

# Komplexes Gemisch

## Automatisierte MOSH/MOAH-Bestimmung mithilfe der LC-GC-Kopplung

**Einst nur von akademischem Interesse, hat die Verbindung von flüssigchromatografischer Trennung mit anschließender Trennung in der Gasphase Routinetauglichkeit unter Beweis gestellt. Im Laboralltag stellt die Methode immer noch eine große Herausforderung dar, vor allem in Bezug auf Präzision, Wiederholbarkeit und Robustheit. Eine geschickte Methodenkopplung kann durch einen hohen Automatisierungsgrad entscheidende Vorteile bieten. Am Institut Kirchhoff Berlin ist ein solches System im Einsatz, das speziell für den Nachweis von Mineralölkontaminanten in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien entwickelt wurde.**

**q&more sprach mit dem Lebensmittelchemiker und Laborleiter Erik Becker über den Einsatz und die Effizienz dieser Technik in der Laborroutine.**

### **q&more: Wofür setzen Sie die LC-GC-Kopplung in Ihrem Labor ein?**

Im Institut Kirchhoff Berlin GmbH wird diese Kopplungstechnik zur Analytik von Mineralölkohlenwasserstoffen in Lebensmitteln und Kartonverpackungen eingesetzt. Die Untersuchung wird nach einer speziellen Methode, angelehnt an die Originalmethode von Herrn Dr. Grob

vom Kantonalen Labor Zürich, durchgeführt (online gekoppelte LC-GC-FID). Die technische Umsetzung dieser Kopplungstechnik wurde durch die Firma Axel Semrau GmbH & Co. KG ermöglicht. Die Messung der Mineralölgehalte in Lebensmitteln ist anspruchsvoll, weil es sich um ein komplexes Gemisch handelt, das als Summe aller Komponenten quantifiziert werden muss. Eine Einzelkomponentenanalyse ist aufgrund der enormen Zahl der Verbindungen nicht möglich. Zudem müssen die beiden



Foto: panthermedia.net / Angelika Benzin

Mineralölfractionen MOSH (mineral oil saturated hydrocarbons) und MOAH (mineral oil aromatischhydrocarbons) von lebensmitteleigenen Kohlenwasserstoffen unterschieden und oft auch abgetrennt werden. Das zu Grunde liegende Prinzip besteht in der Trennung dieser beiden Fraktionen und einer sich anschließenden GC-FID-Detektion.

### Wie kann man sich die LC-GC-Kopplung vorstellen?

Bei diesem Zwei-Komponenten-System dient die HPLC als automatisierte Online-Probenvorbereitung, die GC der eigentlichen Bestimmung der entsprechenden Mineralölfractionen. Herzstück und entscheidend für die applikativ erfolgreiche Kopplung dieser beiden Gerätesysteme ist eine geeignete Transfertechnik. Für den LC-GC-Transfer wird die so genannte Retention-Gap-Technik mit einer unvollständigen simultanen Lösemittelverdampfung verwendet, entscheidend für die Erfassung der leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe. Die beiden Fraktionen werden dann direkt auf den GC aufgegeben und analysiert.

### Inwiefern ist die LC als geeignete Probenvorbereitung für die GC zu verstehen?

Man kombiniert die hohe Trenneffizienz der LC mit der hohen Trennleistung und schnellen Chromatografie der GC. Verglichen mit einer manuellen, mehrstufigen Aufarbeitung werden durch die automatisierte Probenaufarbeitung Analytverluste und mögliche Verschleppungen minimiert. Auch sind die Wiederfindungen i.d.R. höher und reproduzierbarer als mit den Offline-Varianten. Die Normalphasen-HPLC hält störende Lipide und Matrixbestandteile zurück (Abtrennung von Olefinen und Wachsesteren) und trennt die MOSH- von der MOAH-Fraktion.

Nicht für alle Lebensmittel ist die Online-Probenaufreinigung ausreichend. Als analytische Hilfstechiken bei komplexen Matrices (wie z. B. Tee) werden die Vortrennung an aktiviertem Aluminiumoxid zur Abtrennung biogener Kohlenwasserstoffe (ungeradzahlige Paraffine vor allem von C<sub>23</sub> bis C<sub>35</sub>) und die Epoxidierung zur Eliminierung störender lebensmitteleigener Olefine eingesetzt.



Automatisierung der LC-GC mit CTC-Sampler

### Hat dies Auswirkungen auf die Standzeit des gesamten analytischen Systems?

Im Vergleich zu den etablierten Alternativverfahren (manuelle Methode, Offline-LC-GC) nicht, da auch hier entsprechende Probenvorbereitungsschritte integrale Bestandteile der Methode sind. Die Vorteile dieser Kopplungstechnik liegen (neben den bereits erwähnten) bei der Automatisierung und damit bei einem höheren Probendurchsatz.

### Die Methode scheint nicht einfach realisierbar, wie schaut sie in der Routine aus?

Die Probenaufarbeitung (Vorfraktionierung des Mineralöls in MOSH und MOAH) vereinfacht sich, dafür müssen eine komplexe Gerätetechnik und komplizierte Interfaces beherrscht werden. Nach einer entsprechenden „Trainingsphase“ und technischer Hilfestellung seitens des Herstellers ist diese Kopplungstechnik durchaus routinefähig. Ein gutes Beispiel ist die Arbeitsgruppe um Herrn Dr. Grob, die seit den 80er-Jahren erfolgreich mit diesem Verfahren arbeitet und eine Reihe von Anwendungsbeispielen veröffentlicht hat.

### Wie lange arbeiten Sie bereits mit dieser Technik und wie hoch ist der Probendurchsatz in Ihrem Labor?

Intensiv betreiben wir die Bestimmung von Mineralölrückständen in Lebensmitteln seit zwei Jahren, begonnen haben wir allerdings mit der manuellen Vortrennung. Der Umstieg auf die Online-Kopplung vor einem Dreivierteljahr war dadurch deutlich einfacher als ein direkter Einstieg in diese komplexe Thematik und Gerätetechnik. Die Kopplung verknüpfte die bereits etablierten Teilschritte dieses Verfahrens.

Wir haben bislang mehr als 1600 Proben auf Rückstände von Mineralöl (MOSH/MOAH) untersucht. Dabei handelte es sich bei ca. 200 Proben um Kartonverpackungen und bei ca. 1400 um Lebensmittel. In etwa 30 % der Lebensmittelproben konnten Rückstände von Mineralöl nachgewiesen werden. Die Mineralölgehalte in den verpackten Lebensmitteln reichten bis zu 60 mg/kg. Bei fast allen Positivbefunden lagen die Werte der MOSH-Fraktion über dem vom JECFA-ADI abgeleiteten Richtwert von 0,6 mg/kg und enthielten zusätzlich die Fraktion der Aromaten (MOAH-Fraktion). Die Recyclingkartons enthielten alle Mineralöl mit Aromaten.

### Ist das System damit ausgelastet oder könnten Sie noch mehr Proben messen?

Ein Lauf dauert 30 Minuten, beide Fraktionen einer Probe sind demnach in einer Stunde vermessen. Nach Abzug von Referenzstandards, Blindwerten, Qualitätssicherungsproben und möglichen Wartungsarbeiten könnten ca. 100 Proben pro Woche laufen. Bei unserem derzeitigen Probenaufkommen sind noch Kapazitäten frei. Entscheidend ist aber die spürbare Entlastung der Personalbindung im Bereich der Probenaufarbeitung.

### Wie beurteilen Sie Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit der Methode?

Wir haben dieses Verfahren exemplarisch auf fünf verschiedenen Matrices validiert (Reis, Schokolade, Tee, pflanzliches Öl und Kartonverpackung). Die laborinterne Vergleichspräzision liegt je nach Matrix und Gehalt zwischen 10 % und 20 %, die Wiederfindung von Dotierungsansätzen zwischen 85 % und 105 %. Die aus den Validierungsdaten abgeschätzte erweiterte Messunsicherheit bewegt sich im Bereich von 30 % bis 50 %. Vergleichsuntersuchungen mit anderen Laboratorien zeigten i.d.R. eine gute Übereinstimmung.

Die Methode ist empfindlich genug, um für einen Großteil der Lebensmittel den vom JECFA-ADI abgeleiteten Richtwert für MOSH in Lebensmitteln von 0,6 mg/kg zu kontrollieren. Limitierender Faktor für die Bestimmungsgrenze ist die Kapazität der Trennsäule für Lipide und die in Lebensmitteln natürlich vorkommenden Substanzen wie Wachse oder Terpene, die bei der Quantifizierung nicht miterfasst werden dürfen.

### **Rechnet sich der Einsatz des Systems für Sie?**

Wir konnten relativ zeitnah nach der Aufstellung und Qualifizierung des LC-GC-Systems mit dem Vermessen von Routineproben beginnen und somit mit der Amortisation des Gerätes starten. Es ist immer schwer vorzusehen, wie sich eine Nachfrage nach einer speziellen Analyseleistung entwickelt, wir gehen aber aufgrund der Brisanz (Anzahl der Positivbefunde und Vielzahl der betroffenen Lebensmittelgruppen inkl. des toxikologischen Potentials der Mineralölrückstände) davon aus, dass uns diese Thematik noch eine Weile beschäftigen wird. Zurzeit ist die Nachfrage nach dieser Analytik jedenfalls groß.

### **Das LC-GC-System MOSH/MOAH scheint eine komplexe Anlage zu sein. Wie hoch war der Schulungsaufwand für die Mitarbeiter?**

Da sowohl die LC als auch die GC bekannte und seit Langem etablierte chromatografische Techniken bei uns im Haus sind, war der Schulungsaufwand für die Mitarbeiter überschaubar, aufgrund der Komplexität zu Anfang aber nur mit akademischem Personal möglich. Ganz entscheidend ist eine begleitende applikative und technische Unterstützung der Servicetechniker, besonders in der Anfangszeit.

### **Wie beurteilen Sie die Betreuung durch den Hersteller?**

Die schnelle Reaktionszeit bei Geräteausfall, die applikative Kompetenz und die Möglichkeit einer Online-Fehlerdiagnose und -behebung durch die Firma Axel Semrau waren Grundvoraussetzung für die schnelle Inbetriebnahme des Systems und dessen Etablierung in der Routineanalytik.

### **Sehen Sie in der Zukunft für Ihr Labor noch andere Einsatzgebiete für die LC-GC-Kopplung?**

Da die LC-GC-Kopplung ja keine neue Technik ist, gibt es eine ganze Reihe an Anwendungsbeispielen und innova-



**Erik Becker** ist staatlich geprüfter Lebensmittelchemiker (Studium in Bonn, praktisches Jahr in Münster). Seit 2002 ist er am Institut Kirchhoff GmbH mit folgenden Schwerpunkten tätig: Prüflauf chemische Analytik (2002–2007), technische Leitung Prüflabor (2007–2009), Laborleitung/wissenschaftliche Leitung (2009–2011). Seit 2011 ist er Leiter des Prüflaboratoriums. Seine Arbeitsgebiete sind die Organisation und Leitung der analytischen Fachbereiche, die Kundenbetreuung (mit Fokus auf wissenschaftliche Fragestellungen), die Koordination und Betreuung von analytischen Entwicklungs- und Validierungsprojekten sowie die Entwicklung von neuen Qualitätssicherungsstrategien und Laborkonzepten. Er ist vielfältig in Gremien/Zulassungen engagiert wie im GA FETT (Gemeinschaftsausschuss für die Analytik von Fetten, Ölen, Fettprodukten, verwandten Stoffen und Rohstoffen), im DIN-Ausschuss „Vitamine und Carotinoide“, in der § 64 LFGB Arbeitsgruppe „Vitaminanalytik“ sowie als Gegenprobensachverständiger und er ist Mitglied der Lebensmittelchemischen Gesellschaft (LChG) der Gesellschaft Deutsche Chemiker (GDCh).

tiven Ansätzen für mögliche F&E-Projekte, die besonders bei sehr probenvorbereitungsintensiven Analysen sehr interessant sind. Wir freuen uns darauf.

■ [eb@institut-kirchhoff.de](mailto:eb@institut-kirchhoff.de)