

MOSH/MOAH

Mineralöle sind äußerst komplex zusammengesetzt, sie bestehen aus einer Vielzahl von aromatischen und gesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen (siehe Abb. 1): Die gesättigten Kohlenwasserstoffe, engl. Mineral Oil Saturated Hydrocarbons (MOSH), sind paraffinartig, verzweigt oder cyclisch aufgebaut. Die aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen, englisch Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons (MOAH), sind aus einem bis vier Ringsystemen aufgebaut und liegen typischerweise zu 97 bis 99 Prozent alkyliert vor [2].

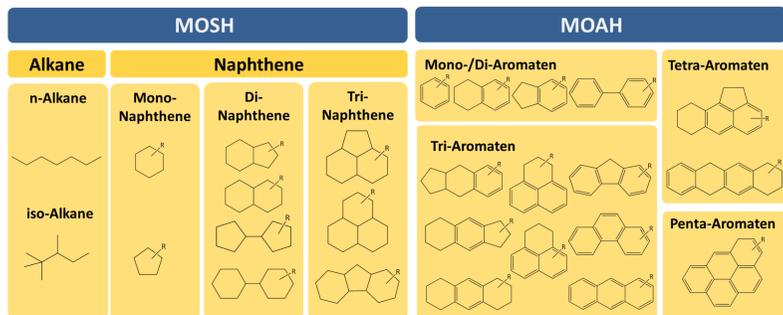


Abb. 1 MOSH/MOAH-Strukturen

Die Kontamination von Lebensmitteln mit Rückständen von Mineralölen ist seit einiger Zeit bekannt, die Eintragsmöglichkeiten sind sehr vielfältig: Der bekannteste Eintragspfad erfolgt über recycelte Verpackungsmaterialien. Es kann jedoch auch schon während der Ernte ein Eintrag über Schmier- und Hydrauliköle der Maschinen erfolgen. Im weiteren Herstellungsprozess stellen Schmierfette der Produktionsmaschinen und möglicherweise auch eingesetzte Hilfs- und Zusatzstoffe weitere potentielle Kontaminationsquellen dar [1].

Klassifizierung und Rückverfolgung

In Abb. 2 sind Contour-Plots der GCxGC-ToF-Messungen der MOAH-Fractionen von vier zusammenhängenden Container-Proben (Container-Dressing, Jutesack, Kakaoschalen und -kerne) dargestellt.

Über die Klassifizierungsmethode können die Peaks bestimmten Substanzklassen zugeordnet werden (siehe jeweils links das Totalionenchromatogramm, kurz TIC). Zu unterscheiden waren MOAH-typische Substanzklassen, wie Alkylbenzole, Naphthaline, Indene, Phenanthrene, (Di)Benzothiophene (DBT) und weitere Di- und Tri-Aromaten, Sterene sowie biogene Terpene.

Die Extraktion der Massenspuren m/z 184, 198, 212, 226 (Naphthaline und DBT) zeigt beim Vergleich der Proben Analogien in den Peakmustern auf: Die markanten Peaks der Container-Dressings werden durch Diisopropylnaphthalin-Isomere (DIPN) erzeugt, welche charakteristisch für recycelte Papiere/Kartone sind. Diese Substanzen sind auch in der Jutesack- und Kakaoschalenprobe nachweisbar. Das DBT-Peakmuster aus Container-Dressing und Jutesack wiederholt sich im Chromatogramm der Kakaoschalen. Desweiteren sind zwischen Jute- und Kakaoschalenprobe Gleichheiten im Peakmuster der Naphthaline erkennbar. Die genannten Analogien lassen darauf schließen, dass ein Austausch von MOAH zwischen Dressing, Jutesack und Kakaobohnen während des Kakakotransports im Container stattgefunden hat.

In den Kakaoschalen konnten neben MOAH-typischen Substanzen auch Verbindungen natürlichen Ursprungs, wie Sterene und Terpene, identifiziert werden. In den untersuchten Kakaokernen waren dagegen Terpene und keine Signale von MOAH-typischen Substanzen erkennbar, daraus lässt sich schließen, dass MOAH offenbar bevorzugt in die Kakaoschale übergeht.

Charakterisierung mittels GCxGC-ToF-MS

Die mehrdimensionale Gaschromatographie gekoppelt mit einem Flugzeitmassenspektrometer (GCxGC-ToF-MS) ist geeignet, um komplexe Mischungen wie Mineralöle, hinsichtlich ihrer Struktureigenschaften zu untersuchen und ermöglicht die Gruppierung von strukturell ähnlichen Homologen und Isomeren. Über Klassifizierungen in der Auswertesoftware können die Peaks einzelnen Substanzklassen zugeordnet werden [3].

Im Rahmen des derzeit im LCI durchgeführten MOSH/MOAH-Forschungsprojektes, wurden unter anderem Proben aus Containern der Kakaoverschiffung nach dem Transport und der nach der Ankunft im Hafen gezogen. Je Container wurde eine Stichprobe der Karton-Auskleidung (sog. Container-Dressing), der Jutesäcke und der Kakaobohnen (manuell getrennt in Schale und Kern) mittels GCxGC-ToF-MS untersucht. Ziel der hier vorgestellten Arbeit ist es, die GCxGC-Chromatogramme (Contour-Plots), auf Ähnlichkeiten und wiederkehrende Muster zu überprüfen.

Methodik

Die Probenvorbereitung erfolgt in Anlehnung an in der Literatur beschriebene Methoden [1, 4]. Je nach Probenmatrix, erfolgt eine Abtrennung biogener Alkane und Olefine über Aluminiumoxid bzw. Epoxidierung des Probenextraktes. Für die GCxGC-ToF-Analyse (Parameter siehe Tab. 1) werden die Probenlösungen in eine MOSH- und MOAH-Fraktion getrennt [5].

Tab. 1 GCxGC-ToF-Parameter

LECO Pegasus 4D GCxGC-ToF-MS consumable free	
Normalphasen Säulensetting	
1. Dimension:	Rxi 5 SiL MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
2. Dimension:	Rxi 17 SiL MS (2 m x 0,18 mm x 0,18 µm)
GCxGC-Bedingungen	
Injektion:	1 µL
Fluss:	1 mL/min (konstant)
Temperaturprogramm:	60°C (1m), 10°C/min, 100°C, 3°C/min, 300°C (2 min), 10°C/min, 315°C (8 min)
MS-Parameter	
Massenbereich:	35-650
Aquisitionsrate:	200 Spektren/s
Ionenquelle:	250°C
Transferline:	280°C

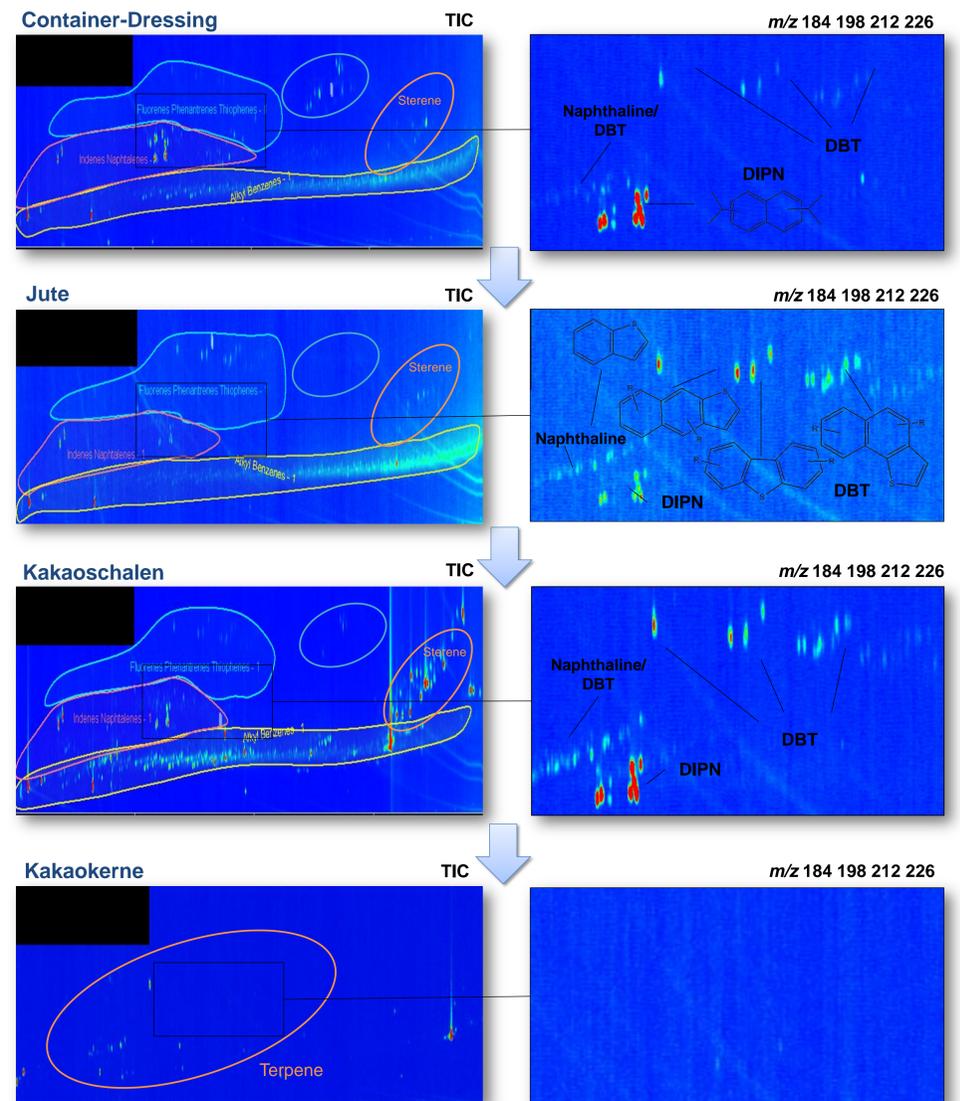
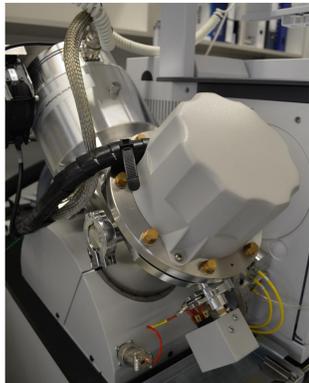


Abb. 2 Contour-Plots der Container-Proben

Literatur

[1] M. Biedermann, K. Fisellier, K. Grob. J. Agric. Food Chem. 2009, 57: 8711-8721. [2] European Food Safety Authority (EFSA). EFSA Journal. 2012, 10: 2704. [3] J. Dallüge, J. Beens, U. Brinkman. J. Chromatogr. A. 2003, 1000: 69-108 [4] K. Fisellier, D. Fiorini, K. Grob. Anal Chim Acta. 2009, 634: 96-101 [5] M. Biedermann, K. Grob. J. Sep. Sci. 2009, 32: 3726-3737. [6] K. Grob, A. Artho, M. Biedermann, H. Mickle, Z. Lebensm. Unters. Forsch. 1993, 197: 370-374.

Fazit

Mit der im LCI erarbeiteten GCxGC-ToF-MS-Methode können zusammenhängende Proben genauer auf Gemeinsamkeiten untersucht werden und Eintragswege entlang der gesamten Prozesskette identifiziert werden.

Die vorgestellten GCxGC-ToF-MS-Ergebnisse aus dem Bereich Kakao zeigen beispielhaft, dass schon während des Rohstofftransports Mineralölübergänge aus kontaminierten Verpackungsmaterialien auf die Lebensmittel stattfinden können. Für Kakao weist die Schale offenbar eine Art Barrierefunktion auf, so dass in diesem Fall kein signifikanter Übergang auf den Kern festgestellt werden konnte.