

# Bestimmung von aromatischen Mineralölkohlenwasserstoffen mit mehr als 3 Ringsystemen mittels GCxGC-FID

Autoren: Michael Koch, Eileen Schulz, Thomas Behnke, Erik Becker  
Institut Kirchhoff Berlin GmbH ein Unternehmen von Mérieux NutriSciences

## HINTERGRUND

Mineralölkohlenwasserstoffe sind Gemische aus gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen: MOSH (*mineral oil saturated hydrocarbons*) sind paraffinartige und naphthenartige Kohlenwasserstoffe. MOAH (*mineral oil aromatic hydrocarbons*) sind aromatische, vor allem aus hoch alkylierten Systemen bestehende Kohlenwasserstoffe. Die LC-GC-FID (*liquid chromatography-gas chromatography-flame ionisation detection*) ermöglicht eine verlässliche Quantifizierung von MOAH als Summe im Siedebereich der n-Alkane ( $n = C_{10} - C_{50}$ ). [1] Die toxikologischen Risiken, die von den MOAH ausgehen, wurden jedoch von der EFSA (Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit) mit der Anwesenheit von 3- bis 7-Ring-MOAHs in Verbindung gebracht. [2] Durch den Einsatz von GCxGC-FID lassen sich die MOAH entsprechend ihrer Ringanzahl auftrennen und die entsprechenden Fraktionen quantifizieren. [3]

## METHODISCHER ANSATZ

### 1. Extraktion und Aufreinigung von Mineralöl aus der Probe

Die Probe wird nach Einwaage und Zugabe von Internen Standards mit n-Hexan extrahiert. Das gewonnene Fett wird verseift und epoxidiert, um die biogenen Störsubstanzen zu entfernen. Anschließend folgt eine SPE-Aufreinigung (*solid phase extraction*) auf Kieselgel.

### 2. „Fract and collect“: Abtrennung und Gewinnung von MOAH

Der Extrakt wird über die Normalphasenchromatographie (NP) auf einer Kieselgel-Säule aufgetrennt. Die gesamte MOAH-Fraktion wird entsprechend über die Retentionszeiten der internen Standards Diethylhexylbenzol (DEHB) und Perylen definiert.

### 3. GCxGC-FID Messung von MOAH

Die GCxGC-FID Messung erlaubt die Quantifizierung der >3-Ring-MOAH über die Festlegung eines >3-Ring-Bereiches auf dem Konturplot nach der Messung eines *Performance Mixes* (Abb. 1, A), der sämtliche Aromaten-Fractionen beinhaltet. Abhängig von der Probenmatrix kommt es zu Überlagerung des Polyaromaten-Bereiches mit den terpenischen Interferenzen im Konturplot (Abb. 1, B).

### 4. Trennung der MOAH Fraktion mit DACC bei Interferenzen

Eine zusätzliche DACC (*donor-acceptor complex chromatography*) LC-Trennung [4] erlaubt die Entfernung der Reste von terpenischen Interferenzen, die durch die Epoxidierung und Aufreinigung nicht vollständig eliminiert werden können. Sie eluieren in der Fraktion der Mono- und Diaromaten (MDA) (Abb. 1, C). Die Tri- und Polyaromaten (TPA) eluieren hingegen frei von Interferenzen und können durch GCxGC-FID quantifiziert werden.

## EPOXIDIERUNG

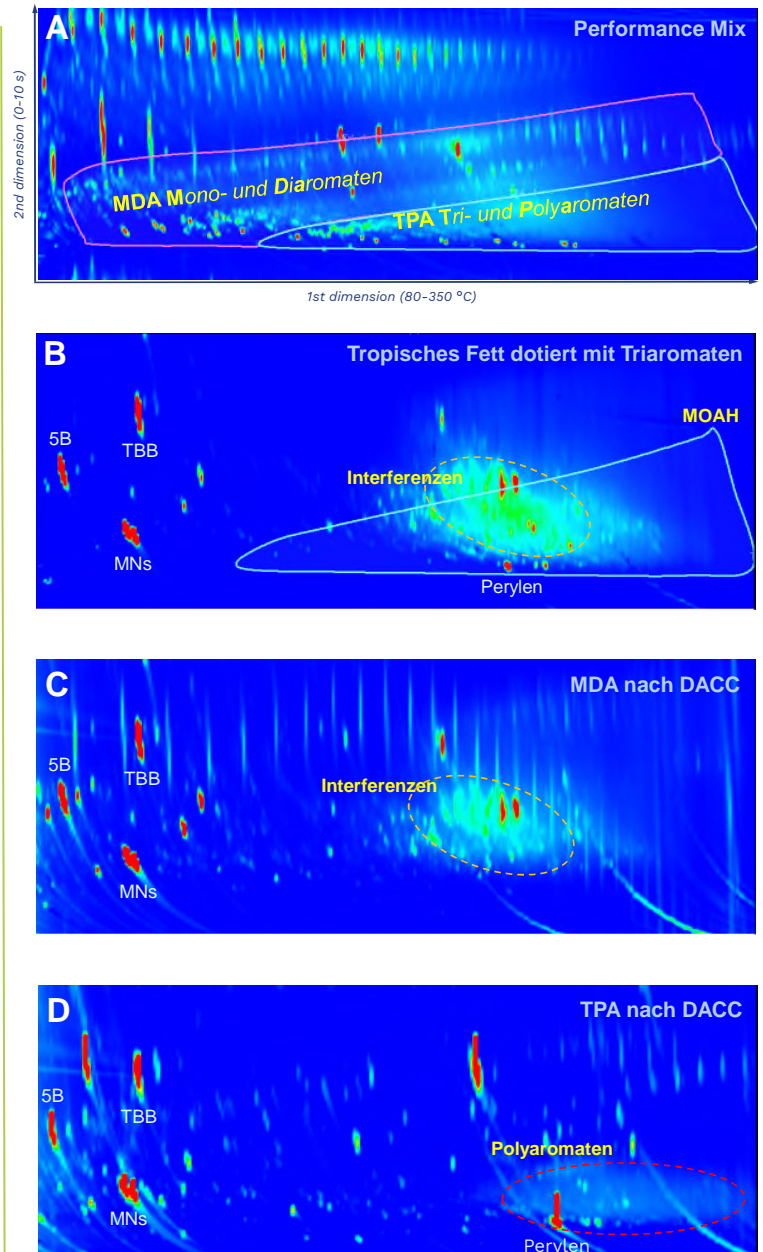
Einfluss der Epoxidierung (EPOX) auf den Gehalt an Tri- und Polyaromaten (TPA)  
Beispielmatrix: Tropisches Fett

MOAH-Fraktion	MOAH <sub>gesamt</sub> nach EPOX	TPA nach EPOX	TPA nach EPOX <sub>mild I</sub> *	TPA nach EPOX <sub>mild II</sub> **	TPA ohne EPOX
C <sub>10</sub> - C <sub>16</sub>	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
C <sub>16</sub> - C <sub>25</sub>	1,0	< 1	< 1	< 1	< 1
C <sub>25</sub> - C <sub>35</sub>	6,7	1,3	1,7	2,9	4,1
C <sub>35</sub> - C <sub>50</sub>	1,7	< 1	< 1	< 1	< 1
<b>Σ integriert C<sub>10</sub> - C<sub>50</sub></b>	<b>9,5</b>	<b>1,6</b>	<b>2,1</b>	<b>3,6</b>	<b>5,2</b>

\*mild I = 50% der EPOX-Reagenzien; \*\*mild II = 33% der EPOX-Reagenzien

## ZUSAMMENFASSUNG

Die GCxGC-Kopplung ist ein leistungsstarkes Verfahren für die Auftrennung der 1- und 2- von den >3-Ring-Aromaten. Die Anwesenheit von terpenischen Interferenzen erschwert jedoch die Quantifizierung. Eine zusätzliche DACC-Trennung kann die Interferenzen abtrennen. Die Epoxidierung hat einen bedeutenden Verlust von Polyaromaten zur Folge. Die Limitierungen von zweidimensionaler Gaschromatographie wurden näher untersucht und auf bestmögliche Weise umgangen. Die potentiellen (u.a. biogenen) Interferenzen, die einen Zielbereich im GCxGC überlagern, können durch eine optionale zusätzliche LC-Trennung entfernt und der epoxidierungsbedingte Polyaromaten-Verlust durch weitere Anpassung vermieden werden.



**Abbildung 1:** A Performance Mix mit den zugeordneten Aromaten-Bereichen. B Tropisches Fett dotiert mit Triaromaten, Triaromatenbereich ist interferiert. C Mono- und Diaromaten-Fraktion (MDA) abgetrennt mit DACC, die restlichen Interferenzen nach Epoxidierung eluieren in dieser Fraktion. D Tri- und Polyaromatenfraktion (TPA) nach DACC Trennung ist ohne Interferenzen, die Quantifizierung mit GCxGC-FID kann vorgenommen werden.

Interne Standards: 5B = Pentybenzol, TBB = Tri-tert-Butylbenzol, MNs = 1- und 2-Methylnaphthaline

## REFERENZEN

- [1] Bratinova, S., Robouch, P. and Hoekstra, E., Guidance on sampling, analysis and data reporting for the monitoring of mineral oil hydrocarbons in food and food contact materials - 2nd Edition, 2023.04.03
- [2] EFSA Rapid risk assessment on the possible risk for public health due to the contamination of infant formula and follow-on formula by mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH), 15th November 2019
- [3] Biedermann, M. et al., Quantification of mineral oil aromatic hydrocarbons by number of aromatic rings via comprehensive two-dimensional gas chromatography: First results in food J. of Chrom. Open, Vol. 2, Nov. 2022
- [4] Koch, M., Becker, E., Päch, M., Kühn, S., Kirchhoff, E., Separation of the mineral oil aromatic hydrocarbons of three and more aromatic rings from those of one or two aromatic rings, J. Sep. Sci. 43 (2020) 1089-1099.