

## Zusammenfassung

Die Herstellung qualitativ hochwertiger und sicherer Lebensmittel geht mit der sorgfältigen Reinigung und Desinfektion der verwendeten Anlagen im Lebensmittelbetrieb einher. Die Anwesenheit von Säuren und Laugen nach erfolgter Cleaning in Place (CIP)-Reinigung wird standardgemäß über den Leitwert bestimmt, gibt jedoch keinen Aufschluss über die Zusammensetzung und Gehalte von Rückständen aus den Reinigungsmitteln, wie Tenside, Lösungsvermittler und Biocide. Wirkstoffe, die als Pestizide (Benzoldimethylalkylammoniumchlorid und Dialkyldimethylammoniumchlorid) zugelassen sind, erfordern besonders niedrige Bestimmungsgrenzen, um die jeweiligen rechtlichen Vorgaben zu erfüllen [4]. Rückstände anderer Substanzen sollten so gering wie möglich sein. Die Validierung für alle Analyte erfolgte daher nach den Kriterien der Pestizidanalytik gemäß SANTE 11312/2021 [2]. Für jeden Analyten konnte die geforderte Wiederfindung von 70 – 120 % im Konzentrationsbereich der Bestimmungsgrenze (LOQ, 0,005 - 0,05 mg/kg) erreicht werden. Für die Permeate der Umkehrosmoseanlage konnte anschließend in Prozesskontrollen gezeigt werden, dass alle Analyte unter der Bestimmungsgrenze der validierten Methode lagen. Diese neuen Kriterien sind nun Grundlage für die Bewertung des Einsatzes des bei der Umkehrosmose gewonnenen Wassers zur Reinigung von Produktionsanlagen in einer Molkerei.

## Hintergrund

Im Rahmen stetiger Prozessoptimierung wird seit Bestehen des Milchverarbeitungsstandortes Leppersdorf ein nachhaltiges Wassermanagement im Hinblick auf ökonomische und ökologische Gesichtspunkte priorisiert. In Molkereien werden circa 80 % des Frischwasserbedarfes für die Reinigungszyklen von Produktionsanlagen aufgewendet. Daraus ergibt sich für die Ressource Wasser ein möglichst effizienter und sparsamer Einsatz. In der Milchverarbeitenden Industrie ist die Membranfiltration durch seine vielseitigen Anwendungen und Vorteile zu einem nahezu konkurrenzlosen Verfahren bei der Prozessierung von unterschiedlichen Produkten wie Milch oder Molke geworden [1]. Durch den wasserreichen Rohstoff Milch kann bei Membranfiltrationsprozessen eine nachhaltige Wertschöpfung in die Praxis umgesetzt werden. Im Verarbeitungsprozess kann während der Konzentrierung/Filtration mittels Umkehrosmose (reverse osmosis, RO) das anfallende RO-Permeat, das keiner weiteren Verwendung unterliegen würde, in ausreichenden Mengen entnommen und für spätere Reinigungszwecke genutzt werden (Abbildung 1). Die Verwendung des RO-Permeates als Frischwasserersatz in Reinigungsvorgängen kann aber nur nach erfolgter Risikobewertung im Hinblick auf migrierende Reinigungsmittel erfolgen. Bis heute werden industrielle Reinigungsprozesse hauptsächlich durch den Leitwert, den pH-Wert und/oder die Messung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) kontrolliert und bewertet. Vor dem Hintergrund, dass hierbei Reinigungsmittelrückstände nicht erfasst werden können, erfolgte die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Reinigungsmittelrückständen (Abbildung 2) in RO-Permeat mittels LC-MS/MS.

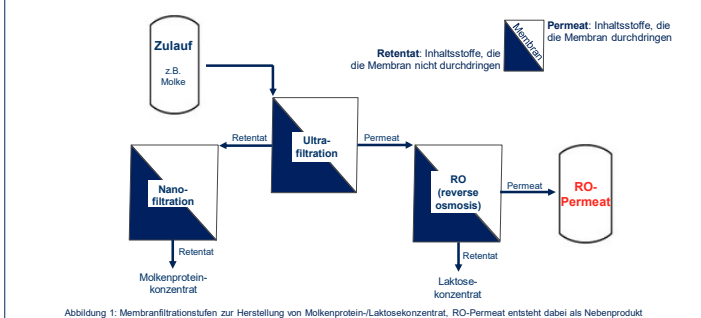


Abbildung 1: Membranfiltrationsstufen zur Herstellung von Molkeprotein- und Laktosekonzentrat. RO-Permeat entsteht dabei als Nebenprodukt.

## Probenvorbereitung

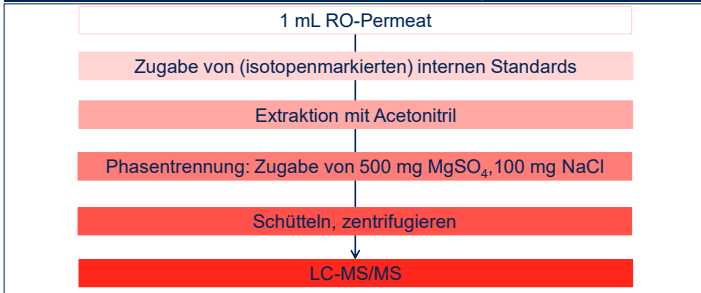


Abbildung 2: Strukturformeln für eine Auswahl an Analyten, nach Funktion geordnet.

## LC-MS/MS-Parameter

Analyt (ESI positiv)	LOQ [mg/kg]	Precursor	Product	CE [V]	Analyt (ESI positiv)	LOQ [mg/kg]	Precursor	Product	CE [V]
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on	0,020	116	53	58	Diocetyltrimethylammoniumchlorid	0,005	270	41	76
		116	101	29			270	158	35
2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on	0,005	214	102	20	Didecyltrimethylammoniumchlorid	0,005	326	41	110
		214	84	58			326	186	39
1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on	0,050	152	77	41	Didodecyltrimethylammoniumbromid	0,005	382	41	98
		152	134	31			382	214	43
5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on	0,020	150	58	36	Ditetradecyltrimethylammoniumbromid	0,005	438	41	103
		150	87	46			438	242	49
Dimethyldodecylamin	0,005	214	57	27	Dimethyldodecylbetain	0,005	272	58	53
		214	85	26			300	104	28
Dimethyltetradecylamin	0,005	242	57	28	Dimethyltetradecylbetain	0,005	300	58	62
		242	71	28			300	58	62
Dimethyldodecylamin-N-oxid	0,002	230	58	52	Natriumcuculsulfonat	0,010	199	183	-33
		258	58	60			199	80	-51
Dimethyltetradecylamin-N-oxid	0,002	258	240	24	LAS-C10	0,050	297	183	-44
		248	91	29			297	119	-72
Benzoldimethylalkylammoniumchlorid	0,005	248	156	25	LAS-C11	0,050	311	183	-54
		276	91	32			311	119	-74
Benzoldimethyldodecylammoniumchlorid	0,005	276	184	26	LAS-C12	0,050	325	183	-50
		304	91	31			325	119	-83
Benzoldimethyltetradecylammoniumchlorid	0,005	304	212	29	LAS-C13	0,050	339	183	-56
		288	91	62			339	119	-69
Benzoldimethylhexadecylammoniumchlorid	0,005	332	240	30	SAS-C14	0,010	277	80	-32
		360	91	79			291	80	-32
Benzoldimethylhexadecylammoniumchlorid	0,005	360	268	32	SAS-C15	0,010	305	80	-38
		388	91	81			305	80	-38
Benzoldimethyltetradecylammoniumchlorid	0,005	388	296	35	SAS-C16	0,010	319	80	-38
		388	296	35			319	80	-38

Tabelle 1: Bestimmungsgrenzen (LOQ = Limit of Quantification) und Massenübergänge der Analyten mit zugehörigen Kollisionsenergien (CE = collision energy)

### ESI positiv

Säule: Kinetex XB-C18, Phenomenex  
Mobile Phase A: MQ-Wasser + 0,1 % FA  
Mobile Phase B: Acetonitril + 0,1 % FA

### ESI negativ

Säule: Acclaim™ Surfactants Plus, Thermo Scientific  
Mobile Phase A: Ammoniumacetat, 0,1 M, pH 5  
Mobile Phase B: Acetonitril

## Ergebnisse

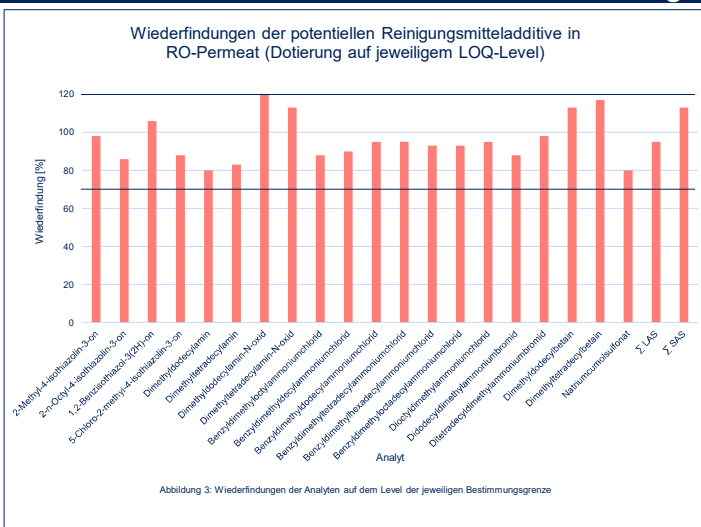


Abbildung 3: Wiederfindungen der Analyten auf dem Level der jeweiligen Bestimmungsgrenze

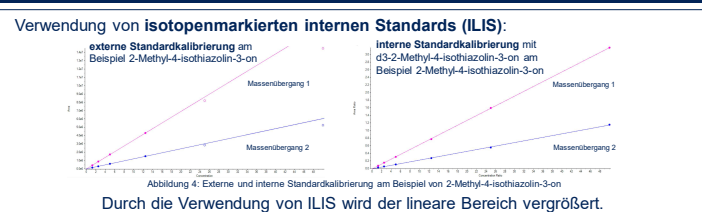


Abbildung 4: Externe und interne Standardkalibrierung am Beispiel von 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on

Durch die Verwendung von ILIS wird der lineare Bereich vergrößert.

Carry-over: stark belastete Proben hinterlassen Rückstände in der HPLC!

Analyt	C <sub>Probe</sub> [ng/mL]	C <sub>1, Blindprobe</sub> [ng/mL]	C <sub>2, Blindprobe</sub> [ng/mL]
Σ LAS	5222,8	10,2	0,50

C<sub>LOQ (ΣLAS)</sub> = 12,5 ng/mL

Hochkonzentrierte Proben erfordern zwei anschließende Lösungsmittelinjektionen, um die nachfolgende Probe quantifizieren zu können.

Prozesskontrolle: Untersuchung von RO-Permeat

Tank Nr.	Anzahl Proben	Analytgehalte [mg/kg]
1	1	alle < LOQ
2	7	alle < LOQ
3	2	alle < LOQ
4	1	alle < LOQ
5	9	alle < LOQ

Tabelle 4: Untersuchung von RO-Permeat (Produktionskontrolle)

## Literatur

- [1] Melin, Thomas und Rautenbach, Robert (2007). „Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung“. Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [2] European Commission, Directorate-General for health and food safety, „Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed“. SANTE 11312/2021
- [3] B. Sonnberger, Umweltaspekte der Reinigungschemie. Renningen-Malmsheim: expert Verlag, 2000
- [4] Delegierte Verordnung (EU) 2016/127 zur Ergänzung der Verordnung (EU) Nr. 609/2013 des Europäischen Parlaments und des Rates im Hinblick auf die besonderen Zusammensetzungs- und Informationsanforderungen für Säuglingsnahrung und Folgenahrung und hinsichtlich der Informationen, die bezüglich der Ernährung von Säuglingen und Kleinkindern bereitzustellen sind. Europäische Kommission, 25.09.2015