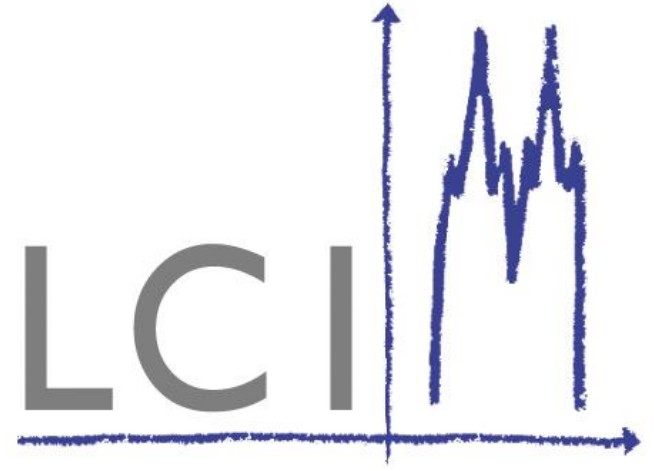


Kein MOSH/MOAH in frischen Kakaofrüchten



Anna Dingel, Reinhard Matissek

LCI, Lebensmittelchemisches Institut des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie (BDSI), Adamsstraße 52-54, 51063 Köln, www.lci-koeln.de

Was sind MOSH/MOAH?

Mineralöle sind hochkomplexe Mischungen aus einer Vielzahl von Verbindungen. MOSH (engl. Mineral Oil Saturated Hydrocarbons) sind hierbei gesättigte Mineralölkohlenwasserstoffe in offenkettiger (z.B. Paraffine, engl. alkanes) oder cyclischer (z.B. Naphthene, engl. cycloalkanes) Form. MOAH (engl. Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons) umfassen aromatische Kohlenwasserstoffe; diese bestehen aus hoch-alkylierten mono- und/oder polyaromatischen Ringsystemen.

Hinter diesen zwei Gruppenbezeichnungen verbirgt sich eine große Vielzahl von verschiedenen Verbindungen, die in hochkomplexen Mischungen im Lebensmittel nachgewiesen werden können. Die Analyse von Einzelverbindungen ist aufgrund dieser enormen Anzahl nicht möglich, so dass man als Resultat einer gaschromatographischen Analyse – getrennt für jede Fraktion (MOSH und MOAH) – keine diskreten Signale, sondern unaufgelöste Peakhaufen, sog. humps erhält. (siehe Abb. 1).

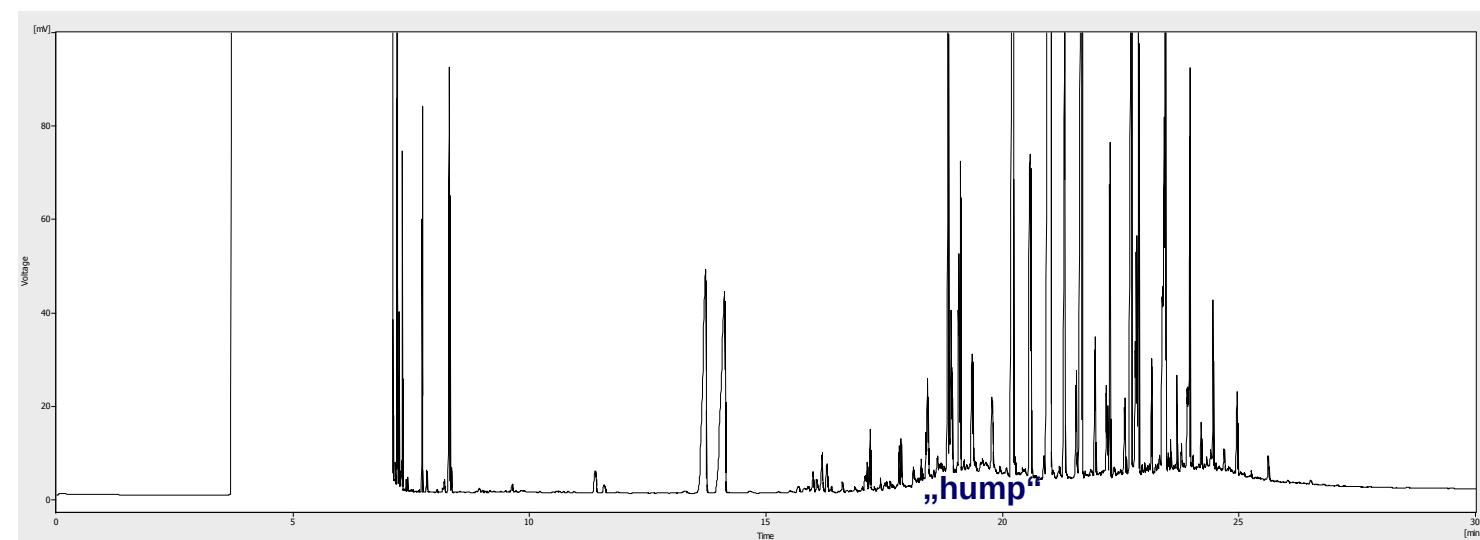


Abbildung 1: GC-FID-Chromatogramm (MOSH) einer Zartbitterschokolade (Σ MOSH = 2,9 mg/kg).

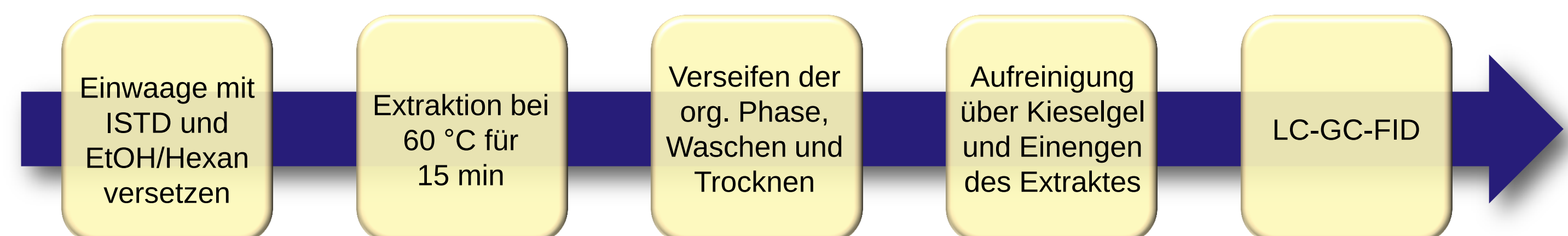
Kakao- und Schokoladenerzeugnisse können während der gesamten Verarbeitungskette von der Kakaofrucht bis hin zur fertigen Schokolade vielfältigen Eintragungsmöglichkeiten unterliegen. In dieser Studie soll geprüft werden, ob MOSH/MOAH in frischen Kakaofrüchten abwesend sind.

Theobroma cacao



Rund um den Äquator wird Kakao (*Theobroma cacao*) in den drei verschiedenen Varietäten Criollo, Forastero und Trinitario angebaut. Als Früchte werden – je nach Reifegrad grüne, gelbe oder violette – ca. 20 cm lange Trockenbeeren geerntet. Hier sind 20–40 Samen in weißlichem Fruchtmus, der sog. Pulpa um eine zentrale Achse eingebettet. Direkt nach der Ernte wird die Pulpa mitsamt der Samen entnommen und fermentiert. Durch die dabei stattfindende Essigsäure- und alkoholische Gärung werden Bitterstoffe abgebaut und charakteristische Aromastoffe gebildet. Die so gewonnenen Kakaobohnen werden vor der Verschiffung gewaschen, getrocknet und sortiert [1].

online LC-GC-FID



Die Probenvorbereitung der Kakaosamen und Pulpa erfolgte nach dem angegebenen Aufarbeitungs-schema; die nachfolgende Analyse mittels online LC-GC-FID orientiert sich an den in der Literatur beschriebenen Methoden [2, 3].

Die so erreichte Trennung von MOSH und MOAH wurde auch zur Fraktionierung der Probenextrakte für die zusätzlichen GCxGC-ToF-MS Messungen herangezogen.



GCxGC-ToF-MS

Die separierten Fraktionen wurden zusätzlich auch mittels GCxGC-ToF-MS untersucht; die Messung erfolgte in Anlehnung an bereits publizierte Methoden [4]. Es ist ersichtlich, dass die MOSH-Fractionen frischer Kakaosamen von natürlichen, ungeradzahligen n-Alkanen – als Decarboxylierungsprodukte von Fettsäuren – dominiert werden. Der Hauptbereich liegt im Bereich C19–C33 mit Schwerpunkt bei C23 (siehe Abb. 3).

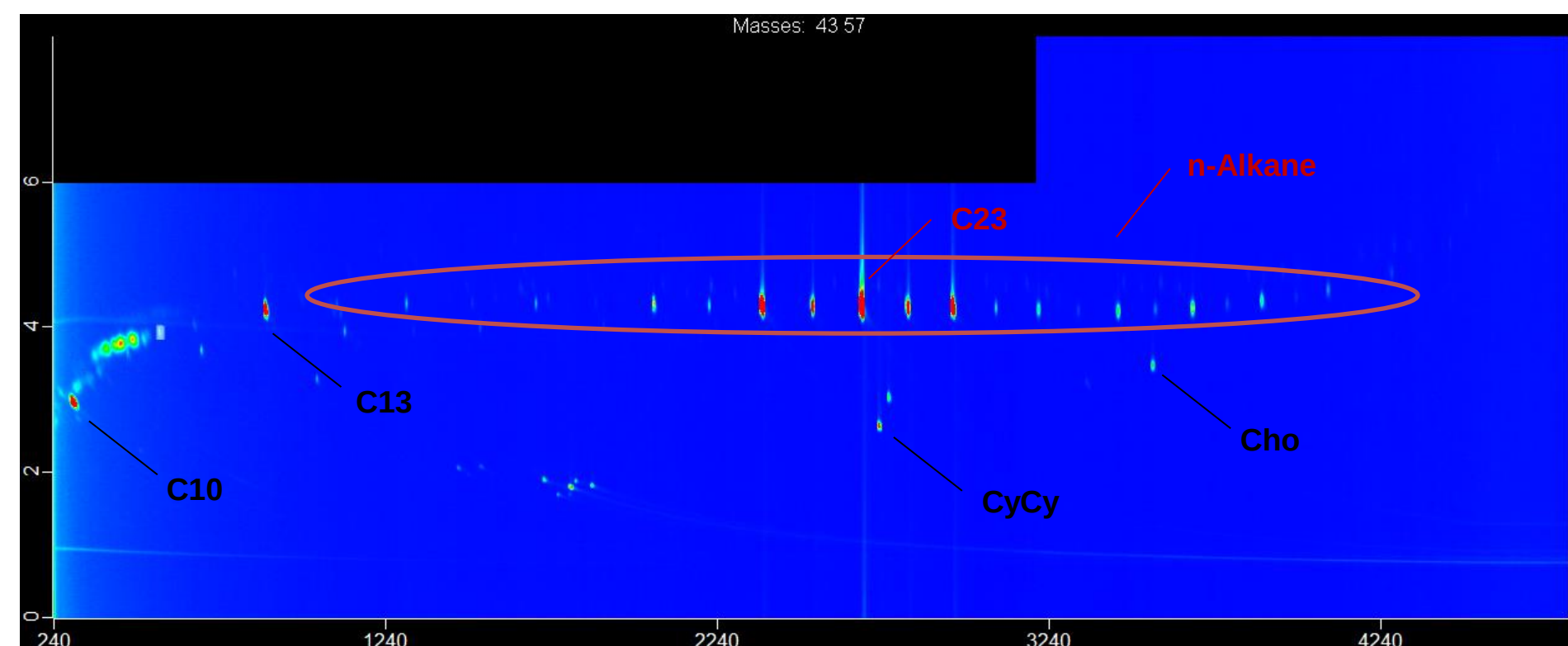


Abbildung 3: GCxGC-ToF-MS Contour-Plot der MOSH-Fraktion einer frischen Kakaofrucht (Leco Pegasus 4D mit Rxi®-17Sil MS (20 m) und Rxi®-1 MS (2 m)). Mit den Wächtersubstanzen C10, C13, CyCy und Cho.

Anhand der MOAH-Contour-Plots (hier nicht dargestellt) kann gezeigt werden, dass die isolierten Signale biogenen Sesquiterpen-Strukturen zugeordnet werden können. Diese werden in der MOAH-Fraktion miterfasst, zählen jedoch zu den analytischen Interferenzen.

Probenpool

Im Rahmen dieser Studie wurden zehn frische Kakaofrüchte aus den Provenienzen Nicaragua und Elfenbeinküste untersucht. Die Kakaofrüchte wurden entweder gekühlt oder tiefgekühlt aus der Anbauregion geliefert und direkt nach der Ankunft bis zur Analyse bei -18 °C gelagert. Die Kakaofrüchte wurden im Labor manuell aufgeschlagen, die Kakaosamen von der Pulpa separiert und beide Anteile getrennt voneinander analysiert.

In den frischen Kakaosamen und der separierten Pulpa konnte weder MOSH noch MOAH oberhalb der Nachweisgrenze (NG = 0,2 mg/kg) nachgewiesen werden.

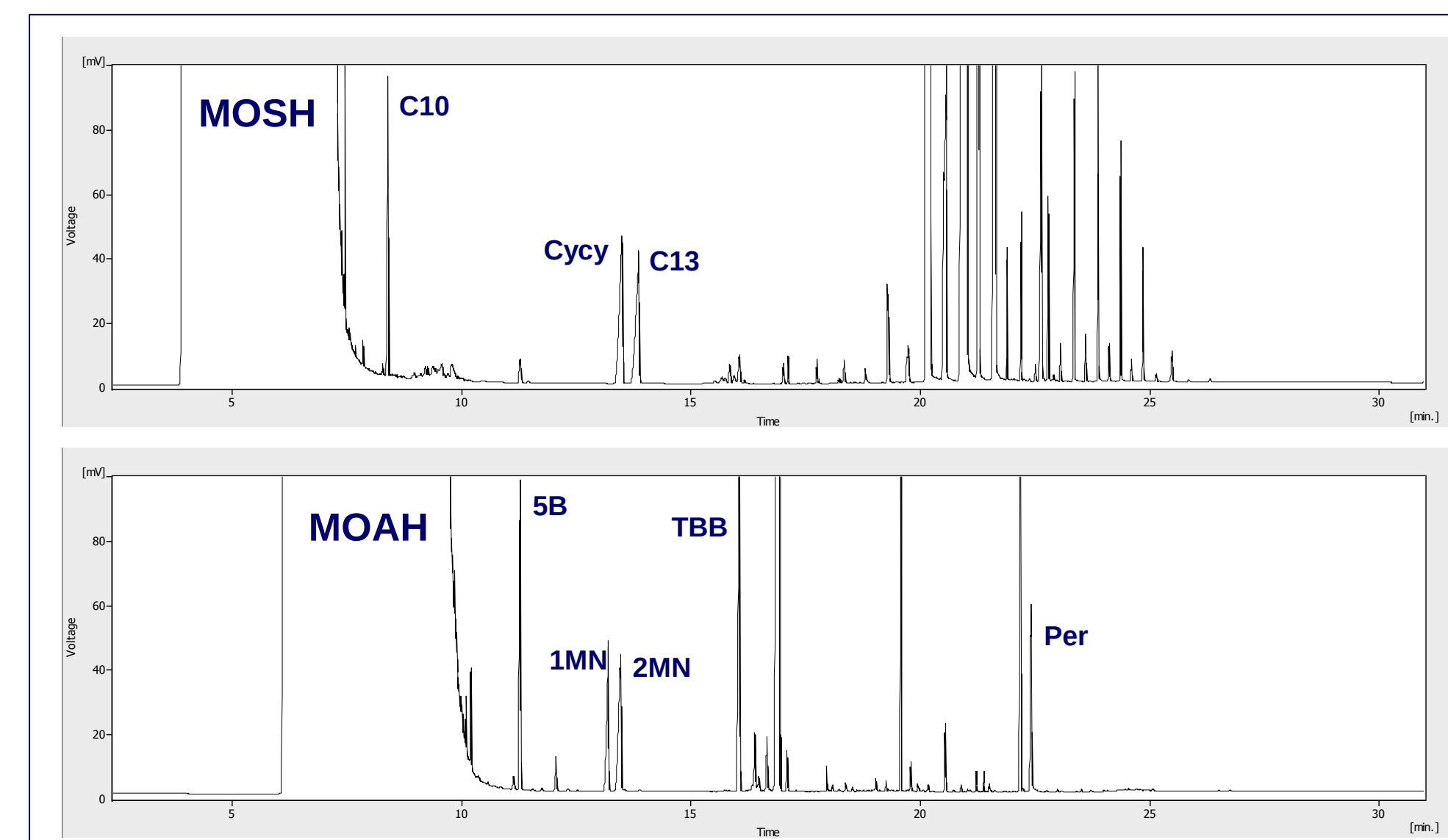


Abbildung 2: GC-FID-Chromatogramme von frischen Kakaosamen (<0,5 mg/kg). Mit den Wächtersubstanzen Decan (C10), Bicyclohexyl (CyCy) und Tridecan (C13) für MOSH (oben) und Pentybenzol (5B), 1-Methylnaphthalin (1MN), 2-Methylnaphthalin (2MN), Tri-tert. Butylbenzol (TBB) und Perylen (Per) für MOAH (unten).

Die in den MOSH-Chromatogrammen überwiegenden diskreten Signale sind, neben den zudotierten Wächtersubstanzen, den in den Kakaosamen natürlich-erweise vorkommenden n-Alkanen zuzuordnen (siehe Abb. 2).

Fazit

In zehn untersuchten frischen Kakaofrüchten konnten weder MOSH noch MOAH nachgewiesen (NG = 0,2 mg/kg) werden. Die in den Fraktionen erkennbaren natürlichen Interferenzen führen zu diskreten Signalen und nicht zu chromatographisch unaufgelösten „humps“, wie sie für MOSH/MOAH-Kontaminationen typisch sind. Durch die zusätzliche Bestätigung mittels GCxGC-ToF-MS ist eine Differenzierung möglicher Mineralöleinträge von biogenen Inhaltsstoffen im Kakao eindeutig möglich und Fehlinterpretationen können ausgeschlossen werden.

Anhand der Ergebnisse dieser Studie kann gezeigt werden, dass sowohl die Samen als auch die Pulpa frischer Kakaofrüchte (N=10) frei von Einträgen an Mineralölkohlenwasserstoffen sind.

Literatur

- [1] Bickel-Sandkötter S (2003) Nutzpflanzen und ihre Inhaltsstoffe. Quelle & Meyer Verlag, Wiebelsheim. [2] Bundesinstitut für Risikobewertung und Kantonales Labor Zürich (2012) Messung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien. [3] Biedermann M, Grob K (2012) On-line coupled high performance liquid chromatography–gas chromatography for the analysis of contamination by mineral oil. Part 1: Method of analysis. J Chromatogr A, 1255: 56–75. [4] Peters W, Kadagies R, Gerhards P (2013) Quantitative Two Dimensional Reversed Phase Separation of High Boiling Point Oil Fractions with GCxGC-TOFMS. Erdöl Gas Kohle. 129 (10): 328.

