



## **DIGITALES MO<sub>x</sub>H ERÖFFNUNGSMEEETING STAND DER ANALYTIK 2022**

### **Résumé und Zusammenfassung der Vorträge vom 24.05.2022**

### **Résumé**

Das digitale Eröffnungsmeeting für Mineralölbestandteile (MO<sub>x</sub>H) am 24.05.2022 lieferte den Auftakt im Jahr 2022 für den konstruktiven Austausch im Bereich Mineralölanalytik in Lebensmitteln und Verpackungen. Unter dem Motto „aus der Praxis für die Praxis“ stellten 11 Referenten aus Forschung, staatlichen Einrichtungen und Handelslaboren den 65 Teilnehmern die neusten Forschungsergebnisse und aktuellen Entwicklungen vor. Anhand zahlreicher Anwendungsbeispiele wurde aufgezeigt wie man den Herausforderungen in der Analytik qualifiziert begegnet. Zudem wurden erfolgreiche Konzepte im Kontext der Analyse von Mineralölbestandteilen auch in komplexen Matrices wie Speisefetten und -ölen und Säuglingsnahrung präsentiert.

Verena Koospal beschrieb die von Axel Semrau GmbH & Co. KG erhältliche vollständige Automatisierung der Probenvorbereitung von der Verseifung, Extraktion, Epoxidierung mit in-situ gebildeter Perameisensäure, Aluminiumoxid-Aufreinigung bis hin zur Injektion des Probenextraktes. Die mcpba- freie Epoxidierung nach Marco Nestola verspricht insbesondere für stark interferierende Matrices eine erheblich verbesserte Entfernung von Interferenzen und führt somit zu einer Steigerung der Nachweisempfindlichkeiten für MOAH. Ergänzt wird die zeiter sparende und reproduzierbare Probenvorbereitung durch die Datenauswertung mithilfe der Software Chrolibri und der Software Hump Inspector. Die Möglichkeiten der Absicherung von Befunden durch Charakterisierung mittels GCxGC-TOFMS und den aktuellen Stand zur Quantifizierung mittels GCxGC-FID, apparativ realisiert durch Geräte der Firma LECO, wurden präsentiert. Um dem Wunsch nach Standardisierung nachzukommen ist bei LECO ein MOH-Klassifizierungsmix mit relevanten Substanzklassen für die Charakterisierung von Mineralölbestandteilen erhältlich.

Durch Beispiele für Systemeignungstests und zahlreichen Lösungsvorschlägen zu Troubleshooting zeigte Eileen Schulz von Institut Kirchhoff Berlin GmbH den Weg zu einem sicheren Prüfergebnis auf. Anhand von Praxisbeispielen für LC-GC-FID und GCxGC-TOFMS Messungen wies sie zudem auf die Herausforderungen bei der Epoxidierung und die verbesserten Aufreinigungsergebnisse mit der neuen Epoxidierungsmethode mit insitu gebildeter Perameisensäure hin.

Die im Rahmen des FEI (Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V.) Forschungsprojektes normierte Methode DGF C-VI 22 (20) „Mineralölbestandteile, gesättigte Kohlenwasserstoffe (MOSH) und aromatische Kohlenwasserstoffe (MOAH) mit online gekoppelter LC-GC-FID-Methode für niedrige Bestimmungsgrenzen“ und der herausfordernde Weg dahin wurde durch Lydia Richter vom Chemischen und

Veterinäruntersuchungsämter Stuttgart (in Vertretung für Dr. Ludger Brühl vom Max-Rubner-Institut vertreten) präsentiert.

Der aktuelle Stand der Analysemethoden für Säuglingsnahrung auf Mineralöl sowie Lösungsvorschläge zu Problemen, die bei der Probenaufarbeitung in der Laborpraxis auftraten, wurden ebenfalls von Lydia Richter erörtert.

Thomas Funke präsentierte die Möglichkeit das Referenzmaterial Schokolade aus dem Ringversuch P2101-MRT (<https://www.proof-acis.de/competenceschemes/36/summary>) für die Charakterisierung mittels GCxGC-TOFMS von LECO erwerben zu können, um laborintern valide Ergebnisse sicherzustellen. Darüber hinaus demonstrierte er den erheblichen Einfluss der Integration, am Beispiel des Setzens der Basislinie und der Basislinienfunktion von Chrolibri, auf ein Messergebnis.

Die vielfältige Matrixgruppe Lebensmittelverpackung wurde durch Dr. Andrea Hohegger von der Technischen Universität Graz näher beleuchtet. Sie diskutierte die Vor- und Nachteile einer Totalextraktion vs. einer Migration bei der Untersuchung von Mineralölbestandteilen in Verpackung. Zudem lieferte sie zahlreiche Praxisbeispiele für Befunde in Verpackungen mittels LC-GC-FID und GCxGC-TOFMS.

Maurus Biedermann vom Kantonalen Labor in Zürich schilderte die Möglichkeiten der Charakterisierung von Mineralölbefunden mittels GCxGC-TOFMS anhand von Beispielen aus dem Bereich Verpackung und Lebensmittel. Darüber hinaus stellte er die aktuellen Entwicklungen zur Quantifizierung mittels GCxGC-FID am Kantonalen Labor Zürich vor.

Dr. Birgit Schindler von PROOF-ACS GmbH machte deutlich wie wichtig es ist sich vor allem als Anfänger der Analytik Austauschpartner zu suchen. Die fünfjährige Erfahrung als Anbieter von Ringversuchen in der Mineralölanalytik hat dies deutlich gezeigt. Dr. Birgit Schindler bietet eine umfassende Ringversuchsauswertung im Bereich Mineralölanalytik an, die auf Grund der Analyse der abgegebenen Chromatogramme weit über die reine Ergebnisauswertung hinausgeht. Die zur Entwicklungsbegleitung der derzeitigen DGF-Methode gestalteten ThinkTanks sind als grundlegend für die erfolgreiche methodische Optimierung zu nennen. Durch den Erfolg ist nachvollziehbar, dass offener Austausch und vertrauensvolle Zusammenarbeit heterogener Know-How-Träger essenziell wichtig sind.

Das durchweg positive Feedback und die Motivation der Teilnehmer konstruktiv tätig zu werden, zeigt den Bedarf an Folgeveranstaltungen und weiteren ThinkTanks. Nicht nur die herausfordernde Probenvorbereitung, Quantifizierung und Interpretation von LC-GC-FID Befunden zeigt die Notwendigkeit einer Arbeitsgruppe zum intensiven

Austausch. Auch die Charakterisierung mittels GCxGC-TOFMS und Quantifizierung mittels GCxGC-FID hat Entwicklungspotential im Hinblick auf Austausch und Standardisierung der Methodik. Webinare beispielsweise im Bereich Klassifizierung mittels GCxGC-TOFMS und Arbeitsgruppen mit aktiver Beteiligung sind zeitnah geplant.

---

## Vorträge

### *01|02 Verena Koospal\_Messplatzausstattung zur Indizierung & Quantifizierung (1) sowie Verifizierung & Charakterisierung (2)*

- Automatisierte Aufarbeitung mit Verseifung, Extraktion, Epoxidierung mit insitu gebildeter Perameisensäure, Aluminiumoxid-Aufreinigung und Injektion möglich
- Epoxidierung mit in-situ gebildeter Perameisensäure nach Marco Nestola zeigt erheblich verbesserte Aufreinigung bei stark interferierenden Proben
- Vorteile der Automatisierung: Zeitersparnis, Reproduzierbarkeit, Robustheit und Vergleichbarkeit; weiterhin jedoch geschultes Personal nötig
- Erleichterte Datenauswertung mit Chrolibri und Hump Inspector
- MOH-Klassifizierungsmix als Referenzstandard über LECO erhältlich, Webinar durch LECO zur Klassifizierung in Planung

### *03 Eileen Schulz\_Vorgehensweise für ein sicheres Prüfergebnis*

- Systemeignungstests und Praxisbeispiele zu Troubleshooting am LC-GC-FID-System
- Praxisbeispiele LC-GC-FID und GCxGC-TOFMS für komplexe, hoch interferierte Proben: Schokoladencreme, Palm Olein, Fischöl
- Verbesserte Epoxidierungsergebnisse mit insitu gebildeter Perameisensäure

#### **04 Ludger Brühl vertreten durch Lydia Richter\_Minimierung von Mineralölbestandteilen in Speiseölen – Ergebnisse aus einem FEI-Projekt**

- Entwicklung einer validen Analytik zur Bestimmung von MOxH in pflanzlichen Fetten und Ölen mit Bestimmungsgrenze 1 mg/kg
- Methode zur Aufreinigung des Epoxidierungsreagenz meta-Chlorperbenzoesäure
- Ergebnis: normierte Methode DGF C-VI 22 (20) „Mineralölbestandteile, gesättigte Kohlenwasserstoffe (MOSH) und aromatische Kohlenwasserstoffe (MOAH) mit online gekoppelter LC-GC-FID-Methode für niedrige Bestimmungsgrenzen“

#### **05 Lydia Richter\_Aktueller Stand der Analysemethoden für Säuglingsnahrung auf Mineralöl**

- Lösungsansätze für die Aufarbeitung von Säuglingsnahrung
- Diskussion der Beanstandung von Säuglingsnahrung bei MOAH-Befunden  $\geq$ LOQ 1 mg/kg pro Fraktion nach Artikel 14 VO (EG) Nr. 178/2002 nach sante. ddg2.g.5(2020)4661897, 23.06.2020
- Derzeitige Entwicklung: Integration von Gesamthump statt Aufsummieren von Fraktionsschnitten

#### **06 Thomas Funke\_Beispiele für erweiterte Spezifikationen in der MOxH-Analytik**

- Referenzmaterial Schokolade mit dotierten Substanzklassen für GCxGC über LECO erhältlich
- Weitere Referenzmaterialien folgen
- Spezifikationsbeispiel „Basislinienfunktion“ mit der Software Chrolibri

#### **07 Andrea Hochegger\_MOxH in Verpackung – Stand der Analytik und Beispiele aus der Praxis**

- Totalextraktion vs. Migration
- Praxisbeispiele bei Verpackungen: Frischfaser, ROH, Wachse
- Mineralölbestandteile nur eine von vielen Substanzen in Verpackungen: GCxGC für NIAS

#### **08 Maurus Biedermann\_GCxGC-FID/MS: Charakterisierung der MOSH und MOAH Fraktion, Quantifizierung der MOAH gruppiert nach Anzahl aromatischer Ringe**

- Einteilung in Substanzklassen und Charakterisierung als Hinweis auf Kontaminationsquelle
- Praxisbeispiele in der MOSH-Fraktion zu Rohöl, Wachsen, POH, synthetischen Kohlenwasserstoffen (PAO, ROH), Terpenen
- Praxisbeispiele in der MOAH-Fraktion zu Rohöl (schwefelhaltige PAC), Oligomere (Polystyrol, Styrol-Butadien-Kautschuk), Synthetische Kohlenwasserstoffe (ROH), Wachse (teilweise hydrierte Mineralölfractionen)
- Ringtrennung in der GCxGC: Vorschlag der Bezeichnung von 5 Ringaromaten als 2.5 ring MOAH (z.B. Fluoren, Acenaphthylen)
- GCxGC-FID: Praxisbeispiele Reis, Infant formula

#### **09 Birgit Schindler\_Schlaglicher auf 5 Jahre MOSH/MOAH Ringversuche**

- Richtige Ergebnisse erfordern Erfahrung, Beginner sollten sich Sparringpartner suchen
  - Ringversuche durch PROOF-ACS GmbH beinhalten nicht nur Auswertung der Messergebnisse sondern auch Beurteilung der Chromatogramme
  - ThinkTanks als grundlegende Organisationseinheit für erfolgreiche methodische Optimierung
-

## FAQ im Kontext der Mineralölanalytik

### Probenaufreinigung und LC-GC-FID

- F-1** Wann und warum gestaltet man eine Rekonstitution?
- A-1** Diese findet an Proben statt, die „gekapselte“ Fette beinhalten können, z.B. Infant Formula. Ohne Rekonstitution würde man die mögliche Kontamination nur abspülen und dadurch nur z.B. die Kontamination aus der Migration einer Verpackung erfassen.
- F-2** Reicht bei Speiseölen und -fetten eine Hexan-Extraktion aus?
- A-2** Im Falle von Speiseölen/-fetten wird eine Ethanol-Hexan-Extraktion durchgeführt, ansonsten funktioniert eine Verseifung wenig bis nicht.
- F-3** Warum wird eine Probe verseift?
- A-3** Bei der MOSH-MOAH-HPLC-Separation ist eine Maximalbelastung von 20 mg Fett absolut auf der Säule zulässig, daher ist es essenziell bei fettigen und fetthaltigen Proben zu verseifen. Nur so wird die Maximalbelastung nicht überschritten, wenn niedrige Bestimmungsgrenzen erreicht werden müssen (Fettanteilreduzierung).
- F-4** Warum erfolgt ein Kieselgel-Clean-Up nach der Verseifung?
- A-4** Das Kieselgel-Clean-Up ist nicht zu verwechseln mit dem MOSH-MOAH Separationsschritt via HPLC. Es dient der Entfernung von Interferenzen, welche in der Messung, der Auswertung und/oder bei der Epoxidierung stören.
- F-5** Wann und warum wird epoxidiert?
- A-5** Bei der Epoxidierung werden im wesentlichen biogene Bestandteile wie di- und tri-Terpene (Olefine) aus der MOAH-Fraktion entfernt, die zu einer Überladung des MOAH-Chromatogramms führen.
- F-6** Warum wird eine Probe via Aluminiumoxid aufgereinigt?
- A-6** Bei dem Aufreinigungsschritt werden biogene n-Alkane (pflanzlicher) Herkunft aus der MOSH-Fraktion entfernt.
- F-7** Wann und warum gestaltet man eine MOSH Abreicherung?
- A-7** Die MOSH Abreicherung ist ein erforderlicher Schritt, wenn die Probe einen besonders hohen Anteil an MOSH hat (z.B. kosmetische Rohstoffe/Produkte; Spielwaren: Wachsmalstifte, Knete; paraffinhaltige Abfuhrmittel, etc.). Wenn dieser Schritt an derartigen Proben nicht erfolgt, kann dies zu falsch positiven MOAH-Befunden führen, da es zu einer Verschleppung der MOSH in die MOAH-Fraktion kommt.
- F-8** Wann wird das vorgestellte Nestola-Verfahren, mcpba-freie Epoxidierung, verfügbar sein?
- A-8** Die Veröffentlichung erfolgt in Kürze. Avisiert ist dies zum Sommer 2022. Planungsgespräche zur Umsetzung können schon jetzt individuell und vertraulich geführt werden.
- F-9** Was ist Fract & Collect und wann gestaltet man dies?
- A-9** Fract & Collect wird dann aktiviert, wenn die Probe einen „auffälligen Befund“ hat; es wird an der LC-GC-FID Anlage eine semipräparative Offline-Fraktionierung von MOSH und MOAH durchgeführt. Die gesammelten Fraktionen können anschließend an ein weiteres Analysengerät, z.B. GCxGC-TOFMS übergeben werden, um den Befund der Probe zu verifizieren und zu charakterisieren.

**F-10** Sind, wenn GCxGC zum Einsatz kommt, die Probenvorbereitung oder Teile der Probenvorbereitung verzichtbar?

**A-10** Nein. Weder bei GCxGC-TOFMS, noch bei GCxGC-FID.

**F-11** Wann wird GCxGC-TOFMS eingesetzt?

**A-11** GCxGC-TOFMS wird bei einem positiven LC-GC-FID Befund eingesetzt.

**F-12** Warum wird GCxGC-TOFMS eingesetzt?

**A-12** GCxGC-TOFMS wird für die Verifizierung und Charakterisierung eingesetzt. Mit der Technik können folgende Aufgaben gelöst werden:

- 1) Verifizierung von positiven MOSH/MOAH-Befunden (Ausschluss von falsch-positiven Ergebnissen durch Interferenzen und Identifizierung von Markern für einen positiven Befund von MOH)
- 2) Auftrennung des LC-GC-FID Humps (u. a. Trennung von Mono- und Diaromaten von Mehr Ringsystemen der aromatischen Mineralölkohlenwasserstoffe)
- 3) Charakterisierung der Kontamination (Zuordnung der Eintragsquelle)

**F-13** Kann der MOH-Klassifizierungsmix bezogen werden?

**A-13** Der MOH-Klassifizierungsmix wird bei Bedarf zur Verfügung gestellt. Das Orga-Team ist diesbezüglich ansprechbar.

**F-14** Gibt es Fallstrickbeispiele und diesbezüglich korrelierende Vermeidungsempfehlungen?

**A-14** Ja. Das ist Bestandteil der LCGC-MOxH-Handbücher. Das Orga-Team ist diesbezüglich ansprechbar.

**F-15** Gibt es Trainings-/Personalqualifizierungs-Programme zur MOxH-Applikations-Thematik

**A-15** Ja! Das Orga-Team ist diesbezüglich ansprechbar. Es empfiehlt sich sowohl ein generelles Programm abzuarbeiten, als auch ein individuell zugeschnittenes Programm zu erarbeiten.

**F-16** Können Referenzmaterialien/validierte Referenzmaterialien zur Verfügung gestellt werden?

**A-16** Ja! Das Orga-Team ist diesbezüglich ansprechbar.