MOSH/MOAH in lebensmitteltechnischen Schmierstoffen

Julia Schnapka, Reinhard Matissek

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

Hintergrund

In lebensmittelproduzierenden Betrieben werden vielfältige Schmiermittel eingesetzt um Verschleiß, Reibungsverluste, Wärmeentwicklung oder Korrosion von Maschinenteilen zu verhindern. Die eingesetzten Schmierstoffe können unbeabsichtigt in Lebensmittel gelangen und dort zu Einträgen unerwünschter Stoffe, wie z.B. Mineralölkohlenwasserstoffen führen. In Bereichen, wo ein gelegentlicher, technisch unvermeidbarer Kontakt mit Lebensmitteln nicht auszuschließen ist, werden in der Regel aromatenfreie synthetische Schmierstoffe eingesetzt.

Die Komponenten lebensmitteltechnischer Schmierstoffe (engl. Food Grade Lubricants) müssen in den USA der Positivliste 21 CFR §178.3570 der US Food and Drug Administration (FDA, US Lebens- und Arzneimittel-Überwachungsbehörde) entsprechen. Schmierstoffe gemäß der FDA-Liste wurden bis zum Jahre 1998 vom United States Department of Agriculture (USDA, Landwirtschaftsministerium der USA) als USDA H1 Schmierstoffe zugelassen. Auf europäischer Ebene liegt als Beurteilungsgrundlage die Norm EN ISO 21469:2006 [1] vor, welche Anforderungen bezüglich der Formulierung und Verwendung von lebensmitteltechnischen Schmierstoffen festlegt und auf die Positivlisten der FDA und JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Gemeinsamer Sachverständigenausschuss der FAO/WHO für Lebensmittelzusatzstoffe) verweist.

Probenpool

Im Rahmen des Forschungsprojektes „Vermeidung/Minimierung von MOSH/MOAH in Süßwaren und Knabberartikeln“ des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie (BDSI) wurden 20 Schmierstoffe, die in Lebensmittelbetrieben eingesetzt werden, auf ihre MOSH/MOAH-Gehalte untersucht. Der hier zusammengetragene Probenpool setzt sich aus 14 H1-klassifizierten Schmierstoffen und 6 Non-Food-Grade-Schmierstoffen (NFG) zusammen. Dieser Überblick soll dazu dienen, einen möglichen Schmierstoffeintrag bei MOSH/MOAH-Analysen besser erkennen zu können. Die hierbei gesammelten Erkenntnisse werden im Rahmen des Projektes in einer Datenbank zusammengetragen.

MOSH/MOAH

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

Schmierstoff Klassifizierung

	Lebensmitteltechnische Schmierstoffe	
Grundöl	**Mineralöl (Paraffinöl)**	**Synthetisches Öl**
Herstellung Ausgangsstoff	Hydrogenierung von paraffinischen/ naphthenischen Fraktionen aus der Rohölraffination	Ethylen (aus Steam-Cracking-Verfahren)
Substanzklassen der Grundöle	Naphthene n-Alkane iso-Alkane	Polyalphaolefine (PAO) Alkohole Ester Polyole Ether, z.B. Polyalkylenglykol Siloxane

Schmierstoffe bestehen in der Regel aus 70 % Grundöl und bis zu 30 % aus Additiven. Die Additive werden als Verdickungsmittel, Emulgatoren, Antioxidantien, Detergentien oder Antischaummittel eingesetzt [3].

Ergebnisse

Die quantitative Bestimmung wurde mittels online LC-GC-FID in Anlehnung an bereits in der Literatur beschriebene Methoden [4, 5] durchgeführt. Zur Charakterisierung der MOSH/MOAH-Verbindungen wurde die Analyse mittels GCxGC-ToF-MS herangezogen [6]. Hierbei erfolgte die zweidimensionale Trennung durch Anwendung der Phasenkombination Rxi-17 Sil MS/Rxi-1 Sil MS.

Abb. 1 zeigt die Wertebereiche der MOSH- und MOAH-Gehalte der untersuchten Schmierstoffe.

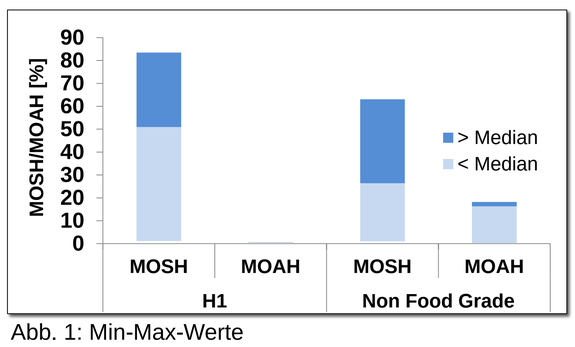

Abb. 1: Min-Max-Werte

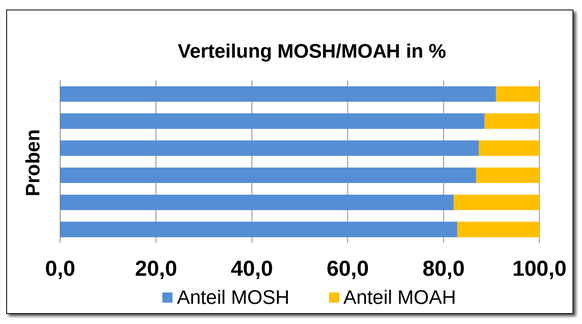

Abb. 2: Verteilung MOSH/MOAH in NFG-Schmierstoffen

H1-Schmierstoffe weisen MOSH-Gehalte von 1,18 bis 83,48 % mit einem Median von 50,95 % auf. Die MOAH-Gehalte liegen in einem relativ niedrigen Bereich vor ($4x10^{-5}$–0,19 %, Median: 0,08 %). In NFG-Schmierstoffen liegt MOSH im Bereich von 1,01 bis 63,03 %. Hier sind auch höhere MOAH-Gehalte bestimmbar: 0,27–17,97 %.
Die prozentuale Verteilung an MOSH bzw. MOAH in den NFG-Schmierstoffen wird in Abb. 2 dargestellt. Der Anteil an MOAH liegt hier zwischen 9,0 und 17,1 %.

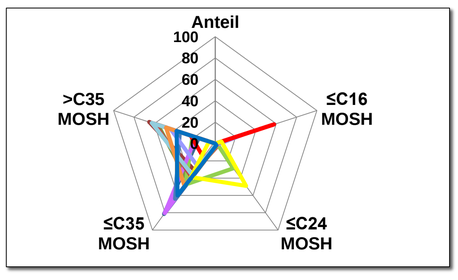

Abb. 3: H1-Schmierstoffe, Spinnennetzdiagramm zur Verteilung der C-Fraktionen

Das Spinnennetzdiagramm in Abb. 3 zeigt, dass die MOSH-Fraktionen von 11 der untersuchten H1-Schmierstoffen sich hauptsächlich aus höhersiedenden Kohlenwasserstoffen (>C24) zusammensetzen. Lediglich drei der H1-Proben (siehe rote, gelbe, grüne Linie) weisen auch höhere Anteile an Substanzen aus dem niedrigsiedenden Bereich (≤C24) auf. Ein ähnliches Bild zeigte sich auch bei den untersuchten NFG-Schmierstoffen (hier nicht abgebildet).

Abbildung 4 zeigt einen H1-Schmierstoff auf Syntheseöl-Basis mit einem MOSH-Gehalt von 46,04 %. Das GC-FID-Chromatogramm (Abb. 4 links) lässt erkennen, dass dieser Schmierstoff Kohlenwasserstoffe im Bereich <C16 und >C24 aufweist. Die Analyse mittels GCxGC-ToF-MS (Abb. 4 rechts) zeigt, dass charakteristische und strukturierte Fingerprints im niedrigsiedenden Bereich (<C16), welche durch eine hohe Anzahl an kurzkettigen iso-Alkanen erzeugt werden, vorliegen. Diese kurzkettigen iso-Alkane machen 58 % der MOSH-Fraktion aus. Daneben ist eine weitere iso-Alkan/n-Alkan-Wolke im höhersiedenden Bereich ab C28 deutlich erkennbar. Zwischen diesen Retentionsbereichen sind nur wenige Substanzen vorhanden.

Bei den Graphiken in Abb. 5 handelt es sich um einen H1-Schmierstoff auf Paraffinölbasis mit einem MOSH-Gehalt von 74,42 %. Im GC-FID-Chromatogramm (Abb. 5 links) ist zu erkennen, dass die MOSH-Fraktion sich überwiegend aus Kohlenwasserstoffen im höhersiedenden Bereich (>C24) zusammensetzt. Im GCxGC-ToF-MS-Contour-Plot (Abb. 5 rechts) ist eine Linie aus linearen Alkanen und einigen iso-Alkanen erkennbar. Ab C28 sind überwiegend verzweigte Alkane erkennbar, welche im Spektrum zum Teil überlagert sind und eine unaufgelöste Wolke von Signalen erzeugen.

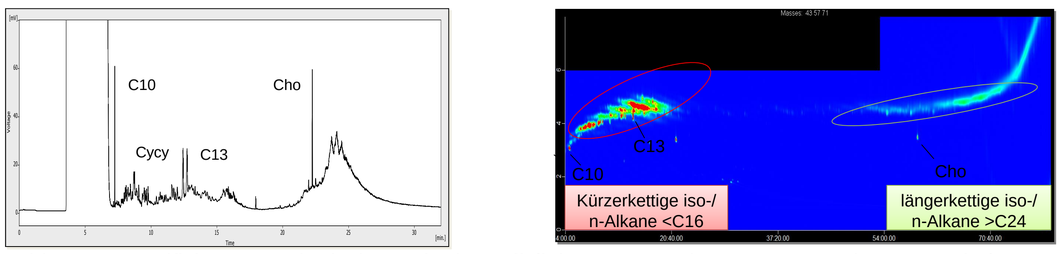

Abb. 4: H1-zertifizierter, synthetischer Schmierstoff: links GC-FID-Chromatogramm (MOSH-Gehalt 46,04 %), rechts GCxGC-ToF-MS-Contour-Plot (*m/z* 43, 57, 71)

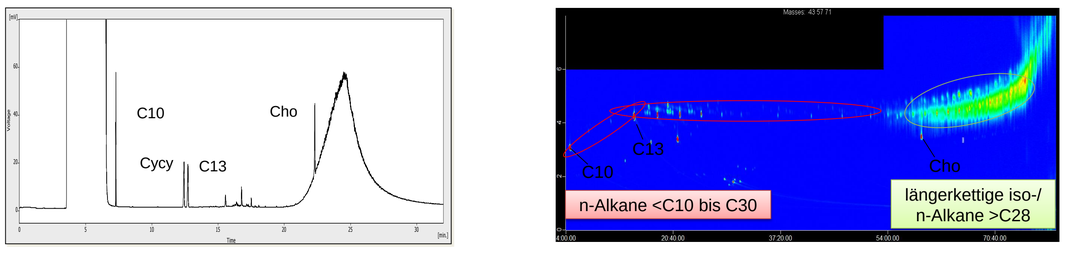

Abb. 5: H1-zertifizierter Schmierstoff auf Paraffinbasis: links GC-FID-Chromatogramm (MOSH-Gehalt 74,42 %), rechts GCxGC-ToF-MS-Contour-Plot (*m/z* 43, 57, 71)

Literatur

[1] DIN EN ISO 21469:2006-05 (2006) Beuth Verlag GmbH, Berlin. **[2]** European Food Safety Authority (2012) EFSA Journal, 10: 2704. **[3]** Mang T, Dresel W (2007), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. **[4]** Biedermann M, Fiselier K, Grob K (2009) J Agric Food Chem, 57 (19): 8711-8721. **[5]** Biedermann M, Grob K (2012) J Chromatogr A, 1255: 56-75. **[6]** Peters W, Kadagies R, Gerhards P (2013) Erdöl Gas Kohle, 129 (10): 328.

Fazit

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass sowohl H1-Schmierstoffe als auch NFG-Schmierstoffe überwiegend aus höhermolekularen Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt sind. H1-Schmierstoffe weisen sehr geringe Gehalte an aromatischen Kohlenwasserstoffen auf. Durch die Charakterisierung mittels GCxGC-ToF-MS können typische Fingerprints erkannt werden. Die gesammelten Erkenntnisse fließen in eine Schmierstoffdatenbank ein, um mögliche Schmierstoffeinträge besser erkennen und vermeiden zu können.

Das Projekt wird gefördert von der Stiftung der Deutschen Kakao- und Schokoladenwirtschaft

Präsentiert auf dem 44. Deutschen Lebensmittelchemikertag, 14.–16. September 2015 in Karlsruhe