

# Bestimmung von Mineralöl-Kontaminationen (MOSH/MOAH) in Teeproben



Nestola, M.<sup>1,2</sup>, Schulz, E.<sup>3</sup>, Becker, E.<sup>3</sup>, Kirchhoff, E.<sup>3</sup>, Mantegazza, A.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universität Duisburg-Essen, Instrumentelle Analytische Chemie, 45141 Essen

<sup>2</sup>Axel Semrau GmbH & Co.KG, Stefansbecke 42, 45549 Sprockhövel

<sup>3</sup>Institut Kirchhoff Berlin GmbH, Albestraße 3-4, 12159 Berlin

<sup>4</sup>DANI Instruments S.p.A., Cologno Monzese, Italien



## Hintergrund

Mineralölrückstände in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien werden nach dem aktuellen Stand der Technik mit Hilfe einer Online HPLC-GC-FID-Technik bestimmt.

Die Mineralölkohlenwasserstoffe werden mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert und der Extrakt anschließend am HPLC-GC-FID-System vermessen.

Zur weiteren Reinigung der Probenextrakte und zur Senkung der Nachweisgrenze kann für die MOSH-Fraktion eine Abtrennung biogener n-Alkane über Aluminiumoxid erfolgen. Die MOAH-Fraktion kann von den natürlich vorkommenden Olefinen durch einen Epoxidierungsschritt befreit werden.

Die Interpretation der FID-Signalhügel ist je nach Probenmatrix nicht immer eindeutig. Tee ist aufgrund seiner Komplexität ein gutes Beispiel.

Zur Absicherung der Ergebnisse können massenspektrometrische Daten herangezogen werden. 1D-Vollspektreninformationen sind aufgrund der Signalkomplexität aber oftmals ebenfalls nicht ausreichend. In Verbindung mit einer GCxGC-Trenntechnik lässt sich der Informationsgehalt deutlich steigern.

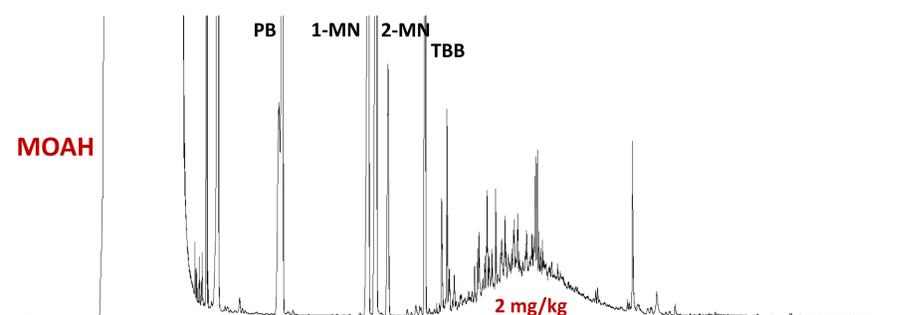
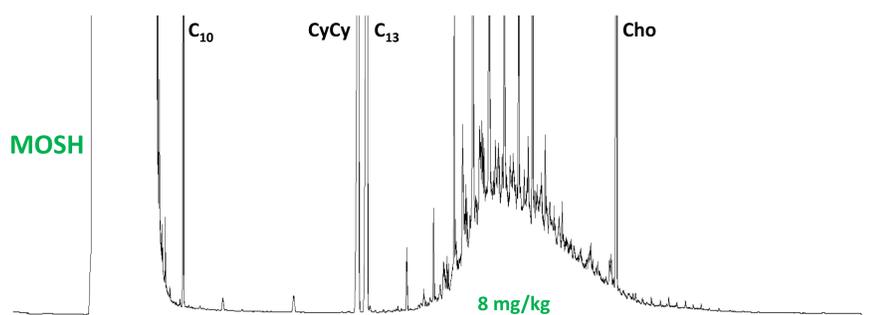


Abb. 1: LC-GC-FID-Chromatogramme einer Teeprobe (links = MOSH; rechts = MOAH), Interne Standards: MOSH: C<sub>10</sub>, CyCy: Cyclohexylcyclohexan, C<sub>13</sub>, Cho: 5- $\alpha$ -Cholestan; MOAH: PB: Pentylbenzol, 1-MN: 1-Methylnaphthalin, 2-MN: 2-Methylnaphthalin, TBB: 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol

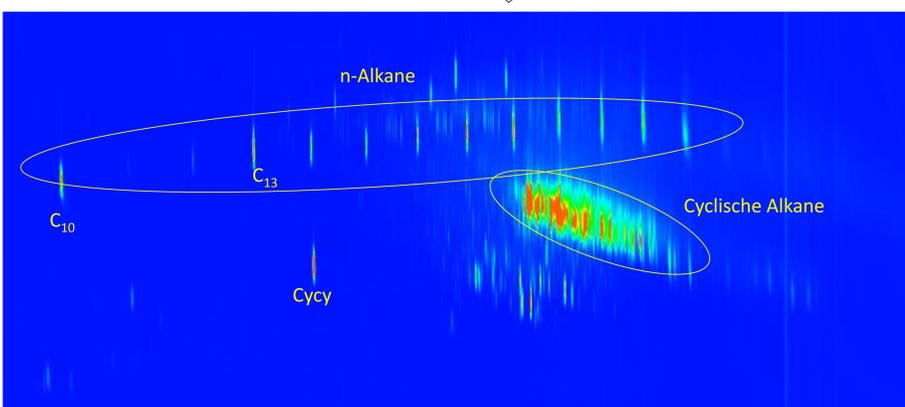
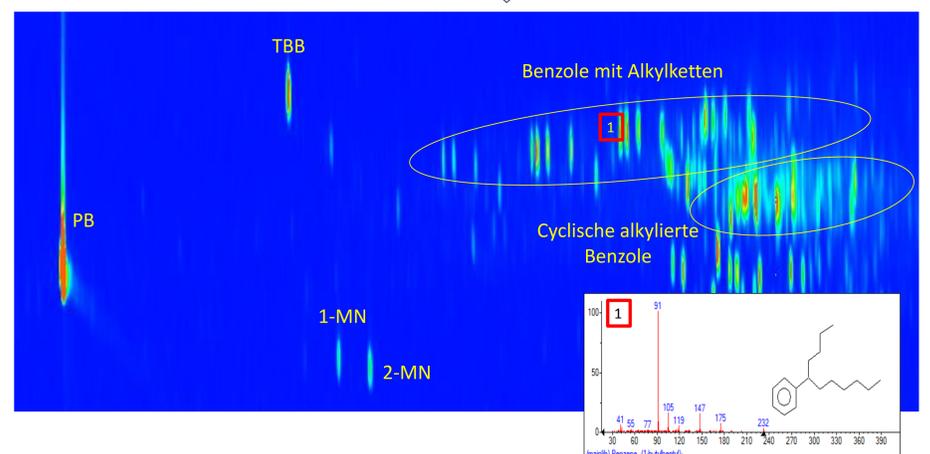


Abb. 2: GCxGC-Chromatogramme der Teeprobe (links = MOSH, m/z: 55, 57; rechts = MOAH, m/z: 91)



## Ergebnisse

Abbildung 1 zeigt die MOSH/MOAH-Chromatogramme der Online-LC-GC-FID-Messung.

Es sind deutliche Signalhügel zu erkennen, die auf eine Mineralölkontamination hindeuten.

Da es sich bei Tee um eine komplexe Matrix handelt und der FID keine weitere Substanzidentifikation ermöglicht, müssen weitergehende Absicherungen erfolgen. Einzelsubstanzidentifikationen bedürfen einer signifikant besseren chromatographischen Trennung. Dies ist mit einer 2D-GCxGC-Technik erreichbar.

In Abbildung 2 zeigt die Extraktion der Massenspuren m/z 55 und m/z 57 (paraffinische und cyclische Alkane) in der MOSH-Fraktion bzw. m/z 91 (Tropyliumkation, alkylierte Benzole) in der MOAH-Fraktion exemplarisch, dass eine erfolgreiche Trennung zwischen paraffinischen und cyclischen Alkanen sowie eine Auftrennung alkylierter Benzole möglich ist.

## Methoden im Überblick

Die vorliegende Teeprobe wurde in Anlehnung an die Literatur<sup>1</sup> nach der Extraktion über Aluminiumoxid und einen Epoxidierungsschritt vorgereinigt und anschließend in die nachfolgenden Systeme injiziert.

Online LC-GC-FID

- Automatisierte MOSH/MOAH-Trennung
- HPLC-Säule: Restek Allure (250 mm x 2.1 mm, 5  $\mu$ m, 60  $\text{\AA}$ )
- GC-Säule: Agilent DB5-MS (15 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m)

GCxGC-ToF-MS

- Manuelle MOSH/MOAH-Vortrennung
- 1. GC-Säule: SGE BPX-50 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m)
- 2. GC-Säule: Dani DN5 (1.5 m x 0.1 mm x 0.1  $\mu$ m)
- Modulator: ZOEX ZX-1
- Detektor: Dani Master TOF Plus
- Datenaufnahmerate: 100 Spektren/s

## Fazit

Die Bestimmung von Mineralölkontaminationen in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien ist mit einer LC-GC-FID-Kopplung in der Routine schnell und zuverlässig möglich.

Im Fall von komplexen Probenmatrizes ist die Verwendung weiterer chromatographischer und massenspektrometrischer Verfahren notwendig, um Aussagen über die Zusammensetzung der vorliegenden „Peakhaufen“ treffen zu können.

Besonders der Einsatz von Comprehensive GCxGC-Techniken bringt neue Einblicke in die Zusammensetzung der MOSH- & MOAH-Kontaminationen. Durch Einzelsubstanzidentifikationen sind schlussendlich auch Rückschlüsse auf mögliche Kontaminationsquellen und Abschätzungen zum toxikologischen Potential zugänglich.