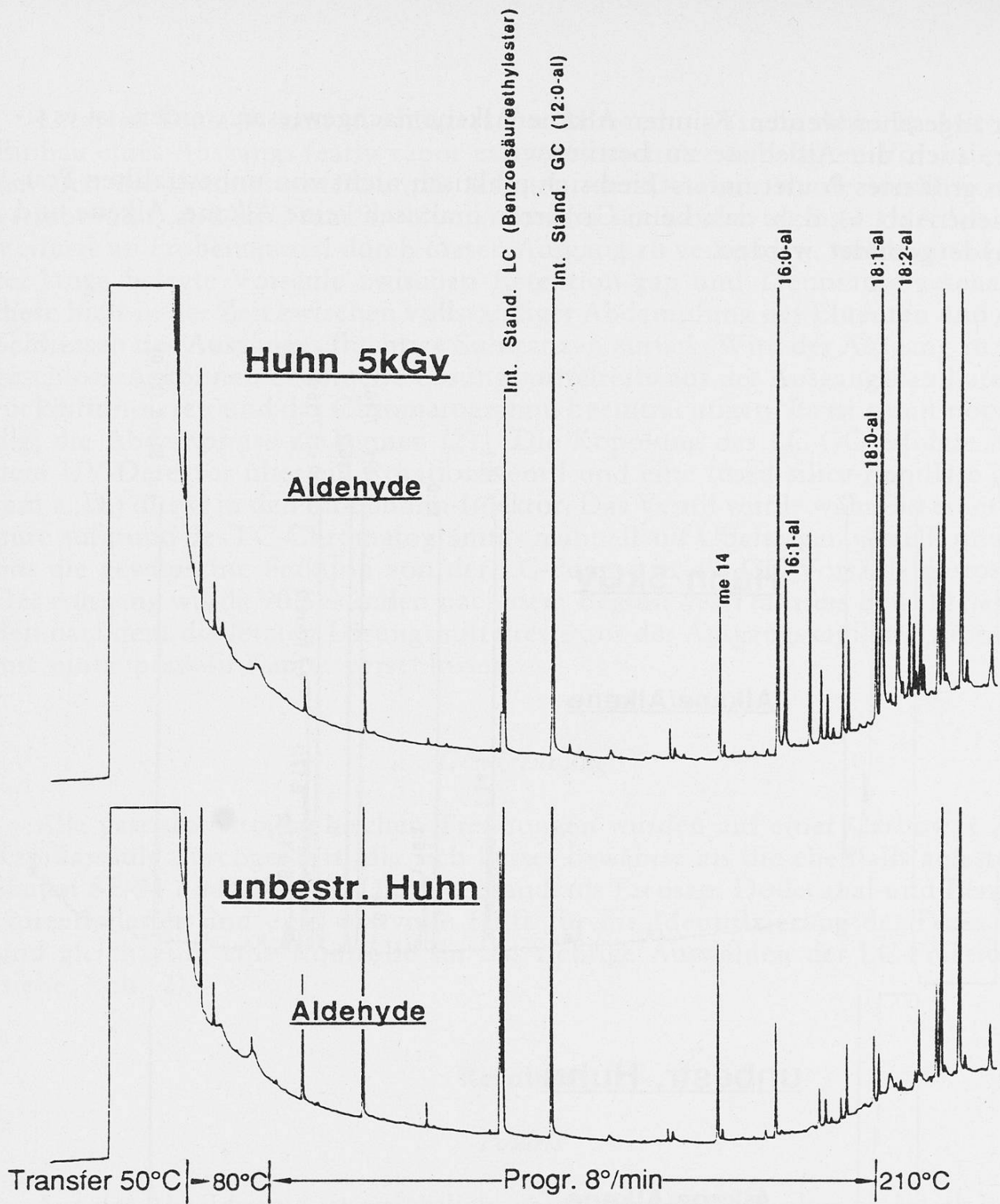


Abb. 5. GC der Aldehyd-Fraktion eines unbestrahlten (unten) und eines mit 5 kGy bestrahlten Poulets (oben, Bedingungen siehe Text)

### Weitere Lebensmittel

Auch in Haselnüssen und Fertigsuppen (Erbs, Spargel und Oxtail) war eine Bestrahlung nachweisbar, doch insbesondere bei den letzteren ist die Nachweisgrenze infolge Interferenzen höher (21).

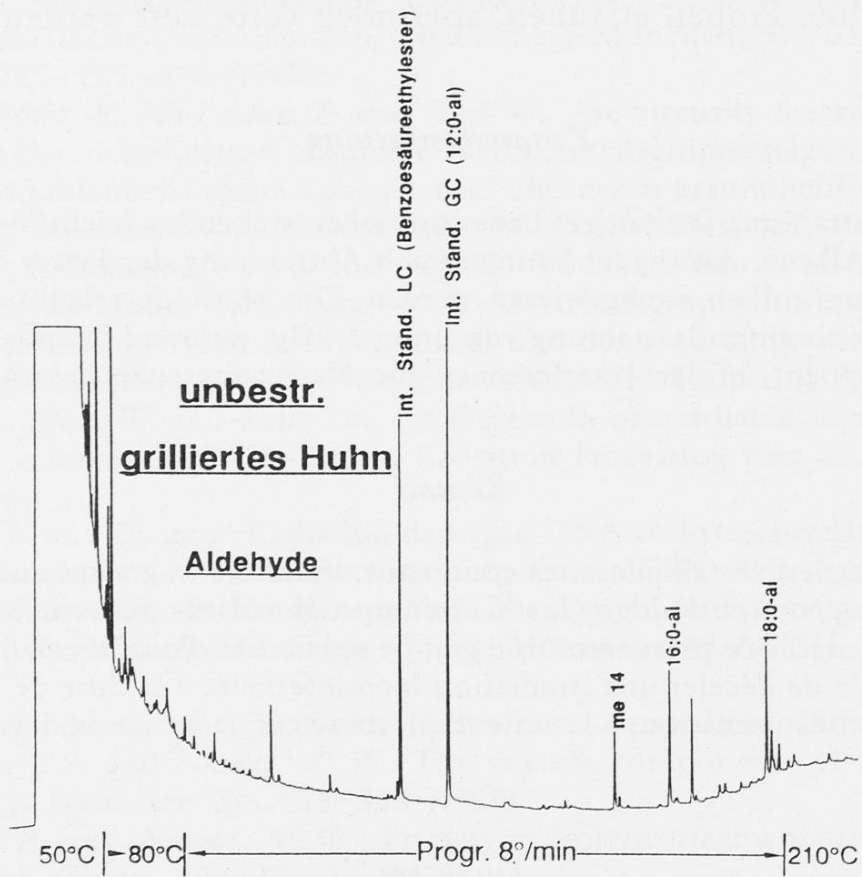
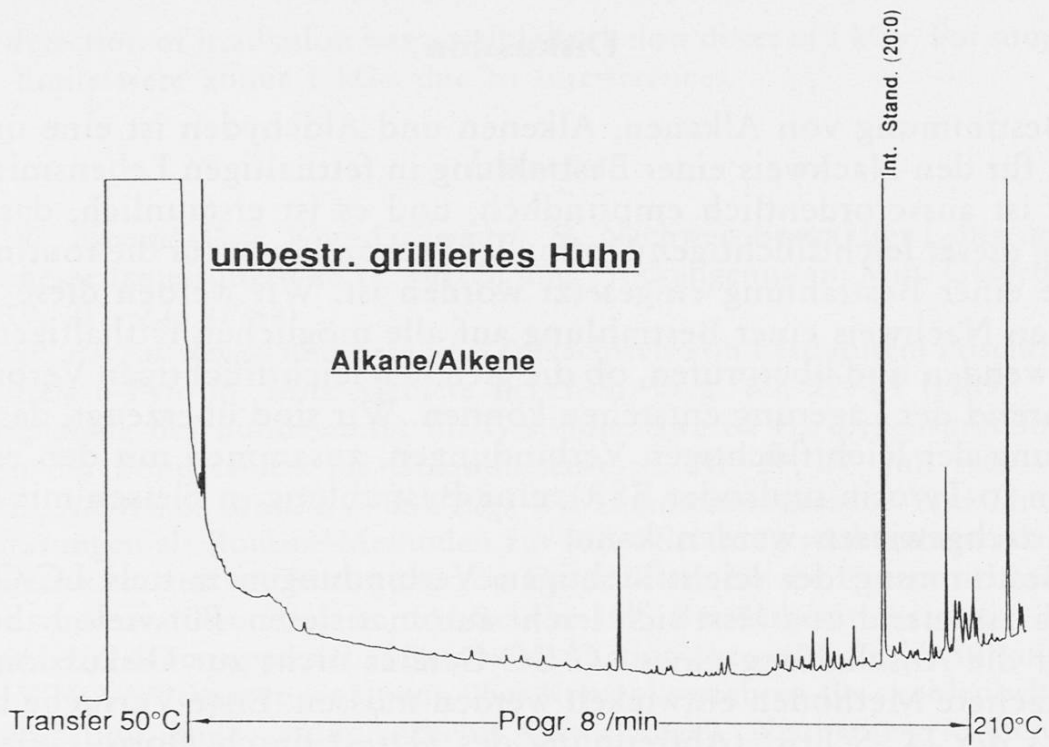


Abb. 6. GC der Alkan/Alken (oben) bzw. der Aldehyd-Fraktion (unten) eines unbestrahlten grillierten Poulets (Bedingungen siehe Text)

## Diskussion

Die Bestimmung von Alkanen, Alkenen und Aldehyden ist eine universelle Methode für den Nachweis einer Bestrahlung in fetthaltigen Lebensmitteln. Die Methode ist ausserordentlich empfindlich, und es ist erstaunlich, dass die Bestimmung dieser leichtflüchtigen Stoffe nicht schon längst für die routinemässige Kontrolle einer Bestrahlung eingesetzt worden ist. Wir werden diese Methode nur für den Nachweis einer Bestrahlung auf alle möglichen fetthaltigen Lebensmittel anwenden und überprüfen, ob die gleichen leichtflüchtigen Verbindungen auch während der Lagerung entstehen können. Wir sind überzeugt, dass mit der Bestimmung der leichtflüchtigen Verbindungen, zusammen mit den erwähnten Methoden (o-Tyrosin und/oder ESR), eine Bestrahlung in Fleisch mit hoher Sicherheit nachgewiesen werden kann.

Die Bestimmung der leichtflüchtigen Verbindungen mittels LC-GC-Kopplung ist faszinierend und lässt sich leicht automatisieren. Für viele Laboratorien steht aber die Anschaffung eines LC-GC-Gerätes nicht zur Diskussion, so dass auch einfachere Methoden entwickelt werden müssen. Erste Versuche haben gezeigt, dass der LC-Schritt (Abtrennung des Fettes) durch Florisilsäulen ersetzt werden kann und dass nach Einengen des Eluates am Rotationsverdampfer Gaschromatogramme erhalten werden, welche die Unterscheidung von unbestrahlten und bestrahlten Proben erlauben, aber noch verbessert werden können (28).

## Zusammenfassung

Die bei der Bestrahlung fetthaltiger Lebensmittel entstehenden leichtflüchtigen Verbindungen (Alkane, Alkene, Aldehyde) können nach Abtrennung des Fettes mittels LC-GC-Kopplung sehr empfindlich nachgewiesen werden. Die Methode erlaubt mindestens bei Fleisch den Nachweis einer Bestrahlung von unter 1 kGy, während in anderen Lebensmitteln, wie Fertigsuppen, infolge Interferenzen die Nachweisgrenze bei ca. 1 kGy liegt.

## Résumé

L'irradiation de denrées alimentaires contenant des matières grasses entraîne la formation d'alcane, d'alcène et d'aldéhydes. Ces composés volatils peuvent être détectés par couplage LC-GC, méthode présentant une grande sensibilité. Pour la volaille et les noisettes, il a été possible de déceler une irradiation bien inférieure à la dose de 1 kGy. Pour les potages prêts à la consommation, à la suite d'interférences, la limite de détection se situe à env. 1 kGy.

## Summary

When fat-containing food is irradiated, alkanes, alkenes and aldehydes are formed. These volatile compounds can be detected very sensitively by coupled LC-GC. For chicken

and nuts, detection of irradiation was possible far below doses of 1 kGy. For soup mixes the detection limits were about 1 kGy due to interferences.

### Literatur

1. Meier, W., Konrad-Glatt, V. und Zimmerli, B.: Nachweis bestrahlter Lebensmittel: Chemilumineszenzmessungen an Gewürzen und Trockengemüsen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **79**, 217–223 (1988).
2. Meier, W., Bürgin, Renate und Fröhlich, D.: Nachweis von bestrahltem Frischfleisch (Poulet) mittels o-Tyrosin. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **80**, 22–29 (1989).
3. Stellungnahme des Bundesamtes für Gesundheitswesen zur Lebensmittelbestrahlung. Bulletin des Bundesamtes für Gesundheitswesen, Nr. 29, 27. Juli 1989.
4. Heide, L., Albrich, S., Mentele, E. und Bögl, W.: Thermolumineszenz- und Chemilumineszenzmessungen als Routine-Methoden zur Identifizierung strahlenbehandelter Gewürze, Untersuchungen zur Festlegung von Grenzwerten für die Unterscheidung bestrahlter von unbestrahlten Proben. ISH-Bericht 109, Bundesgesundheitsamt, Berlin.
5. Swallow, A. J.: Some approaches based on radiation chemistry for identifying irradiated foods. WHO-Arbeitsgruppentagung über Kontrollverfahren für strahlenbehandelte Lebensmittel und deren gesundheitliche Auswirkungen. Neuherberg/München, 17.–21. November 1986. ISH Heft 125, 128–138 (1988).
6. Nawar, W. W.: Analysis of volatiles as a method for the identification of irradiated foods. WHO-Arbeitsgruppentagung über Kontrollverfahren für Lebensmittel und deren gesundheitliche Auswirkungen. Neuherberg/München, 17.–21. November 1986. ISH Heft 125, 287–296 (1988).
7. Heide, L., Mohr, E., Wichmann, E. and Bögl, W.: Are viscosity measurements a suitable method for the identification of spices? WHO-Arbeitsgruppentagung über Kontrollverfahren für strahlenbehandelte Lebensmittel und deren gesundheitliche Auswirkungen. Neuherberg/München, 17.–21. November 1986. ISH Heft 125, 176–189 (1988).
8. Delincée, H., Ehlermann, D. A. E. and Bögl, W.: The feasibility of an identification of radiation processed food – An overview. WHO-Arbeitsgruppentagung über Kontrollverfahren für strahlenbehandelte Lebensmittel und deren gesundheitliche Auswirkungen. Neuherberg/München, 17.–21. November 1986. ISH Heft 125, 58–127 (1988).
9. Shenchu, Q., Jilan, W. and Rong-Yao, Y.: Detection of irradiated liquors. Poster präsentiert am 7. International Meeting on Radiation Processing vom 23.–28. April 1989 in Amsterdam.
10. Pfeilsticker, K. and Lucas, J.: Radiation damaged DNA as dosis-correlated indicator for an ionizing irradiation of moisture-containing food. WHO-Arbeitsgruppentagung über Kontrollverfahren für strahlenbehandelte Lebensmittel und deren gesundheitliche Auswirkungen. Neuherberg/München, 17.–21. November 1986. ISH Heft 125, 308–312 (1988).
11. Zimmerli, B.: Bundesamt für Gesundheitswesen. Persönliche Mitteilung.
12. Champagne, J. R. and Nawar, W. W.: The volatile components of irradiated beef and pork fats. J. Food Sci. **34**, 335–339 (1969).
13. Letellier, P. R. and Nawar, W. W.: Primary radiolytic fragmentation in tricaproin. J. Agric. Food. Chem. **20**, 129–134 (1972).
14. Biedermann, M., Grob, K. und Meier, W.: Unveröffentlichte Resultate.
15. Letellier, P. R. and Nawar, W. W.: 2-Alcylcyclobutanones from radiolysis of triglycerides. Lipids **1**, 75–76 (1972).

16. *Drawert, F. und Beck, B.*: Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchungen von bestrahlten bzw. erhitzten Fetten, Ölen und Modellsubstanzen. *Z. Lebensm. Unters. -Forsch.* **155**, 1–9 (1974).
17. *Nawar, W. W. and Balboni, J. J.*: Detection of irradiation treatment in foods. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **53**, 726–729 (1970).
18. *Drawert, F. und Beck, B.*: Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchungen von bestrahlten bzw. erhitzten Fetten, Ölen und Modellsubstanzen. *Z. Lebensm. Unters. -Forsch.* **155**, 282–286 (1974).
19. *Morehouse, K. M., Youb, K. and Yang, G. C.*: Gas chromatographic and electrospin resonance investigation of gamma-irradiated frog legs. Poster, präsentiert am 7. Internationalen Meeting on Radiation Processing vom 23.–28. April 1989 in Amsterdam.
20. *Grob, K., Müller, E. and Meier, W.*: Coupled HPLC-GC for determining PCBs in fish. *HRC & CC* **10**, 416–417 (1987).
21. *Biedermann, M., Grob, K. and Meier, W.*: Partially concurrent eluent evaporation with an early vapor exit: Detection of food irradiation through coupled LC-GC analysis of the fat. *HRC* **12**, 591–598 (1989).
22. *Grob, K., Schilling, B. and Walder, Ch.*: Concurrent solvent evaporation for on-line coupled HPLC-HRGC. *HRC & CC* **9**, 95–101 (1986).
23. *Grob, K., Fröhlich, D., Schilling, B., Neukom, H. P. and Nägeli, P.*: Coupling of HPLC to capillary GC. *J. Chromatogr.* **295**, 55–61 (1984).
24. *Munari, F., Trisciani, A., Mapelli, G., Trestianu, S., Grob, K. and Colin, J. M.*: Analysis of petroleum fractions by on-line HPLC-HRGC coupling, involving increased efficiency in using retention gaps by partially concurrent solvent evaporation. *HRC & CC* **8**, 601–606 (1985).
25. *Grob, K.*: On-column injection in capillary GC. Hüthig Verlag, Heidelberg 1987.
26. *Grob, K., Schmarr, G. and Mosandl, A.*: Early solvent vapor exit in GC for coupled LC-GC involving concurrent eluent evaporation. *HRC* **12**, 375–382 (1989).
27. *Schmarr, H.-G., Mosandl, A. and Grob, K.*: Coupled LC-GC: evaporation rates for partially concurrent eluent evaporation using an early solvent vapor exit. *HRC* **12**, 721–726 (1989).
28. *Meier, W. und Hediger, H.*: Unveröffentlichte Resultate.

Dr. W. Meier  
 M. Biedermann  
 Kantonales Laboratorium  
 Postfach  
 CH-8030 Zürich