

Lebensmittelsicherheit

Fokus auf die
3-MCPD- und
Glycidol-Analytik

■ PFAS-Analyse

■ Thermodesorption

■ Ethylenoxid (EO)

■ LabWorks-Plattform

Auf die Herausforderungen der Zukunft vorbereitet

Wir leben in denkwürdigen Zeiten. Veränderungen im Außen bewirken Veränderungen im Innern. Die letzten beiden Jahre haben wir genutzt, uns für die anstehenden Herausforderungen neu aufzustellen. Wir sind Schritte gegangen, die für ein familiengeführtes Unternehmen wichtig sind. Schließlich geht es um nichts weniger, als Know-how zu bewahren, Wissen zu mehren,

Erfahrungen weiterzugeben an die nächste Generation. Um Ihnen, unseren Kundinnen und Kunden, auch künftig ein verlässlicher und versierter Partner zu sein. Der Ihre Belange und Anforderungen versteht, der Ihnen in applikativen Fragen kompetent Rede und Antwort steht und Sie zielführend unterstützt, wenn der Laboralltag Ihnen Höchstleistungen abverlangt. Wir haben Geschäftsprozesse auf den Prüfstand gestellt, Strukturen verändert, wo es geboten schien, und dafür Sorge getragen, dass Sie auch künftig mit innovativen Lösungen, nicht zuletzt im Bereich der Thermodesorption und der automatisierten Probenvorbereitung in der GC/MS und LC/MS, aus dem Hause GERSTEL rechnen dürfen. Was



Die Geschäftsleitung der GERSTEL GmbH & Co. KG:
v.l.: Peter Wiersdörfer, Holger Gerstel, Ralf Bremer

wir Ihnen zu bieten haben, ist nicht allein ein einzigartiges, durch und durch überzeugendes technisches und applikatives Know-how. Als Ihr Partner von Anfang an mit einer mehr als 50-jährigen Markterfahrung versetzen wir Sie in die Lage, die Anforderungen, denen Sie sich im Labor gegenübergestellt sehen, zu meistern und Mehrwerte zu generieren.

Wie diese aussehen können, do-

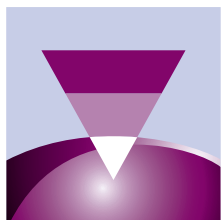
kumentiert exemplarisch diese 58. Ausgabe der GERSTEL Aktuell in Ihrer Hand. Ob auch Sie von uns profitieren? Lassen Sie uns darüber reden, vielleicht beim Besuch unseres Messestandes auf der „analytica 2022“ in München, dem größten Branchenevent auf deutschem Boden, zu dem wir Sie hiermit herzlich einladen. Die Lektüre der nachfolgenden Seiten spornt vielleicht dazu an, ein Ticket zu buchen und uns einen Besuch abzustatten. Sie finden uns auf dem Gelände der Messe München in Halle A1, Stand 319.

Wir freuen uns auf Sie.

Die Geschäftsleitung der GERSTEL GmbH & Co. KG

INHALT

AUS DEM UNTERNEHMEN / GERSTEL mit erweitertem Managementboard	3
TRINKWASSERANALYTIK / PFAS analytisch effizient und sicher im Griff	6
INNOVATION / GERSTEL-LabWorks-Plattform – Basis Ihres analytischen Erfolgs	10
LEBENSMITTELSICHERHEIT / Fokus auf die 3-MCPD- und Glycidol-Analytik	12
THERMODESORPTION / Umfassend und flexibel analysieren	18
QUALITÄTSKONTROLLE / Ethylenoxid im Fokus der Lebensmittelkontrolle	21
INTERVIEW / Das ganze Potenzial der Ethylenoxid-Analytik ausschöpfen	22
NEWS	17, 20
IMPRESSUM	2



analytica 2022
21.-24. Juni | Halle A1.319

IMPRESSUM

Herausgeber
GERSTEL GmbH & Co. KG | www.gerstel.de
Eberhard-Gerstel-Platz 1 | 45473 Mülheim an der Ruhr

Redaktion
Redaktionsbüro GDeußing | Guido Deußing (GD)
www.presetextkom.de
guido.deussing@presetextkom.de

ISSN 1618-5900 · 04/2022

Leserservice

Andrea Hamm | aktuell@gerstel.de

Wissenschaftlicher Beirat

Dr. Eike Kleine-Benne | eike_kleine-benne@gerstel.de
Dr. Oliver Lerch | oliver_lerch@gerstel.de
Dr. Malte Reimold | malte_reimold@gerstel.de

Grafische Umsetzung

Stefan Paura · Visuelle Kommunikation
www.paura.de

GERSTEL mit erweitertem Managementboard

Seit 55 Jahren entwickelt und produziert GERSTEL eine Technologie, die in Laboratorien weltweit Beachtung und Anwendung findet. Sie wird höchsten Anforderungen gerecht und bietet Industrie, Forschung und öffentlicher Hand Mehrwerte. Unser Handeln, geprägt von gegenseitigem Respekt, zielt auf den Aufbau und die Pflege langfristiger Beziehungen sowohl zu unseren Kundinnen und Kunden, den Anwenderinnen und Anwendern unserer Technologie als auch zu unseren Partnerfirmen. Sie alle wollen wir begeistern: für unser familiengeführtes, mittelständisches Unternehmen, unser Know-how, unsere Produkte und Dienstleistungen. Mit Blick auf die anstehenden Herausforderungen haben wir das Managementboard des Unternehmens, dessen Mitglieder wir nachfolgend vorstellen, erweitert. Ziel ist es, die Zusammenarbeit aller Unternehmensbereiche strukturiert zu verbessern und die Produktivität, Effizienz, Produktqualität und Liefertreue weiter zu steigern.

Holger Gerstel



Vor gut 35 Jahren ins Unternehmen des Vaters und Firmengründers Eberhard Gerstel (1927-2004) eingetreten, hat Holger Gerstel in verantwortlicher Position als geschäftsführender Gesellschafter die GERSTEL GmbH & Co. KG seit 1998 zu einem weltweit führenden Technologieanbieter insbesondere für die Thermodesorptions-GC und die automatisierte GC/LC-Probenvorbereitung und -Probenaufgabe gemacht. In diese Zeit fällt die Expansion des Unternehmens auf nationaler und internationaler Ebene sowie die Gründung eigener Gesellschaften in den USA, Japan, China, Singapur und der Schweiz.

In mehr als 70 Ländern ist GERSTEL präsent. Als nunmehr alleiniger Inhaber arbeitet Holger Gerstel an der Ausgestaltung und Zukunft der gesamten GERSTEL-Gruppe. Leiten lässt er sich dabei von einem Zitat des Dichters Johann Wolfgang von Goethe: „Es ist nicht genug zu wissen – man muss es auch anwenden. Es ist nicht genug zu wollen – man muss es auch tun“.

„Es ist nicht genug zu wissen – man muss es auch anwenden. Es ist nicht genug zu wollen – man muss es auch tun.“

Holger Gerstel
Geschäftsführender Gesellschafter

Ralf Bremer



Einst rechte Hand von Eberhard Gerstel, übernahm Ralf Bremer 1998 nach dem Ausscheiden des Firmengründers als Geschäftsführer Verantwortung für die Weiterentwicklung und den Ausbau des GERSTEL-Produktportfolios. Seitdem treibt ihn die Idee an, Analysenlösungen zu entwickeln, die den Arbeitsalltag von Anwenderinnen und Anwendern im Labor erleichtern und einen Beitrag leisten zu mehr Nachhaltigkeit und Umweltschutz. Ralf Bremers Wirken über die Zeit und Landesgrenzen hinweg, seine vertrauensvolle, bilaterale Zusammenarbeit mit Kundinnen und Kunden wie auch mit Geschäftspartnerinnen und Geschäftspartnern haben sein Gespür geschärft für technische und applikative analytische Lösungen, Innovationen und Märkte. Ralf Bremers Kompetenz und Erfahrung sind Teil des Geschäftserfolgs von GERSTEL. Sein Know-how über sein aktives Wirken hinaus im Unternehmen zu halten, zu mehr und weiterzuentwickeln, ist ihm ein besonderes Anliegen.

„Den Arbeitsalltag im Labor erleichtern für mehr Nachhaltigkeit und Umweltschutz.“

Ralf Bremer
Geschäftsführer



„Alle sagen, das geht nicht, dann kam einer, der wusste das nicht und hat einfach gemacht.“

Peter Wiersdörfer
Chief Financial Officer

Peter Wiersdörfer



„Alle sagen, das geht nicht, dann kam einer, der wusste das nicht und hat einfach gemacht.“ 35 Jahre war Peter Wiersdörfer in unterschiedlichen Banken tätig, zuletzt als Direktor und Bereichsleiter einer namhaften angesehenen Mittelstandsbank. Der Reiz war groß, die gewonnenen Erfahrungen aktiv in leitender Stellung in die Weiterentwicklung eines mittelständischen Unternehmens einzubringen. Seit mehr als zwei Jahren zählt Peter Wiersdörfer nun zum engsten Führungskreis von GERSTEL. Getreu dem Motto „nur wer wagt, gewinnt“, begreift und vermittelt er Veränderung als

Chance. Sein Aufgabenbereich umfasst die Geschäftsfinanzen, aber auch den Aufbau und die Entwicklung interner Strukturen und Prozesse, die dem Unternehmen wie auch den Kundinnen und Kunden sowie den Geschäftspartnerinnen und Geschäftspartnern von GERSTEL Mehrwerte generieren. Eines seiner übergeordneten Ziele ist es, die führende Marktstellung des Unternehmens weiter auszubauen und dessen Übergang in die dritte Familiengeneration zu meistern.

„Meine Aufgabe ist es, die Sterne erstrahlen zu lassen und uns alle zum Leuchten zu bringen.“

Dr. Sascha Giegold
Bereichsleiter
Vertrieb und Marketing

Dr. Sascha Giegold



Als ehemaliger Applikations- und Vertriebsspezialist, Produktmanager und Niederlassungsleiter eines weltweit namhaften Unternehmens der Analytik-Branche weiß der promovierte Chemiker Dr. Sascha Giegold, worauf es im Labor ankommt – und er verfügt über eine nachweisliche Erfolgsgeschichte. Als Bereichsleiter Vertrieb und Marketing ist es sein erklärtes Ziel, die Organisation mit den neuesten Kommunikations- und Prozesswerkzeugen zu optimieren und zu fokussieren, um erstklassige Effizienz und Reaktionsfähigkeit zu gewährleisten. Durch Motivation und Neugier

zu führen, ist sein Mantra, sein Ziel eine Leistung, die vom gesamten Team getragen wird, um die gesteckten Ziele zu erreichen.

„Ideen aufgreifen und in technische Lösungen umsetzen – mit kreativer Freude, sicher und effektiv mit Zug zum Tor.“

Dr. Eike Kleine-Benne
Bereichsleiter
Innovation und Technik

Dr. Eike Kleine-Benne



Dr. Eike Kleine-Benne, seit Beginn seiner Karriere im Jahr 2000 für GERSTEL im Bereich Forschung und Entwicklung tätig, rückte zunächst die Zusammenarbeit mit externen Partnern in den Fokus seiner Aufmerksamkeit. Später richtete sich sein Augenmerk zunehmend auch auf das technische Produktmanagement. In der Doppelspitze mit Dirk Bremer hat Dr. Eike Kleine-Benne in leitender Funktion die Aufgabe übernommen, die Produkte und Dienstleistungen des Unternehmens weiterzuentwickeln, bestehende Potenziale zu fördern und neue zu erschließen. Die Chemie ist

seine Domäne. Das Expertenwissen im Unternehmen auszubauen sowie gemeinsam mit den Kundinnen und Kunden von GERSTEL Ideen aufzugreifen und in technische Lösungen umzusetzen – mit kreativer Freude, sicher und effektiv mit Zug zum Tor – hat sich der promovierte Chemiker zum Ziel gesetzt.

Walter Merten



Als ein führender Technologielieferant bietet GERSTEL seinen Kundinnen und Kunden einen umfangreichen, ganzheitlichen Service und Support. Worauf es hierbei ankommt, weiß Walter Merten aufgrund seiner 27 Jahre bei GERSTEL und seiner vielen Aufgaben und Funktionen, die er im Auftrag des Unternehmens übernommen und ausgeführt hat. Der Chemieingenieur kennt die GERSTEL-Technologie und weiß um deren Einsatz in der Praxis. Die Ausgestaltung und Durchführung von Schulungen für Anwenderinnen und Anwender am Gerät sowie die Bewältigung technischer und applikativer Herausforderungen – Walter Merten kennt sich aus. Begeisterung und Balance – Attribute, die ihm

Leitmotive sind im Miteinander mit Kundinnen und Kunden wie auch in der Führung seines Teams ausgewiesener Expertinnen und Experten. Dabei schöpft er aus einem reichhaltigen Erfahrungsschatz, den er bei seiner Arbeit im nationalen und internationalen sowie interkulturellen Laborumfeld gesammelt hat.

„Wesentlich für den Erfolg sind zwei Zutaten: Begeisterung und Balance.“

Walter Merten
Bereichsleiter
Service und Support

Dirk Bremer



Dirk Bremer hat im Zuge seiner 30-jährigen Karriere bei GERSTEL alle technischen Bereiche des Unternehmens durchlaufen. Seit 20 Jahren kümmert er sich zudem um Sonderanfertigungen und Spezialitäten, die allesamt in großer Zahl erfolgreich in der Laborpraxis unterschiedlicher Applikationsbereiche zum Einsatz kommen. Kaum ein Gerät oder System im Produktportfolio von GERSTEL, an dessen Entwicklung Dirk Bremer nicht beteiligt war. Das umfangreiche Fachwissen um die GERSTEL-Technologie, nicht zuletzt über die technischen Lösungen im Bereich der Thermodesorptions-GC und

der automatisierten Probenvorbereitung und Probenaufgabe, machen Dirk Bremer zu einem exzellenten Konterpart von Dr. Eike Kleine-Benne, mit dem er gemeinsam den Unternehmensbereich Innovation und Technik als Bereichsleiter verantwortet.

„Wer etwas will, findet Wege, und wer etwas nicht will, findet Gründe!“

Dirk Bremer
Bereichsleiter
Innovation und Technik

Marcel München



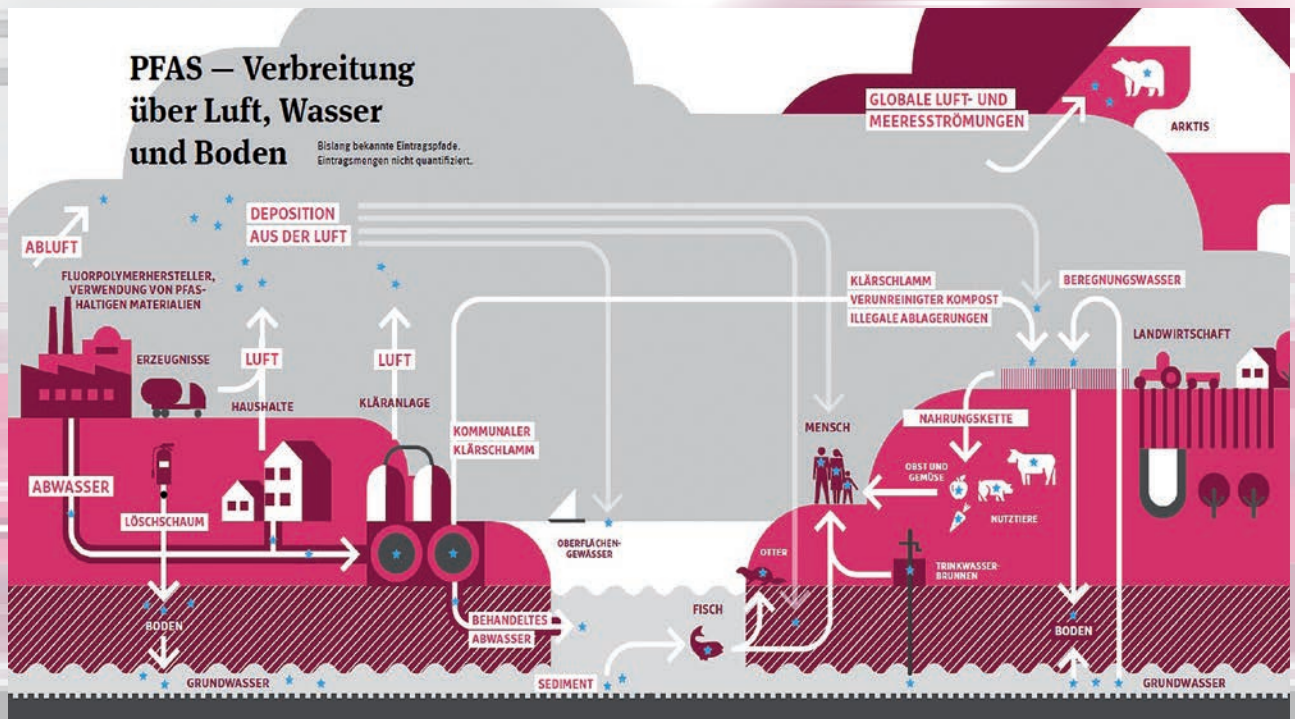
Produktivität, Effizienz, Produktqualität, Liefertreue – Begriffe, die sich leicht aufs Papier bringen lassen, in der praktischen Umsetzung im Unternehmen allerdings eine versierte Hand, viel Erfahrung, Überblick und Durchsetzungsvermögen erfordern. Bereits vor zwei Jahren hat Marcel München als Leiter der Produktion und Qualitätssicherung die Zügel in die Hand genommen und gemeinsam mit seinem Team abteilungsübergreifend die Abläufe im Unternehmen harmonisiert und effizienter gestaltet. Das Ergebnis überzeugte.

Heute zeichnet Marcel München auch für die Geschäftsbereiche Ein-

kauf, Logistik, Auftragsplanung und Qualitätsmanagement verantwortlich. Diese Fokussierung dient dem Zweck, die innerbetrieblichen Prozesse effizienter und nachhaltiger zu gestalten. Hierbei kommt Marcel München eine umfangreiche Erfahrung zugute, die er als Produktionsleiter und Projektmanager in vorherigen Tätigkeiten sammeln konnte. Das Resultat seines Einsatzes generiert Nutzen und Mehrwerte, und zwar sowohl für das Unternehmen als auch für dessen Kundinnen und Kunden.

„Produktivität, Effizienz, Produktqualität und Liefertreue erfordern Erfahrung, Überblick und Durchsetzungsvermögen.“

Marcel München
Bereichsleiter Geschäftsbetrieb



PFAS analytisch effizient und sicher im Griff

Laut EU-Trinkwasserrichtlinie 2020/2184 liegt der Summengrenzwert für 20 besonders besorgniserregende Per- und Polyfluoralkylverbindungen (PFAS) bei 0,1 µg/L. Aus mancherlei Hinsicht könnte sich deren Analyse als Herausforderung erweisen. Allerdings lassen sich die gelisteten perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren auch vollständig automatisiert und damit höchst effizient, sicher und zuverlässig mittels Online-SPE und anschließender LC-MS/MS-Analyse bestimmen.

Von Dr. Thomas Brandsch

Es braucht mitunter eine Weile, um zu erkennen, dass bestimmte, auf den ersten Blick bahnbrechende synthetische Errungenschaften nicht nur nützlich, sondern auch gefährlich sein können. In die Kategorie chemisch problematischer Kunstprodukte fallen etwa die Persistenten Organischen Schadstoffe (POPs), die sich, einmal in die Freiheit entlassen, kaum mehr einfangen und bändigen lassen. Mutter Natur hat den Mitgliedern des sogenannten Dreckigen Dutzend nicht wirklich etwas entgegenzusetzen, und zwar weil sich die POP-Substanzen aufgrund des kreierten werkstofflich erwünschten Eigenschaftsprofils einer fotolytischen, hydrolytischen, oxidativen, reduktiven oder anderen bekannten Art von Transformation beziehungsweise Degradation weitestgehend entziehen. Was uns zu den Per- und Polyfluoralkylverbindungen (PFAS) führt.

PFAS gehören zu einer Familie hochfluorierter anthropogener organischer Chemikalien mit besonderen physikalisch-chemischen Eigenschaften. Weil man mit ihnen Öl und Wasser abweisen oder Produkte hitzebeständig machen kann, kommen sie in zahlreichen Haushalts- und Industrieanwendungen zum Einsatz. Sie sind Bestandteil kommerzieller Erzeugnisse wie Kochgeschirr, Lebensmittelverpackungen, Teppiche, Reinigungsprodukte oder Feuerlöschschäume. PFAS weisen allerdings nicht alleine eine hohe thermische und chemische Stabilität auf.

Blick in den molekularen Kosmos

Die PFAS-Kohlenstoffkette ist hydrophob, die oft vorhandene Kopfgruppe hingegen hydrophil. Dieser amphiphile Charakter lässt den Rückschluss zu auf die Verwendung mancher PFAS als Tensid. Im Gegensatz

zu klassischen Tensiden besitzt die Kohlenstoffkette der PFAS allerdings zusätzlich einen lipophoben Charakter: Sie weist somit nicht nur Wasser ab, sondern ebenso Öl, Fett und Schmutz. Gleichzeitig sind PFAS ausreichend wasserlöslich, was dazu führt, dass sich Mitglieder dieser Verbindungsklasse sowohl in der Nahrungskette als auch in Grund-, Fließ- und Oberflächengewässern und damit in unseren wichtigsten Trinkwasserreservoirs anreichern können.

Nachweislich gefährlich

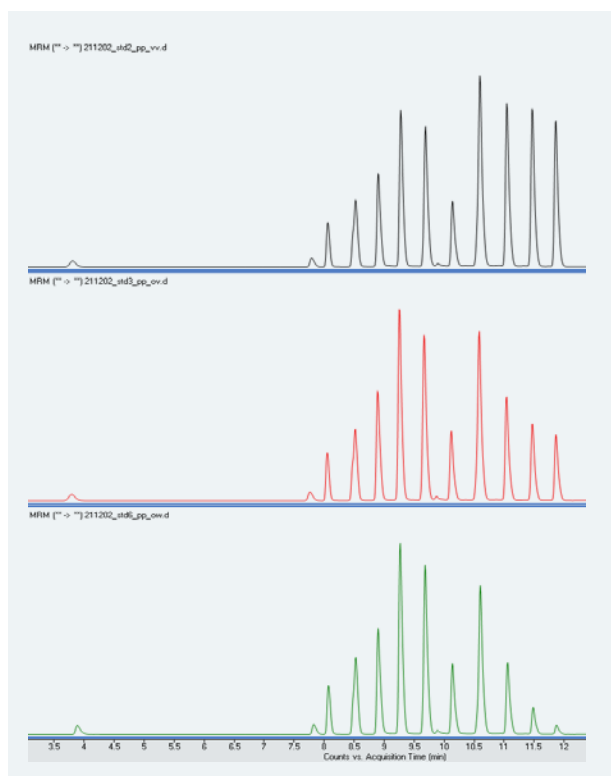
Man geht von geschätzt rund 4700 chemischen Stoffen aus, die zur Gruppe der PFAS zählen. Auf 20 davon hat die EU-Trinkwasserrichtlinie 2020/2184, und zwar aufgrund ihrer Gefährlichkeit, ein besonderes Augenmerk gerichtet [1]. Die persistenten Chemikalien stehen unter dringendem Tatverdacht, Leberschäden, Schilddrüsenerkrankungen, Fettleibigkeit, Fruchtbarkeitsstörungen und Krebs auszulösen [2]. Aus diesem Sachverhalt resultieren Konsequenzen:

- Um das Risiko einer Beeinträchtigung durch potenziell belastetes Trinkwasser zu minimieren, definiert die EU-Trinkwasserrichtlinie 2020/2184 für die Summe aller PFAS einen Grenzwert von 0,5 µg/L.
- Für die Summe der in der Richtlinie gelisteten 20 PFAS beträgt die Höchstgrenze 0,1 µg/L.
- Für die Nachweisgrenze (LOD) bedeutet das: 30 ng/L für die Summe der 20 PFAS und 1,5 ng/L für die jeweils einzelne Verbindung.

Um die Belastung der Umwelt im Blick und Nachteile für Mensch, Tier und Umwelt so gering wie möglich zu halten, ist nicht allein Trinkwasser auf eine mögliche Kontamination mit relevanten PFAS zu untersuchen, sondern ebenso Grund-, Oberflächen- und Abwasser. Bei dieser Art von Probe ist in aller Regel, anders als bei Trinkwasser, mit einem hohen Matrix- respektive Schwebstoffanteil zu rechnen, was sich unweigerlich auf die Analyse auswirkt. Störende Stoffe abzutrennen, wird daher zu einer zentralen Aufgabe der Probenvorbereitung.

Festphasenextraktion im Fokus

Als Trenntechnik der Wahl nennt das Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DIN 38407-42) [2] die Festphasenextraktion (SPE). Ihrer anionischen Eigenschaften wegen erfolgt die Extraktion der Analyten über schwache Anionentauscherharze. Die Matrix wird von der SPE-Kartusche gespült und die Analyten unter Verwendung einer Ammoniaklösung in Methanol eluiert. Wie effizient die SPE und damit die Analyse verläuft, hängt nicht zuletzt davon ab, welche Art von Festphasenextraktionstechnik zur Anwendung kommt. Im Gegensatz zur herkömmlichen SPE, wie sie in der DIN 38407-42 beschrieben ist, nutzt die Online-SPE (GERSTEL-SPE^{XOS}) kleinere Kartuschen, aus denen sich das Eluat ohne Zwischen-



Wie wichtig das Nachspülen des Systems für die Wiederfindungsraten ist, sieht man am Vergleich der Chromatogramme von PFAS-Standardlösungen, erhalten durch Direktinjektion von 1 mL in das Online-SPE-LC-MS/MS-System. Im Bild mit kombiniertem Nachspülen von Vial, Spritze und Probenschleife (oben), ohne Nachspülen des Vials, aber mit Nachspülen von Spritze und Probenschleife (Mitte) sowie komplett ohne Nachspülen (unten).

Chemie der PFAS

Per- und Polyfluoralkylverbindungen sind rein synthetisch, von Menschenhand im Labor geschaffene Verbindungen. Sie entstammen chemischen Reaktionen, bei denen Wasserstoffatome unter anderem von Carbon- und Sulfonsäuren mit einer Kettenlänge von C₄ bis C₁₈ durch Fluoratom substituiert werden. Die für die Umwelt- und Lebensmittelanalytik relevanten PFAS lassen sich in zwei Stoffgruppen unterteilen: in perfluorierte Alkylsulfonate (PFAS) mit Perfluorooctansulfonat (PFOS) als bekanntestem Vertreter und perfluorierte Carbonsäuren (PFCA), deren namhaftester Repräsentant die Perfluorooctansäure (PFOA) ist. Unter den geschätzt 4700 anderen PFAS befinden sich ebenso basische, neutrale und nur poly- anstatt perfluorierte Substanzen.

schritt unmittelbar auf die HPLC-Säule übertragen lässt. Die Analyten werden nicht aliquotiert, sondern quantitativ zur Analyse gegeben, was zu besseren Nachweisgrenzen und einer Quantifizierung mit reduziertem Bedarf an Probenvolumen führt.

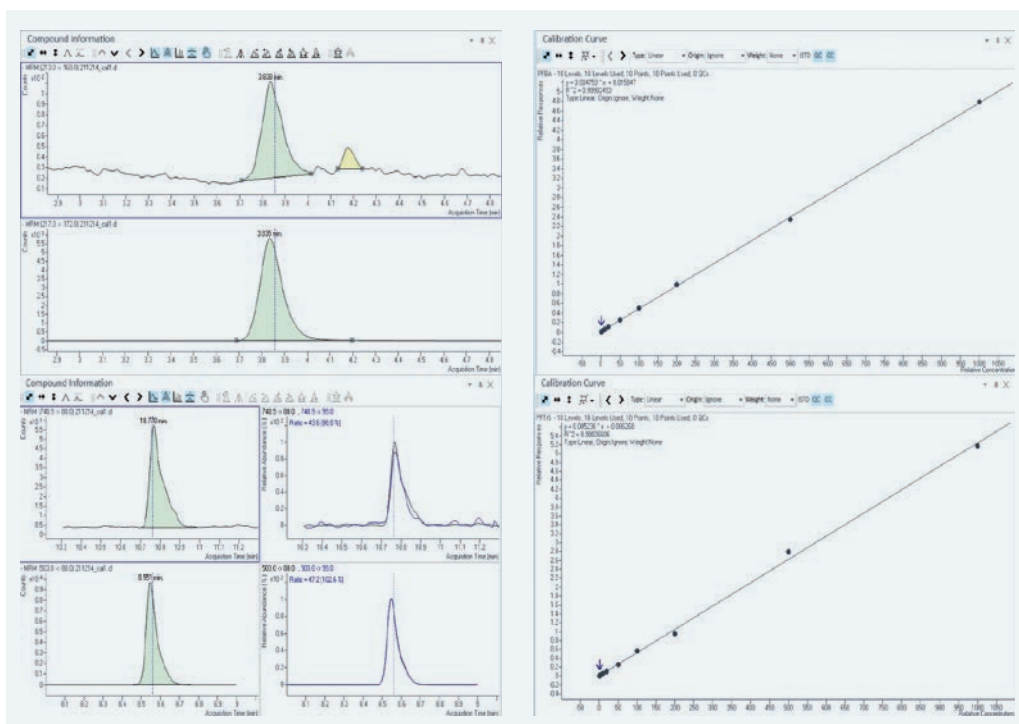
Online-SPE als Mittel der Wahl

Der Einsatz des GERSTEL-SPE^{XOS} in Kombination mit dem GERSTEL-MultiPurpose Sampler (MPS) trägt dafür Sorge, dass die PFAS-Analyse effizient und komfortabel verläuft. GERSTEL-SPE^{XOS} führt alle relevanten Arbeitsschritte der klassischen SPE-Probenvorbereitung automatisiert durch, gemeint sind das Konditionieren, Beladen, Spülen und Eluieren sowie den Tausch der Kartuschen. Der GERSTEL-MPS wiederum spült an den Oberflächen adsorbierte Rückstände der Probe aus den Probenwegen und dem Vial auf die Kartusche. Dadurch lassen sich, und zwar ohne große Mühen des Laborpersonals, störende Memoryeffekte auf ein absolutes Minimum reduzieren. Nach der Elution der Analyten entfernt SPE^{XOS} die Kartusche aus dem Flussweg der mobilen Phase und bereitet das System für die nächste Analyse vor, und zwar simultan zur HPLC-MS/MS-Analyse der vorangegangenen Probe. Die zeitliche Verschachtelung von Probenvorbereitung und Analysenlauf (PrepAhead-Funktion) führt zu einer maximalen Effizienz und einem hohen Probendurchsatz.

Details der SPE^{XOS}-Methode

Nach einer umfassenden experimentellen Phase führte die Methodenentwicklung zu einer, im Falle des Nachweises der in der EU-Wasserrahmenrichtlinie 2020/2184 gelisteten PFAS, überzeugenden Analysenlösung:

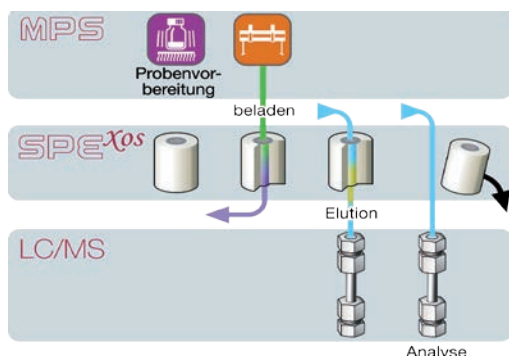
- Verwendet wurde ein HPLC-MS/MS-System von Agilent Technologies (1260 Infinity II LC und ULTIMO LC/TQ MS), das angebunden war an einen GERSTEL-MPS mit SPE^{XOS}, der alle Schritte der Probenvorbereitung (zeitlich verschachtelt zur HPLC-MS/MS-Analyse), einschließlich des Wechsels der SPE-Kartuschen (SPE^{XOS} Polymer WAX, 25-35 µm) und Probenaufgabe vollständig automatisiert durchführte.
- Die Elution der Analyten wurde mit 0,25 % Ammoniak in Methanol durchgeführt, die Trennung (Dauer: 15 min) der Analyten realisiert über eine Poroshell 120 EC-C18, 3,0 x 100 mm, 2,7 µm (Agilent Technologies) mit einem Lösungsmittelgradienten (Wasser mit 0,1 % Ameisensäure und Methanol mit 0,25 % Ammoniak und 0,05 % Ameisensäure). Die Flussgeschwindigkeit betrug 0,6 mL/min.
- Detektiert wurde im dynamischen Multiple-Reaction-Monitoring-Modus (dMRM). Für jede Zielverbindung und jeden isotopenmarkierten internen Standard (ISTD) wurden zwei MRM-Übergänge ausgewählt, ein Quantifier und ein Qualifier (mit Ausnahme von PFBA und PFPeA, für die nur ein Übergang verfügbar war).



Erfolgreiche Anwendung in der Praxis

Dass sich die Online-Kopplung von SPE^{XOS}, MultiPurpose Sampler (MPS) und HPLC-MS/MS-System bei der Bestim-

Die Kalibrierung wurde mit reinem Wasser durchgeführt, das mit einer Lösung versetzt war, die alle 20 PFAS (Carbon- und Sulfonsäuren von C₄ bis C₁₃) im Bereich von 1–1000 ng/L enthält. Jeder Referenzlösung und Probe wurde eine Mischung aus massenmarkierten internen Standards zugesetzt. Alle Kalibrierkurven waren in diesem Bereich linear mit R² > 0,998. Beispielkurven für die zuerst und zuletzt eluierenden Verbindungen (PFBA und PFTrDS) sind dargestellt.



Funktionsprinzip der Online-SPE mit automatischem Kartuschenwechsel



mung der von der EU-Trinkwasserrichtlinie 2020/2184 gelisteten PFAS bewährt, zeigen die Validierungsergebnisse. Um die Tauglichkeit der Methode und die Richtigkeit der Bestimmung zu zeigen, wurden sowohl Trinkwasser aus der Leitung als auch Oberflächenwasser aus der Ruhr mit zwei Konzentrationsstufen (5 und 100 ng/L) dotiert und wiederholt gemessen. Die Ergebnisse der fünffachen Bestimmung der Proben zeigten nur geringe Konzentrationen einiger kurzkettiger PFAS (unter 10 ng/L). Dieses Ergebnis wurde auch durch die in den niedrig dotierten Proben gemessenen Konzentrationen bestätigt, bei denen die Richtigkeit zwischen 90 und 110 % lag, mit Ausnahme von PFPeA, mit einer Richtigkeit von etwa 70 %. Die hoch dotierten Proben ergaben für alle Verbindungen eine Richtigkeit von 70 bis 130 % sowie eine relative Standardabweichungen mit einem Median von 2,6 % und einem Maximum von 8,6 %, was die gute Leistung der vorgestellten Online-SPE-Methode verdeutlicht.

Was am Ende zu sagen bleibt

Das hier vorgestellte Online-SPE-LC-MS/MS-System ermöglicht die vollautomatische Bestimmung der in der EU-Trinkwasserrichtlinie 2020/2184 gelisteten 20 PFAS-Verbindungen im niedrigen ng/L-Bereich sowie auch nach der in DIN 38407-42 beschriebenen Methode. Mehrwerte der applikationsspezifischen Analysenlösung spiegeln sich in der vereinfachten Probenhandhabung, einem sehr geringen Lösungsmittelverbrauch und einer sehr guten Reproduzierbarkeit der Resultate wider. Hinzu kommt, dass die eingesetzten Wasserproben vor der Analyse nicht filtriert werden müssen. Durch Spülen des Probenfläschchens mit Methanol werden an der Glasoberfläche adsorbierte PFAS-Verbindungen sowie feine Sedimentpartikel auf die SPE-Kartusche übertragen. Die an den Partikeln adsorbierten PFAS-Verbindungen lassen sich desorbieren und in die Analyse einbeziehen.

Die weiteren Aussichten

In Kürze wird die hier nur in Auszügen beschriebene PFAS-Analyse in einer GERSTEL-Application Note publiziert. Sie lässt sich auf Wunsch per E-Mail an info@gerstel.de, Stichwort PFAS-AppNote 2022, an-

fordern. Weiterführende Informationen erhalten Sie auch auf unserem Messestand auf der analytica in München, Halle A1, Stand 319. Wir freuen uns auf Ihren Besuch.

REFERENZEN

- [1] RICHTLINIE (EU) 2020/2184 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 16. Dezember 2020 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Neufassung).
- [2] DIN 38407-42 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Mitbestimmbare Stoffe (Gruppe F) – Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC/MS-MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F42). Ausgabe 2011, März 2011.

Nachweisgrenzen (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ): erhalten nach sechsfacher Injektion von 1 mL Null-Blindwasserprobe in das Online-SPE^{xos}-LC-MS/MS-System gemäß DIN 32645.

Substanz	Kürzel	Formel	LOD [ng/L]	LOQ [ng/L]
Perfluorbuttersäure	PFBA	$C_4H_2F_7$	0.4	1.2
Perfluorpentansäure	PFPeA	$C_5H_2F_9$	0.1	0.3
Perfluorhexansäure	PFHxA	$C_6H_2F_{11}$	0.3	0.8
Perfluorheptansäure	PFHpA	$C_7H_2F_{13}$	0.2	0.5
Perfluoroctansäure	PFOA	$C_8H_2F_{15}$	0.4	1.2
Perfluornonansäure	PFNA	$C_9H_2F_{17}$	0.2	0.5
Perfluordekansäure	PFDA	$C_{10}H_2F_{19}$	0.2	0.5
Perfluorundecansäure	PFUnDA	$C_{11}H_2F_{21}$	0.3	0.8
Perfluordodecansäure	PFDoDA	$C_{12}H_2F_{23}$	0.3	0.9
Perfluortridecansäure	PFTTrDA	$C_{13}H_2F_{25}$	0.4	1.1
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	$C_4H_3F_7S$	0.2	0.5
Perfluorpentansulfonsäure	PFPeS	$C_5H_3F_9S$	0.1	0.4
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	$C_6H_3F_{11}S$	0.2	0.5
Perfluorheptansulfonsäure	PFHpS	$C_7H_3F_{13}S$	0.1	0.3
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	$C_8H_3F_{15}S$	0.2	0.5
Perfluornonansulfonsäure	PFNS	$C_9H_3F_{17}S$	0.2	0.5
Perfluordekansulfonsäure	PFDS	$C_{10}H_3F_{19}S$	0.4	1.3
Perfluorundecansulfonsäure	PFUnS	$C_{11}H_3F_{21}S$	0.3	1.0
Perfluordodecansulfonsäure	PFDoS	$C_{12}H_3F_{23}S$	0.5	1.4
Perfluortridecansulfonsäure	PFTTrS	$C_{13}H_3F_{25}S$	0.3	0.9

Basis Ihres analytischen Erfolgs



Dr. Sascha Giegold
Bereichsleiter
Vertrieb und Marketing

Wenn es darum geht, vorbereitet zu sein: Die GERSTEL-LabWorks-Plattform ist das universelle System zur Probenaufgabe für die GC/MS. Sie ermöglicht es Ihnen, leistungsfähig und flexibel auch kritische analytische Herausforderungen bravourös zu meistern. Die Standardplattform, die das Potenzial eines jeden GC-Labors steigert, erlaubt die Nutzung zehn vollständig automatisierter Probenaufgabetechniken, allesamt

kontrolliert und gesteuert von der GERSTEL-Maestro-Software. Die erforderlichen Prozeduren lassen sich auf einfache Weise intuitiv und ohne Programmierkenntnis implementieren und nahtlos etwa in die Agilent-Software integrieren. Es bedarf keiner weiteren Techniken oder Instrumente, um auch hochkomplexe applikative Aufgabenstellungen erfolgreich zu bewerkstelligen. Proben aller Aggregatzustände lassen sich verarbeiten, ohne dass zusätzlicher Platz auf dem Labortisch benötigt wird. Die LabWorks-Plattform verfügt über die True-Trip-Technologie, die ein diskriminierungsfreies Einfangen von Verbindungen ermöglicht, ohne dass Ventile und Transferleitungen erforderlich sind. Damit schaffen Sie die Voraussetzung für die Bestimmung unbekannter Verbindungen (Non-Target-Analytik). Diese Technologie kann mit Headspace, Thermodesorption, SPME, SPME-Arrow, SBSE und TF-SPME für eine echte Substanzanreicherung kombiniert werden und erreicht auf diese Weise unübertroffene Nachweisgrenzen. Die LabWorks-Plattform verfügt über diverse Probenvorbereitungsfunktionen wie die Zugabe interner Standards, Probenverdünnung, Derivatisierung,

die Erstellung von Kalibriergeraden. Und sie lässt sich im Handumdrehen erweitern, sodass man letztlich auf über 20 Probenvorbereitungs- und -aufgabetechniken zugreifen kann. Für Anwenderinnen und Anwender, die gefordert und gewillt sind, kritischste Herausforderungen schnell, sicher und zuverlässig zu lösen, ist die LabWorks-Plattform das leistungsstärkste verfügbare System.



In der GERSTEL LabWorks-Plattform enthaltene Techniken

- Flüssigaufgabe
- Large-Volume-Injektion
- Headspace-Injektion
- Thermische Desorption (True TD) mit TDU und True-Trap-Technologie
- Echte Headspace-Anreicherung
- Twister
- TF-SPME
- Direkte thermische Extraktion
- Thermische Desorption gepackter Sorbensröhrchen
- Thermische Extraktion flüssiger Proben in μ -Vials
- Derivatisierung
- Zugabe interner Standards
- Probenverdünnung
- Erstellung von Kalibrierstandards

Wichtige Funktionen der LabWorks-Plattform

- 10 Probenaufgabetechniken in der Standardplattform enthalten
- True-Trap-Technologie erfordert nur eine Kühlfalle für alle Anwendungen
- Kryogenfreie Fokussierung der Zielanalyten
- True-Enrichment für HS-, SPME-, TD-, Twister-, TF-SPME- und DHS-Techniken
- Keine Ventile oder Transferleitungen – optimal für Non-Target-Analysen
- Einfaches Hinzufügen von mehr als 20 zusätzlichen Probenaufgabetechniken
- Einfaches Hinzufügen fortschrittlicher Analysetechniken (ODP, 1D/2D usw.)
- Der GC-Einlass muss nicht neu konfiguriert werden, wenn zwischen Techniken gewechselt wird
- Platzsparend, keine zusätzliche Arbeitsfläche erforderlich
- Maestro-Integration in Agilent-Softwareplattformen

Hardwarekomponenten der LabWorks-Plattform

- MPS robotic: automatisiert alle Probenaufgabetechniken und die Probenvorbereitung
- ThermalDesorptionUnit (TDU 2): ermöglicht die Analyse aller Probenmatrices
- KaltAufgabeSystem (KAS): PTV-Injektor, der als Universal-Kühlfalle für die Thermodesorption optimal geeignet ist





Fokus auf die 3-MCPD- und Glycidol-Analytik



Werden fetthaltige Lebensmittel industriell verarbeitet und dabei wärmebehandelt, können sich Fettsäureester von 3- und 2-Monochlorpropandiol (3-MCPD und 2-MCPD) und Glycidol bilden, allesamt ihrer gesundheitsbeeinträchtigenden Wirkung wegen unerwünschte Prozesskontaminanten. Aus Sicht der Lebensmittelsicherheit sind diese Stoffe analytisch zu überwachen. Wie dabei vorzugehen ist, hängt von den Anforderungen ab, idealerweise aber automatisiert. GERSTEL bietet hierfür ein breites Spektrum validierter, praxiserprobter und neuer Analysenlösungen.

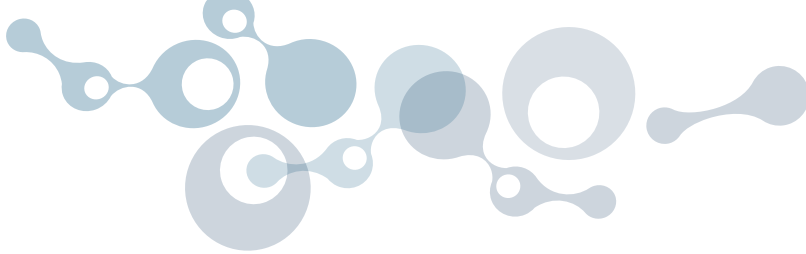
Von Dr. Oliver Lerch und Jasmin Zboron

3-Monochlorpropandiol (3-MCPD), 2-Monochlorpropandiol (2-MCPD) und Glycidol sowie deren Fettsäureester sind ihrer gesundheitsbeeinflussenden Wirkung wegen unliebsame Substanzen, die bei der Herstellung und Verarbeitung insbesondere wärmebehandelter Lebensmittel entstehen können. Nachgewiesen wurden sie unter anderem in (fettreichen) Backwaren, Säuglingsnahrung, Sojasauce sowie Speisefetten und -ölen [1]. Freies 3-MCPD beziehungsweise 2-MCPD kann sich bilden, wenn gleichsam fett- und salzhaltige Lebensmittel im Herstellungsprozess hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Die ester gebundenen Formen von 2-MCPD, 3-MCPD sowie Glycidol entstehen im Zuge der Raffina-

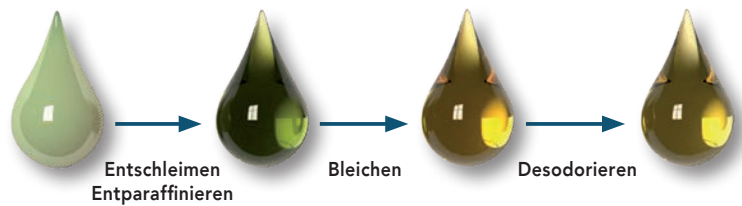
tion nicht nativ verzehrfähiger pflanzlicher Fette und Öle. Dabei werden hohe Temperaturen (zwischen 200 und 300 °C) angelegt, um Fehlgerüche und Schadstoffrückstände zu entfernen.

Gefährliche Prozesskontaminanten

Während der Verdauung werden MCPD- und Glycidylfettsäureester in ihre freien Formen umgewandelt. Ratten, denen 3-MCPD verabreicht wurde, zeigten Zellveränderungen vor allem im Bereich der Nieren. Höhere Dosierungen führten zur Ausprägung gutartiger Wucherungen (Tumore) [2]. Die Internationale Agentur für Krebsforschung (IACR) hat 3-MCPD als potenziell kanzerogen eingestuft [3].



Da sich die Bildung von 3-MCPD bei der Herstellung und Verarbeitung von Lebensmitteln kaum verhindern lässt, geht es um eine Eingrenzung der Belastung. Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) spricht von einer tolerierbaren täglichen Aufnahmemenge (TDI-Wert) von 0,8 Mikrogramm 3-MCPD pro Kilogramm Körpergewicht [4]. Für 2-MCPD und dessen Fettsäureester ist eine Bewertung gesundheitlicher Risiken in Ermangelung toxikologischer Daten derzeit nicht möglich [1]. Glycidol wird von der IACR als wahrscheinlich kanzerogen und genotoxisch eingestuft.



Industrielle Raffination von Speiseölen

Abbildung: GERSTEL

milchnahrung ernährt werden, entgegenzuwirken. Dieses Ziel zu erreichen, fordert den Einsatz der instrumentellen chemischen Analytik.

Wahl der Methode im Blick

In Kooperation und im Auftrag von Unternehmen der Lebensmittelindustrie und Auftragsanalytik hat GERSTEL maßgebliche Normvorschriften zum Nachweis von 3-MCPD, 2-MCPD und Glycidol, die als Fettsäureester vorliegen, in kommerziell verfügbare, vollständig automatisierte Analysenlösungen umgesetzt, die inzwischen bei einschlägigen Laboratorien weltweit erfolgreich im Einsatz sind. Überdies arbeiten die Applikationsexperten des Unternehmens an weiteren Analysenlösungen, die unter anderem auf der „analytica 2022“ in München vorgestellt werden. Im weiteren Verlauf stellen wir Ihnen in gebotener Kürze einige Highlights unserer Analysenlösungen zur Bestimmung von MCPD und Glycidol-Fettsäureestern vor.

Höchstwerte

Die Europäische Kommission hat gemäß Verordnung (EU) 2020/1322 [5] folgende Höchstwerte definiert:

3-MCPD

- Pflanzliche Öle und Fette (Palm-, Sonnenblumen-, Raps-, Olivenöl etc.): 1250 µg/kg
- Andere pflanzliche und tierische Öle und Fette: 2000 µg/kg
- 15 bis 750 µg/kg für Babynahrung und deren Zutaten

Glycidol

- Pflanzliche Öle und Fette, Fischöl, Öle aus Meeresorganismen etc.: 1000 µg/kg
- 6 bis 500 µg/kg für Babynahrung und deren Zutaten

Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) empfiehlt nach einer von ihr kürzlich durchgeführten Studie [1], die Gehalte an 2-MCPD, 3-MCPD, Glycidol und deren Fettsäureestern in Lebensmitteln, die bei Kindern beliebt sind (Donuts/Berliner, Margarine/Pflanzencremes) sowie insbesondere in Säuglingsnahrung, zu reduzieren. Ein besonderes Augenmerk liegt auf der Ernährung der Kleinsten der Kleinen, da es für nicht gestillte Säuglinge keine Ernährungsalternative gibt. Das BfR und alle genannten Institutionen attestieren Handlungsbedarf: Die Gehalte der Kontaminanten in Lebensmitteln sind zu minimieren, um einer Gesundheitsbeeinträchtigung der Verbraucher/innen, insbesondere der von nicht-gestillten Säuglingen, die ausschließlich mit industriell gefertigter Säuglings-

Allen nachfolgend genannten und dargestellten Methoden liegt die gleiche „Chemie“ zugrunde. Damit ist gemeint: die Freisetzung der Analyten durch Esterspaltung, Umwandlung des Glycidols zu 3-MCPD respektive 3-MBPD (bromiert), Derivatisierung des Analyten mit Phenylboronsäure, GC/MS- beziehungsweise GC-MS/MS-Analytik. Unterschiede zeigen sich in der Reaktionsführung, den zugesetzten internen Standards und der Art der Auswertung. Apropos: Handelt es sich um komplexe Lebensmittel wie Gebäck, Nuss-Nugat-Creme, Schokoriegel oder ähnliches, bedarf es eines zusätzlichen Vorbereitungsschritts, und zwar der Extraktion des darin enthaltenen Fettes. Aus diesem Extrakt wiederum erfolgt der Nachweis von 3-MCPD, 2-MCPD, Glycidol-Fettsäureestern.

Differenzmethode

Die Standardlösung: Die GERSTEL-Application Note No. 191 (2017) [6] beschreibt die vollständig automatisierte Bestimmung von 3-MCPD und Glycidol-Fettsäureester in Pflanzenöl mittels GC/MS gemäß der offiziellen AOCS*-

AOCS Cd 29c-13
DIN EN ISO
18363-1:2015
DGF C-VI 18 (10)

*The American Oil Chemists' Society
**Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaften

Methode Cd 29c-13 [7] beziehungsweise der DIN EN ISO 18363-1 [8] und der DGF**-Einheitsmethode C-VI 18 (10) [9]. Sie ist als kundenspezifische Komplettlösung im Paket kommerziell erhältlich. Als charakteristisch erweist sich die in der AppNote 191 dargelegte, auf dem GERSTEL-MultiPurpose Sampler (MPS) umgesetzte und damit vollständig auto-

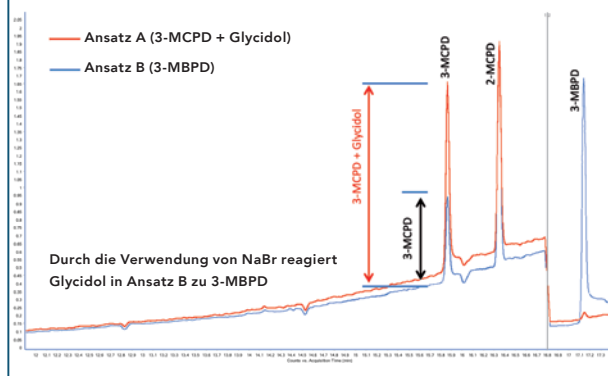
matisierte Methodenstrategie: Zwei Aliquote einer Speiseölprobe werden verseift und die Reaktion in Gegenwart von saurer Chlorid- bzw. Bromidlösung gestoppt. Dieser Schritt beeinflusst die Umsetzung der als Ester gebundenen Analyten in die freie Form und macht es möglich, Auskunft über die ursprünglich in der Probe vorliegenden Mengen an 3-MCPD und Glycidol zu erhalten. Die als Differenzmethode beschriebene Vorgehensweise erlaubt eine schnelle und effiziente Bestimmung. Sie ist die am häufigsten angewendete Methode und in Betriebslaboren, etwa zur Eingangs- und Qualitätskontrolle von Ölen, in Ölmühlen, bei Lebensmittelherstellern und in der Auftragsanalytik weitverbreitet.

Der Einsatz des GERSTEL *m*VAP ermöglicht das automatisierte Eindampfen von Extrakten gemäß Normvorgabe.



DGF C-VI 18 (10)

Reaktion (Chromatogramm)



Kuhlmann-Methode

Sie gilt als der „Volvo“ unter den Methoden zur Bestimmung von 3-MCPD und Glycidol-Fettsäureestern: Die DIN EN ISO 18363-2:2018 beziehungsweise AOCS

AOCS Cd 29b-13
DIN EN ISO
18363-2:2018

Cd 29b-13 – auch Kuhlmann-Methode [13] genannt – ist sicher und robust und liefert zuverlässig gute Resultate; sie ist eine langsame, sehr präzise Methode und erfordert

eine Kühlung der Proben bei (-22 bis -25 °C). Sie ist Goldstandard bei SGS, dem nach eigenen Angaben weltweit führenden Unternehmen den Bereichen Prüfen, Testen, Verifizieren und Zertifizieren. Die technische Umsetzung auf ein modernes integriertes GERSTEL-System ist möglich.

Der in der AOCS-Methode Cd 29c-13 vorgeschriebene Verdampfungsschritt wurde eins-zu-eins in das automatisierte Protokoll des mit dem GC/MS-System online-gekoppelten GERSTEL-MPS übernommen. Dies stellt nicht allein sicher, dass die für die meisten Matrices erforderlichen Nachweisgrenzen mit einem Single-Quadrupol-Massenspektrometer (MSD) erreicht werden (Ausnahme Babynahrung). Ebenso wird zuverlässig überschüssiges Derivatisierungsreagenz entfernt, was sich günstig auf die Stabilität des GC/MS-Systems auswirkt. Um Memoryeffekte gering, das System sauber und stabil und die Analysezeit möglichst kurz zu halten, wird im GC/MS-System ein Säulen-Backflush eingesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen eine gute Korrelation mit Referenzdaten. Die erzielten exzellenten Standardabweichungen für den gesamten Probenvorbereitungs- und Analyseworkflow sprechen ebenso für die Automatisierung.



Unilever-Methode

Andere Länder, andere Anforderungen: Ein Unternehmen in Malaysia suchte eine einfache, vollständig automatisierte Lösung zur Bestimmung von MCPD und Glycidol-Fettsäureestern gemäß der AOCS-Methode Cd 29a-13 beziehungsweise der DIN EN ISO 18363-3:2017 – auch Unilever-Methode genannt – in Palmöl. Zusammen mit dem Kunden entwickelten unsere Kolleginnen und Kollegen aus der Applikationsabteilung unseres in Singapur angesiedelten Schwesterunternehmens GERSTEL LLP die in der AppNote 217 [10] zusammengefasste vollständig automatisierte, kommerziell erhältliche kundenspezifische Applikationslösung. Der Unterschied zur hier skizzierten Differenzmethode spiegelt sich in der Art der Probenvorbereitung wider: Es wird etwa nur mit einem Analysenlauf pro Probe gearbeitet, und die darin enthaltenen

Analyten werden stufenweise erschlossen: Die Glycidylester reagieren mit angesäuerter Natriumbromidlösung zu den entsprechenden 3-Monobrompropandiol-Fettsäureestern (3-MBPD). Die Fettsäureester werden mit Heptan extrahiert, die Lösung wird eingedampft, der Rückstand in Tetrahydrofuran wieder aufgenommen. Anschließend werden 3-MBPD-, 2-MCPD- und 3-MCPD-Fettsäureester in saurem Milieu bei 40 °C für 16 h in ihre jeweilige freie Form überführt. Nach deren Derivatisierung mit Phenylboronsäure im Ultraschallbad werden die Analyten mit n-Heptan extrahiert, der Extrakt wird erneut eingedampft, wieder aufgenommen und mittels GC/MS aufgetrennt und bestimmt. Die automatisierte Probenvorbereitung erfüllt die Voraussetzungen der Norm und vereinfacht die Analyse aufgrund des hohen Automatisierungsgrads signifikant. Zudem wird hierdurch das Risiko einer Exposition des Laborpersonals gegenüber potenziell toxischen Lösungsmitteln und Chemikalien reduziert. Die Gesamtanalysezeit wird verkürzt, was zu einem verbesserten Probendurchsatz führt.

**AOCS Cd 29a-13
DIN EN ISO
18363-3:2017**

Zwagerman/Overman-Methode

Die ISO 18363-4:2021 [11] ist die aktuellste Norm, was die Bestimmung von 3-MCPD-, 2-MCPD- und Glycidol-Fettsäureestern aus Speiseölen und -fetten betrifft. Ihrer Urheberschaft [12] verdankt sie die Bezeichnung Zwagerman/Overman-Methode. Verwendet werden mehrere interne Standards, um auch kleinste Abweichungen in chemischen Reaktionen und Probenvorbereitungsschritten auszugleichen; das betrifft unter anderem mögliche Fehleinschätzungen des Glycidol-Gehalts in Gegenwart großer Mengen 3-MCPD. Die Verwendung eines Triple-Quadrupol-GC/MS-Systems wird vorausgesetzt; die Analyten werden im MRM-Modus bestimmt. Die Normmethode und damit alle in ihr aufgeführten Probenvorbereitungsschritte wurden auf den mit dem GC-MS/MS-System onlinegekoppelten GERSTEL-MPS übertragen, die Analyse erfolgt also vollständig automatisiert. Zur Handhabung unterschiedlicher Flüssigkeitsvolumina verfügt der MPS über eine 1-mL-Spritze für die Probenvorbereitungsschritte sowie eine 10-µL-Spritze für die Injektion der vorbereiteten Extrakte. Wichtig: Ein für die Extraktion erforderliches Modul für effizientes vortexartiges Schütteln, ein gekühlter Probenteller zur Tempera-

turkontrolle während der Umesterung und eine schnelle Waschstation sind integriert. Einzig die Einwaage der Probe erfolgt manuell. Um Memoryeffekte gering und das System sauber zu halten, wurde zwischen der Vorsäule und der analytischen Säule ein Säulen-Backflush integriert. Die Methode wurde validiert und erfolgreich bei der Analyse pflanzlicher und tierischer Öle und Fette eingesetzt. Die erfolgreiche Analyse von Proben aus Ringversuchen dokumentiert die Güte der automatisierten Vorgehensweise. Die relativen Standardabweichungen der Wiederholungsanalysen lagen zwischen 0,1 und 10 % für alle Analyten in verschiedenen Matrices, nur wenige Werte lagen über 5 %. Die von der ISO-Norm geforderte Bestimmungsgrenze von 0,1 mg/kg wurde erreicht. Niedrigere LOQs sind möglich, wenn ein für den Roboter erhältliches Eindampfmodul (GERSTEL-^mVAP) verwendet wird. Die Auswertung von Chromatogrammen ist komfortabel und eindeutig, da das Triple-Quadrupol-MS sehr saubere Resultate liefert. Die Automatisierung erlaubt einen Rund-um-die-Uhr-Betrieb. Prioritäre Proben lassen sich in laufende Sequenzen integrieren, das heißt, die Reihenfolge der zu verarbeitenden Proben lässt sich leicht dem Bedarf anpassen.

**DIN EN ISO
18363-4:2021**



Einordnung der Methoden

Im Vergleich zur DIN EN ISO 18363-1 ist die 18363-4 etwas schneller (ein Assay pro Probe aber auch Kalibration), und sie ist sehr viel schneller als die DIN EN ISO 18363-2 und -3. Bei der DIN EN ISO 18363-4 führt die Verwendung mehrerer interner Standards zu höheren Kosten, dafür aber liefert sie auch sehr präzise und richtige Ergebnisse, etwa im Vergleich mit der DIN EN ISO 18363-1.

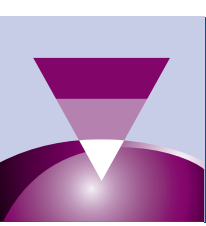
Die DIN EN ISO 18363-1 und -4 kommen in der Regel zum Einsatz, wenn es im Produktionslabor oder beim Löschen von Ladung schnell gehen muss; die ISO 18363-1 (Differenzmethode) eher als die ISO 18363-4 (Zwagerman/Overman-Methode), was daran liegt, dass die DIN EN ISO 18363-1 zuerst als Norm vorlag.

Getreu dem Motto „Never change a running system“ tun sich viele Firmen schwer, die schon sehr lange erfolgreich mit der Differenzmethode arbeiten, auf die Zwagerman/Overman-Methode umzustellen. Welche Analysenmethode zur Anwendung kommt, hängt eben nicht zuletzt davon ab, welche Ansprüche der Auftraggeber der Analyse formuliert hat: Laboratorien sind gut beraten, sich breit aufzustellen, um den Anforderungen ihrer Kunden entsprechen zu können. Insbesondere für den Fall, der nicht selten eintritt, dass die Durchführung verschiedener Analysenmethoden erwünscht ist.

Wird die Analyse an unterschiedlichen Firmenstandorten durchgeführt, liegt es nahe, möglichst nur eine Methode zu nutzen, um Resultate standortübergreifend vergleichen, Synergien generieren und nutzen zu können.

Die Praxis zeigt, dass die DIN EN ISO 18363-1 (Differenzmethode) sehr oft gefordert beziehungsweise gewünscht wird, da sie schnell Resultate liefert.

Apropos: Sollten Sie darüber nachdenken, Ihre 3-MCPD-Analytik auf den neuesten Stand zu bringen oder den Anforderungen Ihrer Laborpraxis anzupassen, versäumen Sie es nicht, uns anzusprechen.



Wenn Sie mehr erfahren wollen, schreiben Sie uns eine E-Mail an info@gerstel.de, Stichwort: 3-MCPD-Analytik, oder treffen Sie unsere Expertinnen und Experten in München

ANALYTICA 2022 · Halle A1.319

REFERENZEN

- [1] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Gesundheitliche Risiken durch hohe Gehalte an 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern in bestimmten Lebensmitteln möglich, Aktualisierte Stellungnahme Nr. 005/2022 des BfR vom 26. Januar 2022, DOI 10.17590/20200420-134029, (20.04.2022)
- [2] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), 3-MCPD-Fettsäureester in Lebensmitteln, Stellungnahme Nr. 006/2013 des BfR vom 3. April 2012, www.bfr.bund.de/cm/343/3-mcpd-fettsaeureester-in-lebensmitteln.pdf, (20.04.2022)
- [3] Yann Grosse, Robert Baan, Béatrice Secretan-Lauby et al., Carcinogenicity of chemicals in industrial and consumer products, food contaminants and flavourings, and water chlorination byproducts, *The Lancet Oncology* 12 (2011) 328-329, [https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(11\)70088-2](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(11)70088-2)
- [4] EFSA, Prozesskontaminanten in Pflanzenölen und Lebensmitteln, Presseinformation (03.05.2016), www.efsa.europa.eu/de/press/news/160503a, (20.04.2022)
- [5] Amtsblatt der Europäischen Kommission, VERORDNUNG (EU) 2020/1322 DER KOMMISSION vom 23. September 2020 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 hinsichtlich der Höchstgehalte an 3-Monochlorpropanediol (3-MCPD), 3-MCPD-Fettsäureestern und Glycidylfettsäureestern in bestimmten Lebensmitteln, 24.09.2020, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020R1322&from=PL>, (21.04.2022)
- [6] Dominik Lucas, Andreas Hoffmann, Carlos Gil, Fully Automated Determination of 3-MCPD and Glycidol in Edible Oils by GC/MS based on the Commonly Methods ISO 18363-1, AOCS Cd 29c-13, and DGF C-VI 18 (10), GERSTEL Application Note No. 191 (2017), www.gerstel.de
- [7] <https://www.aocs.org/attain-lab-services/methods/methods/search-results?method=118272>, (20.04.2022)
- [8] <https://www.beuth.de/de/norm/iso-18363-1/241591453>, (20.04.2022)
- [9] http://www.dgfett.de/methods/hinweise_17_C_VI_18.pdf, (20.04.2022)
- [10] CM Choo, Maizatul Putri Ahmad Sabri, Shalene Goh, Fully Automated Determination of 3-MCPD & Glycidol in Edible Oils & Fats based on the AOCS Cd 29a-13 Method, GERSTEL Application Note No. 217 (2020), www.gerstel.de
- [11] ISO 18363-4:2021, Animal and vegetable fats and oils - Determination of fatty-acid-bound chloropropanediols (MCPDs) and glycidol by GC/MS - Part 4: Method using fast alkaline transesterification and measurement for 2-MCPD, 3-MCPD and glycidol by GC-MS/MS
- [12] Ralph Zwagerman, Pierre Overman, A novel method for the automatic sample preparation and analysis of 3-MCPD-, 2-MCPD-, and glycidylesters in edible oils and fats, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118 (2016) 997-1006
- [13] Jan Kuhlmann, Collaborative Study for the Quantitation of Total Contents of 2- and 3-Monochloropropanediol and Glycidol in Food Emulsifiers by GC-MS, *Authorea*, 29. Juni 2021, <https://doi.org/10.22541/au.162499187.75255939/v1>, (20.04.2022)

DYNAMIC HEADSPACE DHS 3.5



Der Einsatz des mit viermal mehr Sorbens ausgestatteten neuen Dynamic-Headspace-Systems 3.5 (DHS 3.5) verbessert die Wiederfindung flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) gegenüber Standard-DHS. Einsetzen lassen sich 3,5-Zoll-Sorptionsröhrchen, beladen mit beispielsweise bis zu 240 mg Tenax TA. Die bessere Wiederfindung zieht eine höhere Genauigkeit sowie niedrigere Bestimmungsgrenzen beim Nachweis sehr flüchtiger Stoffe (VVOC) nach sich. Die Temperatur des

Röhrchens während der Anreicherung lässt sich auf Werte zwischen 10 und 70 °C einstellen. Nach der Anreicherung ist ein Trocknungsschritt möglich, um etwa kondensiertes Wasser oder Alkohol zu entfernen. Die GC/MS-Bestimmung der Analyten erfolgt nach deren thermischer Desorption im Thermodesorber 3.5+ (GERSTEL-TD 3.5+), und zwar mit dem GERSTEL-MultiPurpose Sampler (MPS) vollständig automatisiert. Der GERSTEL-MPS verarbeitet bis zu 120 Proben inklusive individueller 3,5-Zoll-Röhrchen höchst effizient in einer Analysensequenz. Neben Vials von 10 und 20 mL Volumen lassen sich DHS-Behälter mit 250, 500 und 1000 mL Volumen automatisiert verarbeiten (DHS Large).

GERSTEL-TD PLUS SIFT-MS-TECHNOLOGIE

Eine neue Gerätekombination garantiert beste Messleistungen in kürzester Zeit: Die hohe Empfindlichkeit, Selektivität und Echtzeitfähigkeit des Selected-Ion-Flow-Tube-(SIFT)-MS von SYFT Technologies wird mit der bemerkenswerten Flexibilität, Anreicherungskapazität und Effizienz des GERSTEL-TD 3.5+ kombiniert. Das Ergebnis ist eine Empfindlichkeit im unteren ppb-Bereich mit Laufzeiten von unter fünf Minuten pro Probe. Die automatisierte Analyse von Thermodesorptionsröhrchen (TD) basiert auf dem bewährten GERSTEL-MultiPurpose Sampler (MPS). Zudem lässt sich der MPS im Handumdrehen für die Headspace-Probenaufgabe (HS) konfigurieren. Durch die Aufnahme von 180 Proben (die Anzahl hängt ab von

der Größe des Samplers) gewährleistet der MPS einen hohen Probendurchsatz in kürzester Zeit. Die MPS-TD-SIFT-MS-Gerätekombination eignet sich insbesondere für die Überwachung und Bestimmung von VOC-Emissionen aus Verpackungen und anderen Materialien sowie für die Analyse von Aromen, Duftstoffen, Innenraumluft und Restlösungsmitteln.



MPS MIT FOKUS AUF THERMODESORPTION

Der GERSTEL-MultiPurpose Sampler (MPS) zeichnet sich durch sein hohes Maß an Flexibilität, Leistungs- und Adaptionfähigkeit in einem weiten Applikationsbereich aus. Mitunter ist es sinnvoll, den Fokus zu verschieben und eine Variante zu entwickeln, die auf einen Bereich fokussiert ist. Der neue MPS-TD, konzipiert speziell für Aufgaben im Bereich der Thermodesorption, dient der Automatisierung von thermischer Desorption, thermischer Extraktion und Dynamischer Headspace (DHS). Ausgestattet ist der MPS-TD mit einem Grei-



fer, der unterschiedlich dimensionierte, mit der GERSTEL-TDU und dem GERSTEL-TD 3.5+ kompatible Adsorbensröhrchen automatisiert verarbeitet. Das System bietet Platz für bis zu 240 TD-Proben. Die Steuerung des Autosamplers erfolgt schnell und intuitiv mithilfe der MAESTRO-Software von GERSTEL, die in die GC/MS-Methode und die Sequenztafel integriert ist. Der MPS-TD kann für die Injektion von Flüssigkeiten konfiguriert respektive nachgerüstet werden.



Kurt Thaxton
Internationaler
Produktmanager
Thermodesorption
und Pyrolyse

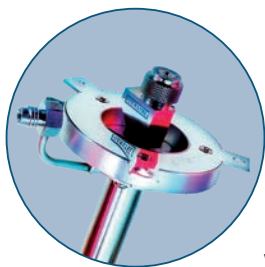
Lösungen für die Thermodesorption

Umfassend und flexibel analysieren

In vielen Anwendungsbereichen kommt es in zentralen Fragen auf eine sehr genaue, hochempfindliche Bestimmung sowohl bekannter als auch unbekannter, mehr oder weniger flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) an – idealerweise verlust- und zerstörungsfrei sowie ohne den Einsatz toxischer Lösungsmittel. Hier bietet sich die Thermodesorption als das Mittel der Wahl an. GERSTEL ist ein weltweit führender Systemanbieter.

Der Erfolg einer nicht-zielgerichteten Analyse hängt von der eingesetzten Analysetechnik ab. Die verwendeten Geräte und Systeme sollten sich idealerweise flexibel den Anforderungen des Tages anpassen lassen und derart ausgestattet sein, dass sich mit ihnen ein möglichst umfangreiches Spektrum an Verbindungen frei von Diskriminierung, Kontamination und Substanzverlust auch in niedrigsten Konzentrationen bestimmen lässt.

Wünschenswerterweise lässt sich die Technik einfach und anwenderfreundlich bedienen. Bezogen auf die Analyse von VOC hat sich die Thermodesorption (TD) im Vorfeld der Gaschromatographie – meist in Verbindung mit der Massenspektrometrie – als Werkzeug der Wahl herausgestellt. GERSTEL setzt mit seinen Geräten und Systemen für die lösungsmittelfreie und damit umweltschonende Thermodesorption seit mehr als 25 Jahren weltweit Maßstäbe.



Fokus auf die Technik

Blicken wir auf die technischen Details thermischer Desorptionsinstrumente. Sie bestehen im Wesentlichen aus drei Kernkom-

ponenten: einem Konzentrator,

einem thermischen Desorber sowie einem Autosampler. Das Herzstück eines jeden GERSTEL-Thermodesorbers ist seit jeher das KaltAufgabeSystem (KAS), mit dem sich Analyten leistungsstark und diskriminierungsfrei aufkonzentrieren lassen. Entwickelt wurde das KAS ursprünglich für die Injektion großvolumiger Lösungsmittel und Probenextrakte. Im Zusammenhang mit der Thermodesorption stellt das KAS eine Probenfalle dar, deren Funktionsprinzip, also das Fokussieren und Konzentrieren von Analyten, auf niedrigen Temperaturen basiert und nicht notwendigerweise auf dem Einsatz eines Sorptionsmittels.

Die Cryofokussierung eignet sich bestens für die Bestimmung unbekannter flüchtiger Verbindungen: Die Kühlfalle erlaubt die Einstellung tiefer Temperaturen, wodurch es möglich ist, alle gasförmigen Stoffe durch

Kondensation dem Gasstrom zu entziehen. Das KAS dient somit als Probenfalle für die GERSTEL-Thermodesorption, erweist sich aber auch für Flüssiginjektionen als wertvoll, etwa bei der Validierung von TD-Methoden oder im Zuge von Problemlösungen.



Das KAS 4 als ideale Kühlfalle

Ein schlankes Design sowie ein kurzer, von Ventilen freier Probenweg minimiert das Risiko von Verschleppungen und Substanzverlust. Die Möglichkeit einer programmierbaren, temperaturabhängigen Fokussierung der Analyten erlaubt eine einfache Handhabung des Geräts. Wird das KAS mit flüssigem Stickstoff gekühlt, lassen sich minus 150 °C erreichen, die Kohlendioxid-Kühloption erreicht Werte um minus 70 °C. Das heißt, sämtliche potenziell interessanten Verbindungen werden kondensiert und fokussiert und können anschließend temperaturprogrammiert auf die Trennsäule ins GC-System überführt werden. Das KAS muss nicht für verschiedene Stoff-



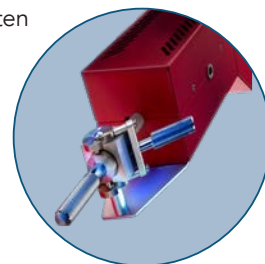
gruppen konfiguriert werden, eine Falle reicht für alle Fälle: Der Vollständigkeit halber: Die kühlmittelfreie Kryostatenkühlung erlaubt Temperaturen bis minus 40 °C, die Peltier-Kühlung reicht bis plus 10 °C; eine moderate Temperatur, die geeignet ist zum Anreichern und Fokussieren von Hochsiedern.



Drei Thermodesorber zur Auswahl

Das KAS lässt sich mit drei unterschiedlichen GERSTEL-Thermodesorbern kombinieren: ThermalDesorptionSystem (TDS 3), ThermalDesorptionUnit (TDU 2) und Thermodesorber 3.5+ (TD 3.5+).

Der Probeneintrag erfolgt in der Regel durch Einsatz von mit Sorbens beladenen Röhrchen aus Glas oder Metall. Um den Anforderungen der jeweiligen Anwendung gerecht zu werden, unterstützen die TD-Systeme von GERSTEL die drei weltweit am häufigsten verwendeten Röhrchengrößen, und zwar die Längen 2,4 Zoll (60 mm), 3,5 Zoll (89 mm) und 7 Zoll (179 mm). Das passende Gerät lässt sich in Abhängigkeit vom Anforderungsprofil auswählen. Hierzu folgende Empfehlung: 2,4-Zoll-TDU-Röhrchen eignen sich besonders gut für die Twister- oder Thin-Film-SPME-Desorption. 3,5-Zoll-Röhrchen (vorgesehen für den Einsatz im TD 3.5+) erlauben die Aufnahme einer signifikant größeren Sorbensmenge und besitzen damit eine höhere Beladungskapazität; sie werden häufig für Luftmessungen im Innen- und Außenbereich verwendet oder für die Bestimmung sehr flüchtiger Stoffe mittels der Dynamischen



Headspace-Technik (DHS). Weil es von Anwendung zu Anwendung oft viele Überschneidungen gibt, ist die Größe des TD-Rohres am Ende immer eine Frage der Aufgabenstellung. Unabhängig von der Röhrchengröße weisen alle

GERSTEL-Thermodesorber drei wichtige Merkmale auf. Sie verfügen über 1. eine schnelle, temperaturprogrammierbare Röhrchenheizung, 2. ein einfaches Transfersystem, frei von Ventilen und Transferleitungen zwischen TD-System, KAS und GC-Trennsäule sowie 3. die Möglichkeit, schnell und einfach demontiert und umgerüstet zu werden, um etwa Flüssigkeitsinjektionen durchzuführen, Methoden zu validieren oder zur Wartung.

Apropos: Die GERSTEL-TDU erlaubt die Pyrolyse unterschiedlicher Proben bei Temperaturen bis 1000 °C. Hierzu wird das TD-System kurzerhand um die GERSTEL-PYRO-Option erweitert, mit der verschiedene Techniken wie die Puls- oder die fraktionierte Pyrolyse, die EGA oder die Smart-Ramp-Pyrolyse möglich sind. Der Umbau erfolgt im Handumdrehen, und zwar in alle Richtungen: Die schnelle Demontage ermöglicht eine rasche Wiederherstellung der Analysebereitschaft. Sämtliche TD-Systeme von GERSTEL lassen sich vollständig automatisiert betreiben.

Das TDS 3 verfügt über einen eigenen, passgenauen Autosampler (GERSTEL-TDS A); die TDU 2 und der TD 3.5+ werden mit Autosamplern der GERSTEL-MPS-robotic-Serie kombiniert.

Für TD-Anwendungen verfügbar ist auch eine spezielle TD-Version des MPS (siehe Seite 17). Beide Systeme, also die TDU 2 und der TD 3.5+, lassen sich auf einer Plattform mit mehr als 20 Techniken zur Einführung analytischer Proben skalieren, von der Flüssigkeitsinjektion

über die Headspace-Injektion bis hin zur Dynamischen Headspace und Pyrolyse.

Für Anwenderinnen und Anwender, für die Non-Target-Analysen sowie die Analyse labiler oder adsorptiver Stoffe die Herausforderungen des Tages darstellen, sind die TD-Lösungen von GERSTEL eine große Unterstützung. Die leistungsstarken TD-Plattformen maximieren den Einsatz und den Nutzen leistungsstarker Massenspektrometer wie TOF-MS.

Fazit: Die TD-Lösungen von GERSTEL unterstützen Sie dabei, insbesondere auch anspruchsvollste, nicht zielgerichtete Analysen erfolgreich und effizient zu bewältigen. Einfachheit und Robustheit des jeweiligen TD-Systems wie auch der gesamten TD-Plattform ermöglichen die routinemäßige Quantifizierung einer großen Bandbreite an VOCs – unabhängig von der jeweiligen Schwierigkeitsstufe. Ob es darum geht, wenige Parameter in der Luft zu bestimmen oder das vollständige Aromaprofil eines Getränks zu entschlüsseln, die TD-Technologie von GERSTEL führt Sie zum Erfolg!

High-Performer ODP 4

GERSTEL hat den führenden „Olfactory Detection Port“ (ODP) aus Sicht der Anwender auf den Prüfstand gestellt, nach neuesten Gesichtspunkten überarbeitet und neu aufgelegt: Der ODP 4 bietet den Anwenderinnen und Anwendern interessante Neuheiten. Die Arbeitsposition des ODP 4 ist zum Beispiel frei wähl- und fixierbar, was die Ergonomie der sensorischen Bewertung von Duftstoffen mit der Nase parallel zur MS-Detektion positiv beeinflusst. Das neue Design ermöglicht ein angenehmeres Arbeiten, und zwar nicht zuletzt aufgrund einer bauartbedingten niedrigen Oberflächentemperatur, auch ohne Glastrichter, was eine empfindlichere Wahrnehmung bei kleinerem Make-up-Gasfluss ermöglicht. Die Nasenpositionierungsmarke lässt sich mühelos den individuellen Erfordernissen anpassen: Die Nase kann optimal platziert werden, was nicht zuletzt Brillenträger sehr zu schätzen wissen. Der einfache Austausch des Glastrichters und des Nasenrings dient der verbesserten Hygiene im Falle eines Anwenderwechsels. Der problemlose Transfer von Hochsiedern zählt zu den herausragenden Stärken des ODP 4 (wie auch schon zu denen des ODP 3). Die „Sniff & Trap“-Option erlaubt das gezielte Einfangen von Analyten an jeder beliebigen Stelle im Chromatogramm auf einem Thermodesorptionsröhrchen. Im Lieferumfang enthalten ist die GERSTEL-Olfactory-Data-Interpreter-Software (ODI), die eine schnelle und zuverlässige Zuordnung und Identifizierung von Gerüchen ermöglicht.





Ethylenoxid im Fokus der Lebensmittelkontrolle

In Sesamsamen aus Indien haben die Überwachungsbehörden der Länder Rückstände von Ethylenoxid gemessen. Die zur Begasung von Lebensmitteln zwecks Entkeimung eingesetzte Chemikalie ist in der EU für diesen Anwendungsfall verboten. Betroffene Produkte wurden zurückgerufen, die Öffentlichkeit wurde informiert. Um den Schutz der Verbraucherinnen und Verbraucher zu gewährleisten, braucht es eine schnelle, sichere und zuverlässige Analytik.

Von Tatiana Cucu, RIC Technologies

Ethylenoxid (EO) ist ein süßlich riechendes, farbloses, hochentzündliches Gas, das in einigen Staaten außerhalb der Europäischen Union (EU) als Biozid zur Bekämpfung von Insekten und Mikroorganismen wie Pilzen und Bakterien insbesondere bei trockenen Lebensmittelerzeugnissen wie Kräutern, Gewürzen, Nüssen oder öligen Samen verwendet wird. In der EU selbst ist der Einsatz von EO in Verbindung mit Lebensmitteln, und zwar seiner potenziell krebserregenden und erbgutschädigenden Wirkung wegen seit 1991 verboten. Dessen ungeachtet berichtet das Europäische Schnellwarnsystem für Lebens- und Futtermittel (RASFF) seit 2020 vermehrt über mit EO-Rückständen kontaminierte Lebensmittel, seinerzeit insbesondere Sesamsamen aus Indien. Die gemessenen EO-Mengen überstiegen demnach die laut Verordnung EU 2015/868 festgelegte Rückstandshöchstgrenze (MRL) von 0,05 mg/kg bei Weitem. Hieraus resultierten vermehrte Kontrollen, die in vielen EU-Mitgliedsstaaten zur Rücknahme und zu Rückrufen einer beträchtlichen Anzahl sowohl konventioneller als auch von Bio-Produkten führten.

Der Wirkstoff und sein Metabolit

Um sicherzustellen, dass Lebensmittel unbedenklich zu verzehren sind, benötigen Industrie und Überwachungsbehörden zuverlässige und sichere, hinreichend empfindliche Methoden zum Nachweis von Ethylenoxid (EO) und dessen wichtigsten Metaboliten 2-Chlorethanol (2-CE), und zwar in Konzentrationen unterhalb der festgelegten MRL (s.o.). In der Literatur sind verschiedene Verfahren zur Bestimmung von EO respektive der Summe von EO und 2-CE dokumentiert. Einige basieren auf der Umwandlung von 2-CE in EO unter alkalischen Bedingungen mit anschließender Umsetzung des EO zu 2-Iodethanol; hierauf fußt die offizielle deutsche Standardmethode (§ 64 LFGB, L53.00-1).

Andere Methoden basieren auf der Umwandlung des EO in 2-CE, und zwar unter sauren Bedingungen, gefolgt von der Extraktion des resultierenden 2-CE mit Ethylacetat und der GC/MS-Analyse. Des Weiteren wurde vom EU-Referenzlabor für Einzel-Pestizidrückstände im Dezember 2020 eine Kombination aus einer QuEChERS-Probenvorbereitungsmethode und einer GC-MS/MS-Analysemethode vorgeschlagen.

Herausforderungen meistern

Bei der Analyse von EO und 2-CE in Lebensmittelprodukten sind Herausforderungen zu meistern. Die hohe Flüchtigkeit von EO etwa erfordert die Verwendung einer speziellen Säule, um Interferenzen mit co-eluierendem Acetaldehyd zu vermeiden, das häufig insbesondere in fetthaltigen Lebensmitteln vorkommt. Acetaldehyd und EO haben ähnliche Massenspektren und Retentionsindices. Zum anderen enthalten QuEChERS-Extrakte von Natur aus oft große Mengen nichtflüchtigen Materials, das sich im Liner des Probenaufgabesystems ansammeln und die Genauigkeit und Robustheit der Analyse beeinträchtigen kann. Zudem steht zu befürchten, dass sich die Trennleistung der analytischen Säule aufgrund der Injektion von Proben, die hochsiedende Verbindungen enthalten, verschlechtert und die Ionenquelle des Detektors verschmutzt wird. Diese Herausforderung vor Augen wurde von RIC Technologies das nachfolgend beschriebene automatisierte Analysensystem auf Basis einer im EU Community Reference Laboratory for Single Residue Methods, CVUA Stuttgart (crl@cvas.bwl.de)

2-CE, das auch als Ethylenchlorhydrin bezeichnet wird, zählt zu den giftigsten organischen Halogen-Verbindungen. Am Rande bemerkt, scheint 2-CE in mit EO behandelten Lebensmittelproben zu dominieren, allem Anschein nach aufgrund der extremen Reaktivität und Leichtflüchtigkeit des Ethylenoxids.



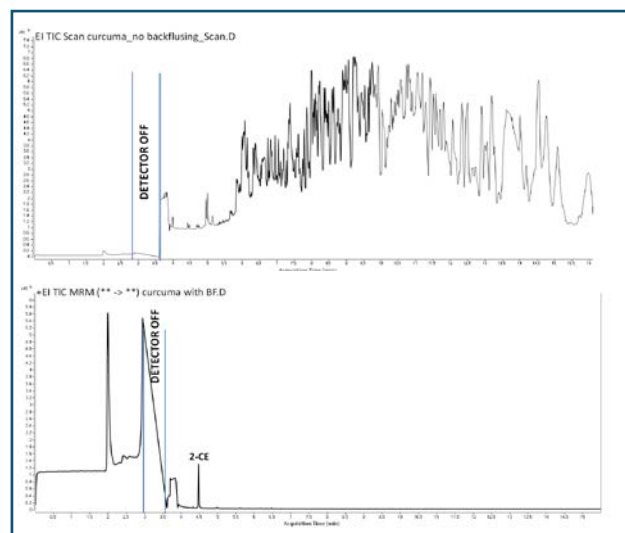


Chromatographisches Profil des im Scan-Modus ohne Rückspülung analysierten Kurkuma-Extrakts (obere Spur) und des mit Rückspülung analysierten Kurkuma-Extrakts (untere Spur). Quelle: Tatiana Cucu / RIC Technologies

entwickelten Methode zur Quantifizierung von EO und seines Hauptmetaboliten 2-CE in Lebensmitteln, namentlich in Sesam und Kurkuma, erstellt. Verwendet wurde ein spezieller Aufbau basierend auf einem Agilent 8890 GC, einem Agilent 7010 Triple Quadrupol MS und einem GERSTEL-MultiPurpose Sampler (MPS), dieser wiederum ausgestattet mit der Option „Automated Liner Exchange“ (GERSTEL-ALEX), um Ausfallzeiten durch matrixbedingte Verschmutzungen von Probenaufgabesystem, Trennsäule und Ionenquelle (MSD) gering zu halten. Zusätzlich wurde die analytische Säule durch die Integration einer Vorsäulen-Rückspüloption geschützt, was zu einer erhöhten Robustheit (längere Lebensdauer der Säule) und hohen Produktivität (Ausfall-/Wartungszeiten gering) führte.

Blick auf analytische Details

Methodenentwicklung erfolgte mit Standardlösungen von EO und 2-CE, die Validierung unter Einsatz realer dotierter Proben, die mechanisch homogenisiert wurden. Zur Quanti-



fizierung wurden deuterierte Analoga (EO-D4 und 2-CE-D4) als interne Standards verwendet. Die QuEChERS-Extraktion wurde gemäß DIN EN 15662 manuell durchgeführt. Um die chromatographische Stabilität zu demonstrieren, wurden Extrakte aus Sesamsamen und Kurkuma in Konzentrationen von 10, 40 und 100 ng/mL mit EO und 2-CE versetzt und wiederholt nacheinander aus demselben Fläschchen auf denselben Liner injiziert. Zu beobachten war eine geringe Abnahme der absoluten Fläche von EO in Sesam- und ins-

Das ganze Potenzial der Ethylenoxid-Analytik ausschöpfen

RIC Technologies hat eine Methode zur Bestimmung von Ethylenoxid (EO) in Sesamsamen vorgelegt, die sich an der EU-Referenzlabormethode [1] orientiert. Die Nachfrage nach einer entsprechenden Analytik hat in den zurückliegenden zwei Jahren offenbar zugenommen, nicht zuletzt deuten die zahlreichen Meldungen des Europäischen Schnellwarnsystems für Lebens- und Futtermittel (RASFF) in diese Richtung. Im Gespräch mit Dr. Oliver Lerch, Applikationsexperte und Head of Automated Sample Preparation bei GERSTEL, geht GERSTEL Aktuell der Frage nach dem Spektrum der Möglichkeiten nach, die Bestimmung von Ethylenoxid zu automatisieren.



GERSTEL Aktuell: Sehr geehrter Herr Dr. Lerch, Tatiana Cucu von RIC Technologies beschreibt in ihrer Arbeit zum Nachweis von Ethylenoxid in Sesamsamen und Kurkuma u. a. den Einsatz eines Automated Liner Exchange (GERSTEL-ALEX). Was aufgrund der in aller Regel matrixhaltigen QuEChERS-Extrakte vonnöten ist. Wie schätzen Sie die von Frau Cucu vorgestellte Methode ein?

Dr. Oliver Lerch: Sie ist sehr gut geeignet, das Analysenziel zu erreichen, sprich Ethylenoxid (EO) in Lebensmitteln sicher und zuverlässig zu bestimmen. Was sicher auch dem Sachverhalt geschuldet ist, dass sich Tatiana Cucu an der Methode des renommierten EU-Referenzlabors für Pestizidrückstände (Methoden für Einzelrückstände) am CVUA Stuttgart orientiert hat.

GERSTEL Aktuell: Welche technischen Einzelheiten sind hervorzuheben?

Dr. Oliver Lerch: Die Integration einer Säulenrückspülung ist ohne Frage wertvoll, um das GC/MS-System nicht mit stören-

den Hochsiedern zu überlasten. Das GERSTEL-ALEX-System wiederum verhindert einen Einbruch der Leistungsfähigkeit des Analysesystems aufgrund verschmutzter Liner. Das entlastet nicht zuletzt auch das Laborpersonal.

GERSTEL Aktuell: Was meinen Sie damit konkret?

Dr. Oliver Lerch: Kommt der MPS mit der ALEX-Option zum Einsatz, lassen sich Intervalle programmieren, nach denen der Liner automatisch gewechselt wird. Dafür braucht kein Labormitarbeiter, keine Labormitarbeiterin Sorge zu tragen oder überhaupt anwesend zu sein. Es kann sehr entlastend wirken bei den vielen Aufgaben im Labor, die tagtäglich anstehen, wenn ein Gerät 24/7 laufen kann und mögliche Leistungseinbußen vom System selbst kompensiert werden. Mehr noch: die „Sequence by Barcode“-Option kann dem Personal sogar die manuelle Erstellung der Analysensequenz abnehmen, die mithilfe von Barcodes und Daten aus dem LIMS automatisch erfolgt. Das ist aber eine andere Geschichte.



besondere Kurkuma-Extrakt, was sich durch das Verdunsten von EO aus dem Fläschchen erklären lässt, das mehrmals, bei Raumtemperatur gelagert, von der Injektionsnadel des MPS durchstochen wurde. Dessen ungeachtet betrug die Wiederholbarkeit der Wiederfindung 5 bis 6 %, was darauf hindeutet, dass der Verlust unter Verwendung des deutierten internen Standards korrigiert wird.

Anders als erwartet trat ein gewisser Verlust von 2-CE auf, das im Vergleich zu EO wenig flüchtig ist. Der Unterschied in den absoluten Flächen zwischen der ersten und fünften Injektion von etwa 40 % wird eindeutig durch aktive Stellen im Injektionsliner verursacht. Zusätzlich wurde eine gewisse Verzerrung der Peaks nach der Injektion von besonders matrixbeladenen Extrakten wie im Fall von Kurkuma beobachtet. Beleg dafür, dass die Injektion relativ schmutziger QuEChERS-Extrakte die Analyse von 2-CE beeinflusst. Die Implementierung der Option Automated Liner Exchange (ALEX) in die Analyse von EO und 2-CE ist daher ratsam. Unter Verwendung dieser Option wurden die

Liner spätestens nach 20 Injektionen (benutzerdefiniertes Zeitereignis) ausgetauscht, um sicherzustellen, dass die Akkumulation nichtflüchtigen Materials aus den Extrakten im Liner begrenzt und die Genauigkeit der Methode nicht beeinträchtigt ist. Die Integration der Vorsäulen-Rückspül-Option verhinderte nachweislich, dass große Mengen hochsiedender Verbindungen die analytische Säule erreichten. Die MS-Quelle wurde unter Einsatz der Rückspül-Option nur geringfügig kontaminiert. Es zeigte sich, wurde unmittelbar nach der Übertragung der Zielanalyten auf die analytische Säule mit der Rückspülung begonnen, hatte die Probe keinen oder nur geringen Einfluss auf die analytische Säule. Das heißt, die analytische Säule ist länger uneingeschränkt brauchbar und die MS-Quelle vor Verschmutzung geschützt.

Erfolgreiche Ethylenoxid-Analytik

Die hier beschriebene Methode zur Bestimmung von Ethylenoxid und 2-Chlorethanol wurde validiert, indem

GERSTEL Aktuell: Sehen Sie weiteres Automatisierungspotenzial?

Dr. Oliver Lerch: Bei der QuEChERS-Extraktion ist das so eine Sache. Die QuEChERS-Rohextrakte wiederum lassen sich automatisiert aufreinigen. Diesen Probenvorbereitungsschritt haben wir in der Vergangenheit bereits in zahllosen Applikationsbeispielen für unsere Kundinnen und Kunden erfolgreich automatisiert beziehungsweise auf den MPS übertragen.

GERSTEL Aktuell: Sehen Sie andere Möglichkeiten der Orientierung bei der Wahl der Analysenmethode?

Dr. Oliver Lerch: Bei der Ausgestaltung einer Analysenlösung kommt es immer auch, wenn nicht sogar zuallererst, auf die Anforderungen des Auftraggebers, der Auftraggeberin an. Als Gerätehersteller liefern wir unseren Kundinnen und Kunden Hard- und Software und wir beraten sie kompetent. Bei der Umsetzung der applikativen Details aber richten wir uns insbesondere nach deren Wünschen und Vorstellungen.

GERSTEL Aktuell: Haben Sie ein konkretes Beispiel vor Augen, anhand dessen Sie mögliche Unterschiede oder Variationen hervorheben können?

Dr. Oliver Lerch: Durchaus. Ein namhaftes, führendes Auftragslabor für Lebensmittelanalytik etwa wollte Ethylenoxid und 2-Chlorethanol in Anlehnung an das Lebensmittel- und Futtermittelgesetz (§ 64 LFGB L53.00-1) analysieren.

GERSTEL Aktuell: Was macht den Unterschied zur EU-Referenzmethode aus?

Dr. Oliver Lerch: Der zentrale Unterschied liegt darin, dass hier keine QuEChERS-Extraktion durchgeführt wird.

GERSTEL Aktuell: Worauf fußt die Probenvorbereitung?

Dr. Oliver Lerch: Insbesondere Schritte der Flüssig-Flüssig-Probenvorbereitung, einschließlich der Derivatisierung des EO, die sich allerdings, das macht den Unterschied, allesamt einfach und vollständig automatisieren, sprich auf den GERSTEL-MPS übertragen lassen.

GERSTEL Aktuell: Wie steht es um die Qualität der Analyse? Sind die damit erzielten Resultate mit denen der EU-Referenzmethode vergleichbar?

Dr. Oliver Lerch: Beide Methoden haben sich in der Praxis bewährt.

GERSTEL Aktuell: Welche würden Sie empfehlen?

Dr. Oliver Lerch: Es liegt nicht an uns, Methoden oder Verfahren zu empfehlen, sondern auf die Anforderungen unserer Kundinnen und Kunden zu reagieren und ihnen eine Analysenlösung anzubieten, die ihnen den größten Mehrwert bietet. Dass wir dazu in der Lage sind, haben wir hinreichend oft belegt, und zwar in vielen unterschiedlichen Applikationsbeispielen. Auch in puncto Ethylenoxid-Bestimmung. Apropos: Für Anwenderinnen und Anwender, die vor dieser Aufgabe stehen – ein Gespräch mit uns ist in jedem Fall interessant und lohnenswert.

GERSTEL Aktuell:

Sehr geehrter Herr Dr. Lerch, vielen Dank für das Gespräch.

REFERENZ

- [1] EURL-SRM – Analytical Observations Report. Analysis of Ethylene Oxide and its Metabolite 2-Chloroethanol by the QuOil or the QuEChERS Method and GC-MS/MS, Version 1.1, Dezember 2020



Wiederfindungsexperimente in dreifacher Ausführung bei drei verschiedenen Konzentrationen (0,05, 0,2, 0,5 mg/kg) auf Probenbasis durchgeführt wurden. Die Wiederfindung lag zwischen 84,5 und 100,6 % für EO sowie 88,8 und 106,2 % für 2-CE in den Sesam- und Kurkuma-Proben. Um einen Beleg für die Praxistauglichkeit der Methode zu erbringen, wurden repräsentative Lebensmittelproben, die im örtlichen Supermarkt gekauft wurden, analysiert. Ergebnis: Keine der Proben wurde positiv auf EO getestet, wohl aber alle auf 2-CE, und zwar zum Teil oberhalb der MRL-Werte. Die Genauigkeit der entwickelten Methode wurde mit Sesam-Referenzmaterial (freundlicherweise von einem Forschungspartner zur Verfügung gestellt) getestet und der erhaltene Wert lag nahe am berichteten Durchschnittswert von 4660 µg/kg (27,3 % CV).

Die Wiederfindung lag zwischen 85 und 106 %, mit guter Wiederholbarkeit sowohl für EO als auch für 2-CE. In Bezug auf die Sensitivität zeigte die entwickelte Methode LOQs für Sesam und Kurkuma (repräsentativ für die Lebensmittelkategorie Gewürze) unterhalb der derzeit festgelegten MRLs. Die Ergebnisse erwiesen sich sowohl für Sesam- als auch für Kurkuma-Proben als stabil, die RSDs für dreifache Extraktionen und Analysen für die Wiederfindungsexperimente lagen weit unter 20 %. Die Probenvorbereitung und der optimierte GC-MS/MS-Methodenaufbau lieferten zuverlässige Ergebnisse und Leistungsmerkmale, die zeigen, dass diese Methode zur Quantifizierung von EO und 2-CE bis hinunter zu regulierten Konzentrationen für Sesam- und

Gewürzproben verwendet werden kann. Das Verfahren bietet eine hohe Empfindlichkeit, Selektivität, Genauigkeit und insbesondere einen hohen Probendurchsatz bei minimaler Ausfallzeit im Zusammenhang mit der Wartung des Probenaufgabesystems, dem Austausch der analytischen Säule oder der Quellenreinigung.

REFERENZEN

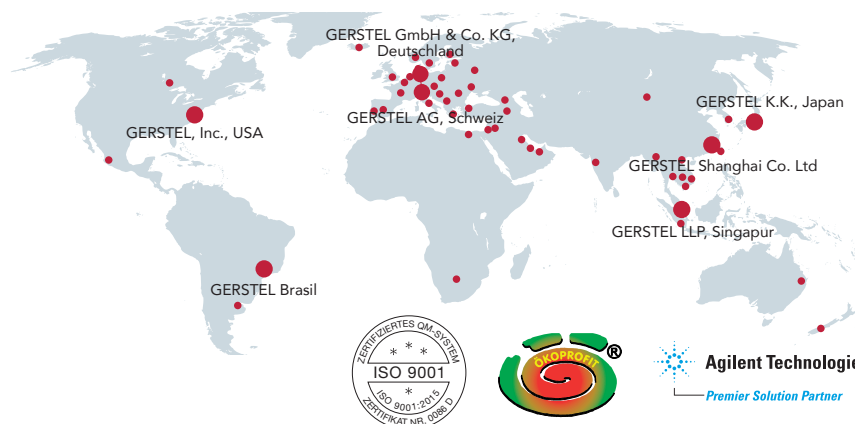
- [1] Regulation (EU) 2015/868 of 26 May 2015 amending Annexes II, III and V to Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council as regards maximum residue levels for 2,4,5-T, barban, binapacryl, bromophos-ethyl, camphochlor (toxaphene), chlorbufam, chloroxuron, chlozolate, DNOC, di-allate, dinoseb, dinoterb, dioxathion, ethylene oxide, fentin acetate, fentin hydroxide, flucycloxuron, flucythrinate, formothion, mecarbam, methacryfos, monolinuron, phenothrin, protham, pyrazophos, quinalphos, resmethrin, tecnazene and vinclozolin in or on certain products. Off. J. Eur. Union L 145/1 – 71 (2015).
- [2] Bericht aus dem Europäischen Schnellwarnsystem für Lebensmittel und Futtermittel 2020, Ethylen häufigster Warngrund, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), 06.10.2021, https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Fokusmeldungen/01_lebensmittel/2021/2021_10_06_HI_RASFF.html?nn=12429764
- [3] Regulation (EC) No 149/2008 of 29 January 2008 amending Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council by establishing Annexes II, III and IV setting maximum residue levels for products covered by Annex I thereto. Off. J. Eur. Union L 58/1 – 398 (2008).
- [4] EURL-SRM-Analytical Observation Report: Analysis of Ethylene Oxide and its metabolite 2-Chloroethanol by the QuOil or the QuEChERS method and GC-MS/MS. Dezember 2020. Link: https://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/srm/EurlSrm_Observation_EO_V1.pdf

GERSTEL

MAKING LABS WORK

GERSTEL GmbH & Co. KG
Eberhard-Gerstel-Platz 1
45473 Mülheim an der Ruhr

Folgen Sie uns:



www.gerstel.de

GERSTEL®, GRAPHPACK®, TWISTER® und TWICESTER® sind eingetragene Marken der GERSTEL GmbH & Co. KG. · Änderungen vorbehalten. Agilent® is a registered Trademark of Agilent Technologies, Inc. · LinkedIn, the LinkedIn logo, the IN logo and InMail are registered trademarks or trademarks of LinkedIn Corporation and its affiliates in the United States and/or other countries · Copyright by GERSTEL GmbH & Co. KG