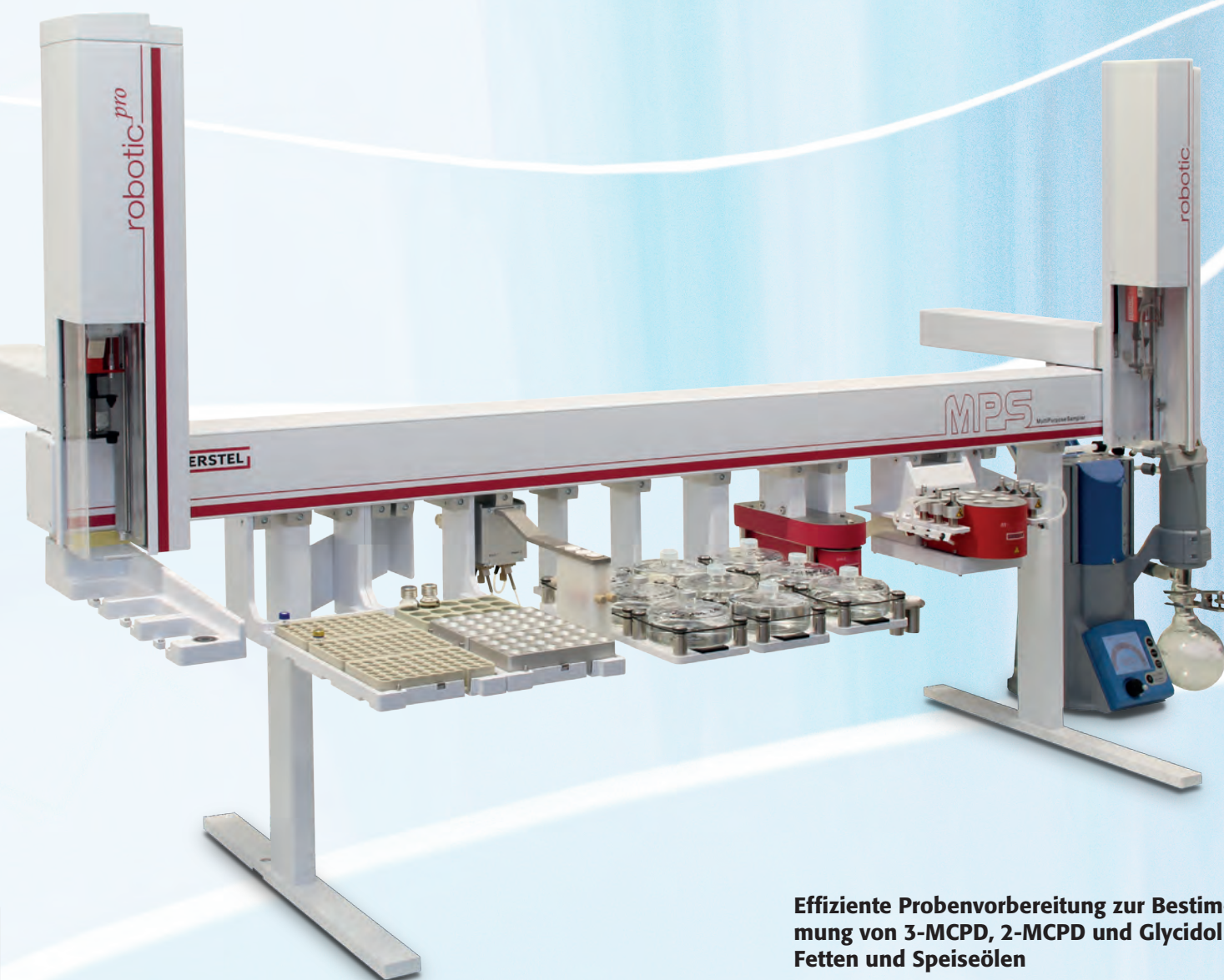


**GERSTEL**

SamplePrep-  
Solution  
**3-MCPD**



**Effiziente Probenvorbereitung zur Bestimmung von 3-MCPD, 2-MCPD und Glycidol in Fetten und Speiseölen**

**Automatisierung der Standard-Methode DGF C-VI 18 (10)**

**Hohe Stabilität und niedrigste Nachweisgrenzen dank Eindampfschritt**

Sample  
Prep  
Solution

# SamplePrepSolution 3-MCPD



**Bei der Raffination von Speiseölen können 2-MCPD, 3-MCPD und Glycidyl-Fettsäureester entstehen und das Produkt belasten. Die GERSTEL-3-MCPD-SamplePrepSolution erlaubt die Bestimmung der potentiell gesundheitsgefährdenden Kontaminanten gemäß DGF C-VI 18 (10).**

In Fetten und Ölen ist Glycerin in Form von Fettsäureestern (Triglyceriden) enthalten. Weil nicht alle Öle nativ, also naturbelassen verzehrfähig und haltbar sind, werden sie raffiniert und von unliebsamen Begleitstoffen befreit. Im Kontext dieses Reinigungs- und Veredelungsprozesses wird das Öl im Schritt der Desodorierung mit rund 200 bis 230 °C heißem Wasserdampf unter Vakuum behandelt, wobei unerwünschte geruchs- und geschmacksintensive sowie problematische flüchtige Verbindungen und Pestizidrückstände entfernt werden. Gleichzeitig forciert die Wärmebehandlung (insbesondere in Anwesenheit von Chlorid) die Substitution eines Triglycerid-Fettsäurerests durch ein Chloratom unter Bildung von 2-MCPD-Fettsäureestern respektive 3-MCPD-Fettsäureestern.

Aus 1,3-Diglyceriden entstehen unter diesen Bedingungen zum Teil Glycidyl-Fettsäureester. Diese Kontaminanten werden laut Bundesanstalt für Risikobewertung (BfR) als potentiell gesundheitsgefährdend eingestuft.



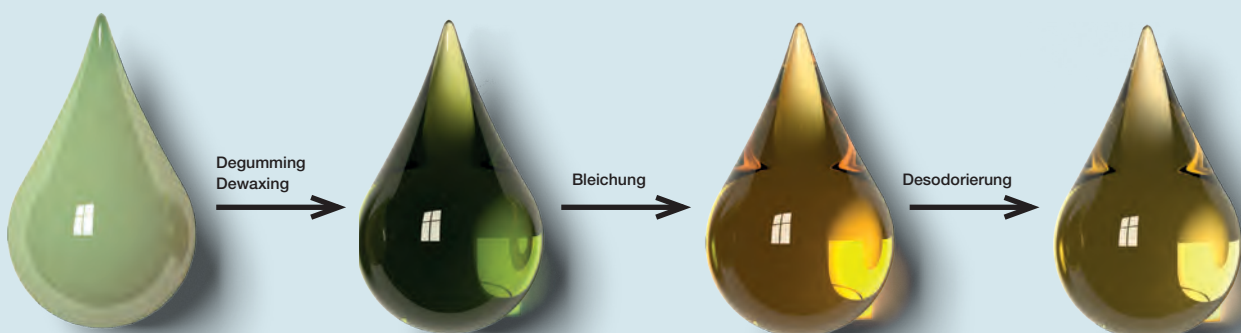
Für die Bestimmung von 3-MCPD, deren Fettsäuren sowie Glycidyl-Fettsäuren respektive Glycidol empfiehlt die Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaften (DGF) die Einheitsmethode DGF C-VI 18 (10), basierend auf einer komplexen Probenvorbereitung mit nachfolgender GC/MS-Detektion. Für die von GERSTEL entwickelte 3-MCPD-SamplePrepSolution wurde die DGF C-VI 18 (10) eins zu eins mit reduzierten Volumina automatisiert. Wahlweise kann auch 2-MCPD erfasst werden. Unter Verwendung des GERSTEL-MultiPurposeSamplers (MPS robotic) in der DualHead-Variante werden alle Schritte inklusive Liquid-Handling, einschließlich Flüssig-Flüssigextraktion, Einengen der Extrakte und Wiederaufnahme der Rückstände mit GC-kompatiblen Lösemitteln und auch die Derivatisierung der Analyten vollständig automatisch abgearbeitet. Bei GC/MS-Kopplung erfolgt die Durchführung zeitoptimiert. Da die Methode einen Anreicherungsschritt durch Eindampfen beinhaltet, lässt sich je nach Art des Öls bereits mit konventionellen Single-Quadrupol-Massenspektrometern eine ausreichende Sensitivität und Stabilität erzielen.

Mit der GERSTEL-3-MCPD-SamplePrepSolution lassen sich 24 Proben gemäß der Differenzmethode in 24 Stunden abarbeiten. Das entspricht 48 Analysenläufen.

Die GERSTEL-3-MCPD-SamplePrepSolution unterstützt die Standard-Methoden **ISO 18363-1**, **AOCS Cd 29c-13** und **DGF C-VI 18 (10)**.



Um Speiseöle verzehrfähig und haltbar zu machen, ist in vielen Fällen eine Raffination notwendig. Im Rahmen der dazu durchgeführten Schritte können sich 3-MCPD-, 2-MCPD- und Glycidol-Fettsäureester bilden. Durch Anpassung der Bedingungen lässt sich häufig eine verminderte Bildung der Kontaminanten erzielen.





MANUELL

- 100 mg Probe in ein Vial einwiegen
- zweites Vial mit Natriumsulfat als Trockenmittel befüllen (Trockenvial) - Optional

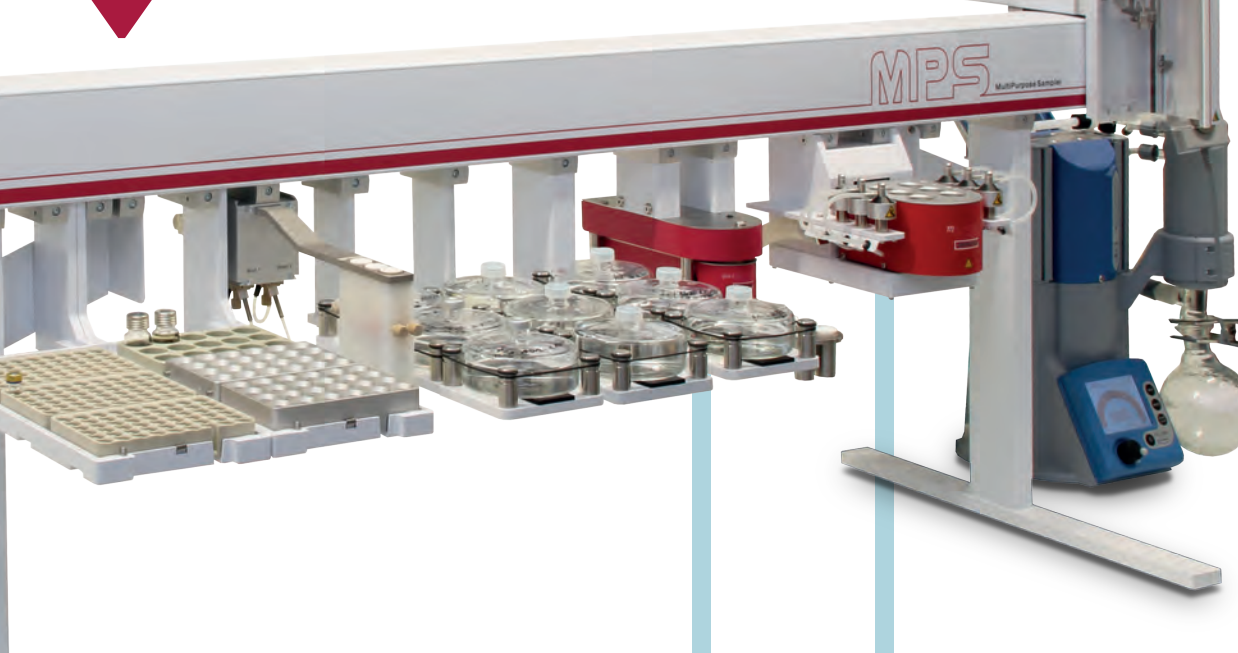
AUTOMATISIERT MIT DEM MPS

- Zugabe von MTBE zur Probe
- Zugabe von ISTD-Lösung und Mischen bzw. Aufschmelzen bei festen Proben
- Zugabe von MeOH/NaOH-Lösung
- Schütteln und Inkubieren
- Zugabe von NaCl-Lösung (Ansatz A) bzw. NaBr-Lösung (Ansatz B)
- Zugabe von n-Hexan
- Schütteln und Inkubieren
- Hexanphase verwerfen
- Extraktion der Matrix mit n-Hexan zweimal wiederholen
- mehrmalige Extraktion der Analyten mit MTBE/Ethylacetat 3:2 (v/v) und Transfer der organischen Phasen in ein neues Vial
- Zugabe von Phenylboronsäure-Lösung
- Eindampfen und Derivatisierung im <sup>m</sup>VAP (50 °C, Unterdruck)
- Aufnahme des Derivates in Isooctan
- Aufgabe in das GC/MS (MS)-System, falls integriert

Darstellung der manuell erforderlichen und der vom GERSTEL-MultiPurposeSampler (MPS) automatisiert umgesetzten Schritte der DGF-Einheitmethode C-VI 18 (10) zur Bestimmung von 2-MCPD und 3-MCPD. Am Ende der oben beschriebenen Prozedur erfolgt – je nach Gerätekonfiguration – die Aufgabe der Probe in das GC/MS-System.



Die Scheduler-Ansicht in der MAESTRO-Software zeigt den zeitlichen Ablauf von Probenvorbereitung und Analyse. In 24 Stunden lassen sich 24 Proben nach dem Differenzverfahren bestimmen. Das entspricht insgesamt 48 Analysenläufen.



### GERSTEL-quickMIX

quickMix ermöglicht ein extrem schnelles und effizientes Mischen und Extrahieren von Proben als Teil der automatisierten Probenvorbereitung. Die Mischstärke ist sehr überzeugend und vergleichbar mit der eines Vortex-Mixers. Damit eignet sich die Option optimal für die effiziente Extraktion von Ölproben. Für den quickMix wird die Probe auf einem speziellen Probenteller positioniert, der bis zu 6 Proben gleichzeitig aufnehmen kann.



### GERSTEL-<sup>m</sup>VAP

GERSTEL-<sup>m</sup>VAP ermöglicht es, bis zu sechs Proben parallel einzudampfen. Vakuum, Temperatur und Schüttelgeschwindigkeit werden optimal auf die Analyten abgestimmt. Dank <sup>m</sup>VAP werden nicht nur die Nachweisgrenzen verbessert; ebenso wird im Eindampfschritt überschüssiges Derivatisierungsreagenz entfernt. Das ermöglicht eine hohe Systemstabilität und dauerhaft richtige Ergebnisse. Je nach Art des Öls lässt sich aufgrund der Anreicherung bereits mit konventionellen Single-Quadrupol-Massenspektrometern eine ausreichende Sensitivität erzielen.





# Applikative Details...

Die GERSTEL-AppNote 191 [1] bietet eine detaillierte Übersicht über die Leistung der GERSTEL-3-MCPD-SamplePrepSolution. Unter anderem konnte bestätigt werden, dass die Ergebnisse der automatisierten Probenvorbereitung mit denen einer manuellen Aufarbeitung übereinstimmen. Die Anwendbarkeit für unterschiedliche Öle wurde betrachtet, Linearität und Wiederholbarkeit wurden untersucht.

Alle Ergebnisse zeigen die hervorragende Eignung der Lösung für den Routine-Betrieb.

[1] Lucas, D.; Hoffmann, A.; Gil, C. Fully Automated Determination of 3-MCPD and Glycidol in Edible Oils by GC/MS Based on the Commonly Used Methods ISO 18363-1, AOCS Cd 29c-13, and DGF C-VI 18 (10) GERSTEL AppNote No. 191, 2017



GERSTEL Application Note No. 191, 2017

**3-MCPD and Glycidol contamination.** Table 1 shows the results from assay B, listing the amount of 3-MCPD determined in three different edible oil samples as well as the reference values.

**Table 1. 3-MCPD amount found in three different edible oils in mg/kg.**

3-MCPD	Amount [mg/kg]	
	Reference	Automated
Oil 1	0.77	0.68
Oil 2	0.68	0.63
Oil 3	0.27	0.29

For a given edible oil sample, the difference between the results for assays A and B multiplied by the previously determined conversion factor is used to calculate the amount of Glycidol in the sample. In table 2, the amounts obtained using this method are listed along with reference values.

**Table 2. Glycidol amount found in three different edible oils in mg/kg.**

Glycidol	Amount [mg/kg]	
	Reference	Automated
Oil 1	0.14	0.12
Oil 2	0.44	0.31
Oil 3	0.11	0.06

To demonstrate the good repeatability of the automated sample preparation method, five samples of the same edible oil were analyzed undergoing individual sample preparation and analysis. Table 3 shows the repeatability based on the entire sample preparation procedure and the subsequent GC/MS analysis.

**Table 3. Repeatability for 3-MCPD and Glycidol (n=5 samples).**

#	Amount [mg/kg]	
	3-MCPD	Glycidol
1	0.77	0.14
2	0.68	0.12
3	0.68	0.44
4	0.27	0.11
5	0.29	0.06

**CONCLUSIONS**  
In this work, we have shown that method ISO 18363-1 can be automated using the GERSTEL MPS and that the results obtained correlate well with reference data. This method is similar to two other frequently used methods: AOCS Cd 29c-13 and DGS C-VI 18 (10). The excellent relative standard deviations achieved for the complete process including GC/MS analysis speak in favor of the presented automation solution.

The work presented here involves an automated evaporation step as prescribed in the abovementioned official methods. This ensures that for most matrices, the required limits of detection can be reached using a single quadrupole mass spectrometer (MSD). A further important aspect of the evaporation step is that it removes excess derivatization reagent, which could otherwise build up in the GC/MS system and influence system stability.

**OUTLOOK**  
The described automation steps are not limited to the presented method. Such methods have already been tested for derivatization methods like the recently presented 3 in 1 approach, and can be adapted for that method with similar performance. The presented method has the advantage of being able to analyze a sample for Glycidol, 3-Monochloropropanediol (3-MCPD) and additionally 2-Monochloropropanediol (2-MCPD), all in a single run.

In addition to extracting and determining MCPD and Glycidol esters, the described automation platform can also extract and determine PAHs from edible oils using automated solid phase extraction combined with GC/MS determination.

**LITERATURE**  
[1] <http://www.bfr.bund.de>

GERSTEL Application Note No. 191, 2017

**RESULTS AND DISCUSSION**

**Chromatogram m/z 198:** Top: Virgin olive oil used as blank oil. Middle: Edible oil sample B (3-MCPD). Bottom: Edible oil sample assay A (3-MCPD + Glycidol).

The linearity of the method was verified by analyzing virgin olive oil spiked at five different levels. This was performed for both assays. In figure 5, the excellent linearity ( $R^2 > 0.9998$ ) achieved for both assays from 0.12 – 1.9 mg/kg is shown.

**Conditions:**  
3 µL injection volume  
baffled liner, deactivated solvent vent  
40°C (0 min); 12°C/s; 300°C (5 min)  
30 m Rxi-17 sil ms (Restek)  
d = 0.25 mm d<sub>i</sub> = 0.25 µm  
He, constant flow = 1 mL/min  
50°C (2 min); 10°C/min; 200°C (20°C/min; 300°C (5 min)  
Selected ion monitoring SIM  
3-MCPD: 196/198/147 and 3-MCPD-d5: 201/203/150 and

[www.gerstel.de](http://www.gerstel.de)

**GERSTEL GLOBAL ANALYTICAL SOLUTIONS**

**GERSTEL, Inc., USA**  
+1 410 - 247 5885  
sales@gerstelusa.com

**GERSTEL BRASIL**  
+55 11 5665 8931  
gerstel\_brasil@gerstel.com

**GERSTEL GmbH & Co. KG, Deutschland**  
+49 208 - 7 65 03-0  
gerstel@gerstel.de

**GERSTEL AG, Schweiz**  
+41 41 - 9 21 97 23  
gerstelag@ch.gerstel.com

**GERSTEL K.K., Japan**  
+81 3 57 31 53 21  
info@gerstel.co.jp

**GERSTEL Co. Ltd, Shanghai**  
+86 21 50 93 30 57  
china@gerstel.com

**GERSTEL LLP, Singapur**  
+65 6779 0933  
sea@gerstel.com

**ISO 9001**  
ZERTIFIZIERTES QMS-SYSTEM  
ISO 9001:2015  
ZERTIFIKAT NR. 02680

**OKOPROFIT®**

**Agilent Technologies**  
Premier Solution Partner

GERSTEL®, GRAPHPACK®, Twicester and TWISTER® sind eingetragene Marken der GERSTEL GmbH & Co. KG. Änderungen vorbehalten. Copyright by GERSTEL GmbH & Co. KG

S00135-044-01