

## CHRONECT Workstation MOSH/MOAH



## Produktinformation

## CHRONECT Workstation MOSH/MOAH

### Produktinformation

#### Einführung

In zahlreichen Lebensmitteln oder Lebensmittelkontaktmaterialien werden unerwünschte Mineralölrückstände gefunden. Diese Substanzen können in zwei Klassen eingeteilt werden: Gesättigte (MOSH – mineral oil saturated hydrocarbons) und aromatische Kohlenwasserstoffe (MOAH – mineral oil aromatic hydrocarbons). Während die erste Substanzklasse im menschlichen Körper akkumuliert, steht die zweite Verbindungsklasse im Verdacht, karzinogene Substanzen zu enthalten. Diese Substanzen können über zahlreiche Kontaminationspfade in Lebensmittel gelangen. Dazu zählen Gasphasenmigration oder Kontakt mit Schmierstoffen innerhalb der Produktionskette.

Bei den Mineralölrückständen handelt es sich um komplexe Substanzmischungen mit vielen verschiedenen Einzelkomponenten. Dies fällt in dem typischen Chromatogramm auf, welches einen unaufgelösten Peakhaufen zeigt, den sogenannten Hump. Im Rahmen der quantitativen MOSH/MOAH-Analytik wird immer die Summe der Einzelsubstanzen bestimmt. Diese Komplexität der Analyten sowie das ubiquitäre Vorkommen von Kohlenwasserstoffen erschweren die Analytik und erfordern spezielle Analysesysteme und Probenvorbereitungen.

Axel Semrau beschäftigt sich seit 2010 mit der Entwicklung und Unterstützung von Systemen zur Analytik von MOSH/MOAH. Viele der heutigen Optionen wie das 2-Kanal-Setup, die automatische Epoxidierung oder die Online-Aluminiumoxidaufreinigung (AIOx-Cleanup) wurden in enger Zusammenarbeit mit Kunden entwickelt und zur Routinetauglichkeit gebracht.

#### Systemaufbau

Die Analytik von MOSH/MOAH erfolgt mit einer Online-LC-GC-FID-Kopplung. Dabei wird eine HPLC über ein spezielles Interface mit einem GC verbunden. Der GC verwendet FID als Detektoren, da diese einen gleichmäßigen Response für Kohlenwasserstoffe zeigen. Nur dadurch ist die quantitative Bestimmung der Summe aller Einzelkomponenten möglich. Optional können auch Massenspektrometer zur Detektion verwendet werden. Dabei geht es in der Regel darum, qualitative Aussagen zu Einzelsubstanzen treffen zu können.

Die Kopplung geschieht über ein Interface, welches aus einer Kontroll- und einer beheizbaren Ventileinheit besteht. Die Temperatur der Ventileinheit kann von Raumtemperatur bis 150°C variiert werden. Durch die Temperierung wird Kondensation des Laufmittels der HPLC in der Ventileinheit effektiv verhindert und die Stabilität des Systems entscheidend verbessert. Eine integrierte Spülung der Ventileinheit mit Trägergas verhindert Tailing des Lösemittels und eventuelle Verschleppungen.

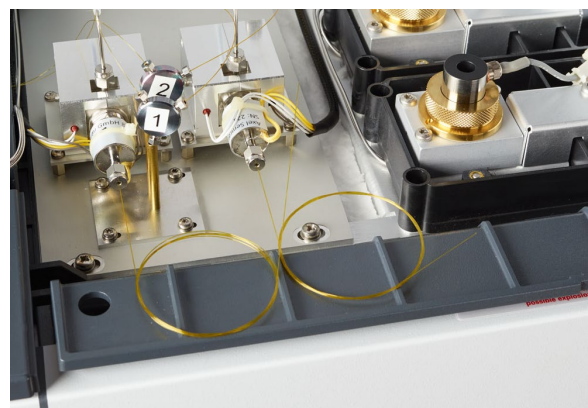


Abbildung 1: Beheizbare Ventileinheit.

Die HPLC besteht aus einer Pumpe und einem UV-Detektor, der zur Kontrolle des HPLC-Chromatogramms und zur Überprüfung der richtigen Fraktionierung dient. Der Gaschromatograph ist mit zwei FID ausgestattet.

## CHRONECT Workstation MOSH/MOAH Produktinformation

Dieses von Axel Semrau entwickelte 2-Kanal-Setup ermöglicht die zeitgleiche Bestimmung von MOSH und MOAH in einem GC-Lauf und halbiert so die Analysezeit.

In der HPLC werden die Substanzgruppen MOSH und MOAH getrennt. Die Fraktionen werden nach der Trennung komplett in den GC transferiert. Bei diesem Transfer werden 450 µL Lösemittel je Fraktion in den GC eingebracht und dort über das Interface vor der gaschromatographischen Trennung durch Verdampfung entfernt.



**Abbildung 2:** Kontrolleinheit.

Die CHRONECT Workstation MOSH-/MOAH kann auf Basis von Geräten der Hersteller Agilent oder Shimadzu konfiguriert werden.

Die Steuerung des Gesamtsystems erfolgt benutzerfreundlich über die Software CHRONOS von Axel Semrau. Optionen wie die automatische Epoxidierung oder Online-Aluminiumoxidaufreinigung können ganz einfach durch einen Klick in der Probenliste für die jeweilige Probe ausgewählt werden.

### Entfernung von Interferenzen

Insbesondere wenn Lebensmittel analysiert werden, stellen Interferenzen durch Störsubstanzen ein Problem dar und beeinflussen die Bestimmungsgrenze und Genauigkeit der Analytik negativ. Wesentliche Störsubstanzen sind natürliche Olefine, wie Squalen oder  $\beta$ -Carotin. Diese eluieren in der MOAH-Fraktion und können zu falsch-positiven Ergebnissen für diesen Parameter führen.

Durch die Umsetzung dieser Komponenten mit einer Persäure vor der Injektion in die HPLC, werden die Olefine zu polaren Epoxiden umgewandelt und so in der HPLC von den weniger polaren MOAH abgetrennt. Das Verfahren der Epoxidierung bei Raumtemperatur in Ethanol als Lösemittel wurde von Marco Nestola im Rahmen seiner Arbeit für Axel Semrau entwickelt und ist inzwischen Bestandteil der aktuellen Normen und Empfehlungen der europäischen Union. Diese Reaktion kann manuell im Labor oder automatisiert durch die CHRONECT Workstation erfolgen. Eine in das System integrierte Zentrifuge sorgt dabei für eine zuverlässige Phasentrennung nach erfolgter Reaktion.



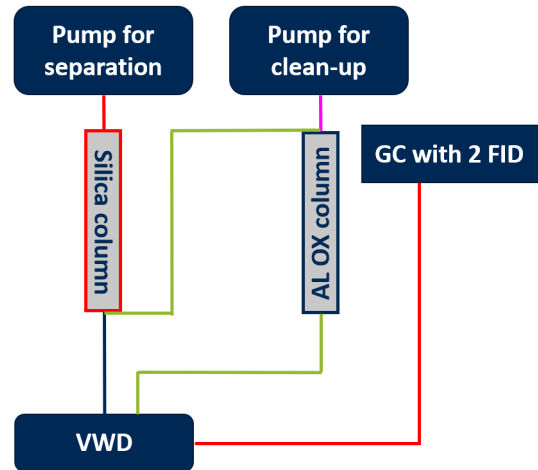
**Abbildung 3:** Zentrifuge als Teil der automatischen Epoxidierung.

## CHRONECT Workstation MOSH/MOAH Produktinformation

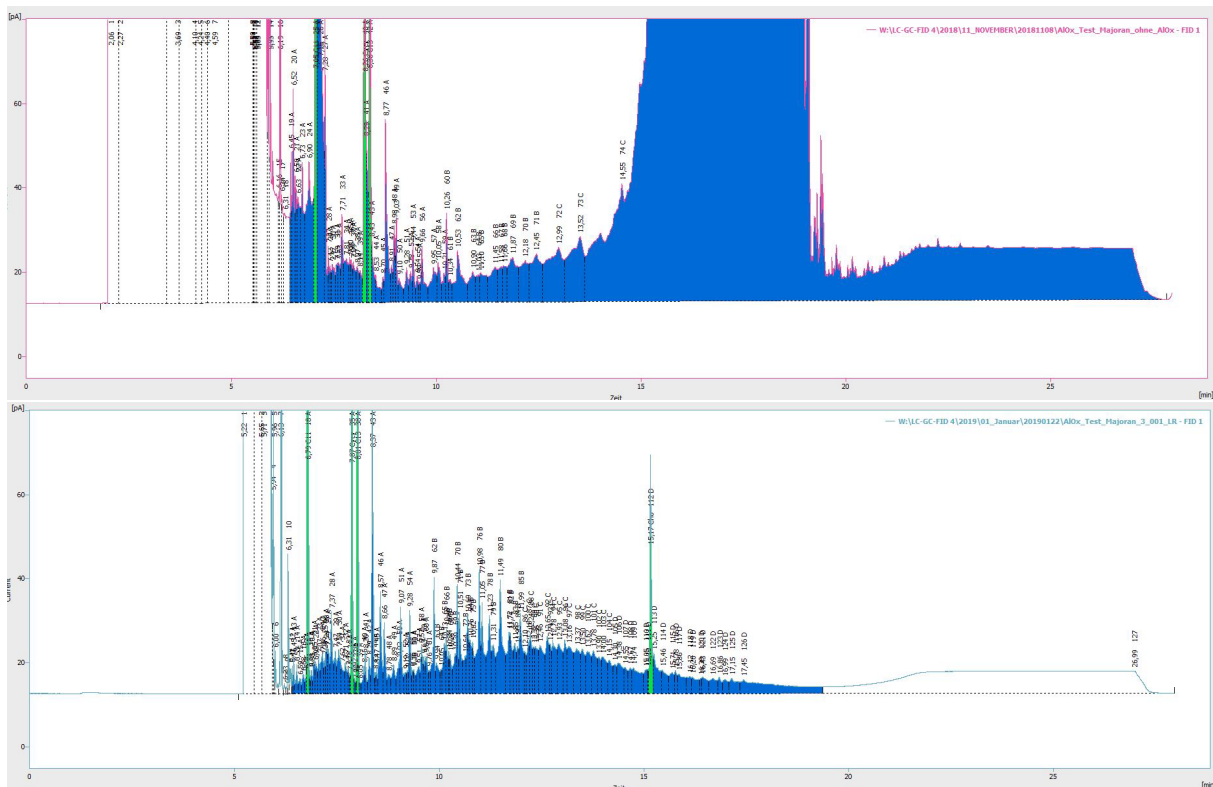
Die anderen wesentlichen Störkomponenten sind biogene Alkane, die in der MOSH-Fraktion eluieren. Die DIN EN 16995 und DGF-Einheitmethode C-VI 22 (20) beschreiben die Entfernung dieser Interferenzen durch Aufreinigung der Probe mittels Aluminiumoxid.

Da dieser manuelle Prozess sehr zeitraubend ist und eine erneute Injektion der Probe erfordert, hat Axel Semrau eine Online-Aufreinigung mittels einer Aluminiumoxidsäule entwickelt. Dazu wird eine weitere HPLC-Pumpe in das System integriert und die MOSH-Fraktion nach der Trennung von der MOAH-Fraktion online aufgereinigt. Dieser Online-Ansatz ermöglicht die Bestimmung von MOSH und MOAH bei zeitgleicher Epoxidierung und AlOx-Aufreinigung in einem Lauf und hat

als alternative Vorgehensweise zum manuellen Ansatz Einzug in die aktuelle DGF-Methode gehalten.



**Abbildung 4:** Schematischer Aufbau der Online-Aluminiumoxidaufreinigung.



## CHRONECT Workstation MOSH/MOAH Produktinformation

### Bestimmungsgrenzen und Normen

In der Analytik von MOSH und MOAH hängt die Bestimmungsgrenze sehr stark von der aktuellen Matrix ab. Ursache hierfür sind Störsubstanzen, die auch mit Epoxidierung und Aluminiumoxid-Cleanup nicht komplett entfernt werden können. Daher kann für ein LC-GC-System keine generelle Bestimmungsgrenze definiert werden. Wenn keine Störungen durch interferierende Substanzen auftreten, kann mit der CHRONECT Workstation MOSH/MOAH eine Bestimmungsgrenze in Speiseölen von 2 mg/kg und teilweise geringer ohne weitere Probenaufreinigung erreicht werden.

Aktuell gibt es zwei Normen bzw. Methoden, die die Analytik von MOSH und MOAH mittels LC-GC-FID in Speiseölen definieren. Die DIN EN 16995 von 2017 beschreibt ein Verfahren, das eine Bestimmungsgrenze von 10 mg/kg ermöglicht.

Darunterliegende Bestimmungsgrenzen, die von vielen Anwendern gewünscht werden, sind möglich, erfordern aber teilweise Variationen und können nicht für jede Matrix sichergestellt werden. Durch diese Variationen kann es zu Abweichungen zwischen den Werten einzelner Labore kommen.

Diese Problematik wurde von der DGF mit der Einheitsmethode C-VI 22 (20) angegangen. Die dort beschriebene Methodik erlaubt nach Probenaufreinigung, ethanolscher Epoxidierung nach Nestola und Online-AIOx-Cleanup robuste Bestimmungsgrenzen von bis zu 1 mg/kg und stellt so den aktuellen Stand der MOSH/MOAH-Analytik dar.

### Weitere Schritte der Automatisierung

Alle aktuellen offiziellen Methoden erfordern eine manuelle Probenvorbereitung, bevor die Probe der LC-GC-FID-Analytik zugeführt werden kann. Zusätzliche Schritte sind hier:

- Verseifung und Anreicherung für niedrigere Bestimmungsgrenzen (LOQ)
- Kieselgel-Aufreinigung zur Entfernung von Substanzen, die die Epoxidierung beeinflussen

Diese manuellen Schritte sind sehr arbeitsintensiv und sind stets Quellen von Blindwerten und Verunreinigungen.

Um dieses Problem zu lösen, hat Axel Semrau einen automatisierten Arbeitsablauf für die Analyse von MOSH/MOAH in Speiseölen und -fetten entwickelt. Dieser Workflow besteht aus:

- Verseifung mit KOH
- Extraktion der nicht verseifbaren Bestandteile
- Verdampfung und Epoxidierung mit Perameisensäure
- Anreicherung und HPLC-Injektion
- Online-AIOx-Cleanup während des LC-Laufs

Durch dieses Verfahren werden für viele Arten von Speiseölen und -fetten ohne zusätzliche Probenvorbereitungsschritte Bestimmungsgrenzen von  $\leq 1$  mg/kg ermöglicht.

Da mehrere Proben parallel vorbereitet werden können, können etwa bis zu 30 Proben pro Tag analysiert werden.

## CHRONECT Workstation MOSH/MOAH Produktinformation



Abbildung 6: Automatischer Workflow für die Analyse von MOSH/MOAH in Speiseölen und -fetten

### Weitergehende Optionen

Die CHRONECT Workstation MOSH/MOAH kann um verschiedene Optionen erweitert werden:

#### Fract & Collect

Diese Option erlaubt das gezielte Sammeln einer Fraktion zur weiteren Analyse mit anderen Methoden. Sehr häufig kommt dabei eine GCxGC-MS-Analyse zum Einsatz. Diese Methode soll die qualitative Zusammensetzung z.B. der MOAH-Fraktion bei positiven MOAH-Befunden erlauben, um genauere Rückschlüsse auf den Ursprung und eine tiefere Bewertung der Probe zu ermöglichen.



Abbildung 7: Fraktionssammeltool.

# CHRONECT Workstation MOSH/MOAH

## Produktinformation

### MOSH-Abreicherung

Sie erlaubt die Bestimmung von MOAH in Proben, die einen sehr hohen prozentualen Gehalt von MOSH haben, wie z.B. auf Vaseline basierende Kosmetika. Nur durch die Abreicherung des MOSH-Gehaltes ist eine Bestimmung des MOAH-Gehaltes möglich.

### Bestimmung der Sterinverteilung

Das MOSH/MOAH-System kann um die Sterinanalytik ergänzt werden. Mit der CHRONECT Workstation Sterine kann die Sterinverteilung in Speiseölen vollautomatisch bestimmt werden.

### Bestimmung von weiteren Qualitätsparametern

Des Weiteren können verschiedene Qualitätsparameter von Speiseölen, wie Alkylester sowie Stigmastadien, analysiert werden.

### Auswertung

Die Auswertung von MOSH/MOAH-Analysen unterscheidet sich in einigen Punkten von einer klassischen gaschromatographischen Auswertung. Erstens darf nicht die Fläche eines einzelnen Peaks bestimmt werden. Bei der Bestimmung muss der gesamte Peakhaufen (Hump) der Mineralölkontamination integriert werden. Zweitens müssen aufsitzende Peaks je nach Fragestellung abgezogen werden, da sie als nicht aus dem Mineralöl stammend angesehen werden und so das Ergebnis verfälschen würden. Für eine genauere Bewertung der Probe ist es außerdem erforderlich, Teilergebnisse für gewisse Siedebereiche zu erhalten. Ein klassisches Chromatographie-Datensystem kann diese Anforderungen oft nur schwer erfüllen, daher wurde die Software Chrolibri zur einfachen, automatischen MOSH/MOAH-Auswertung entwickelt. Die Software Hump Inspector erstellt spezielle Mineralölreferenzdatenbanken, um die Herkunft der Kontamination zu ermitteln.

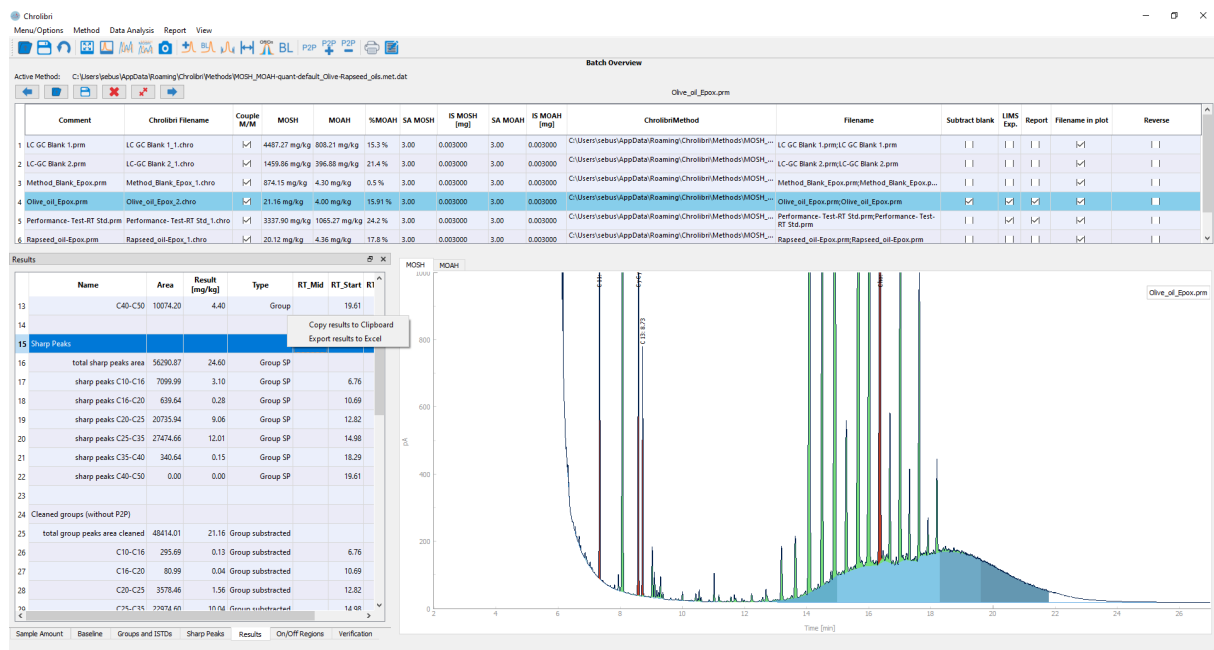


Abbildung 8: Auswertung von MOSH/MOAH-Analysen mit Chrolibri.

## CHRONECT Workstation MOSH/MOAH

### Produktinformation

#### Schulungen

Geeignetes Probenhandling, Verhinderung von Blindwerten, Verwendung richtiger Chemikalien und Probengefäße sind Fallstricke, die das Ergebnis beeinflussen. Um die Anwender auch in diesen wichtigen Punkten zu unterstützen, arbeitet Axel Semrau mit Funke Analytic Consult zusammen. Dadurch kann ein speziell auf die MOSH/MOAH-Analytik abgestimmtes Trainingsprogramm angeboten werden.

#### Inbetriebnahme

Um sicherzustellen, dass die Systeme einwandfrei funktionieren, werden CHRONECT Workstations vorab in Betrieb genommen. Im Rahmen eines umfangreichen Factory Acceptance Tests wird nicht nur die korrekte technische Funktion, sondern auch die analytische Leistungsfähigkeit überprüft. Dieser Probelauf wird nach der Installation im Rahmen eines Site Acceptance Tests bei der Installation im Kundenlabor wiederholt. So wird die analytische Genauigkeit nachgewiesen. Das System ist sofort nach Installation einsatzbereit.

#### Zusammenfassung

Die CHRONECT Workstation MOSH/MOAH basiert auf 10 Jahren Erfahrung mit der MOSH/MOAH-Analytik. Sie ist das Ergebnis kontinuierlicher Weiterentwicklung in enger Zusammenarbeit mit 150 Kunden. Die Kombination der aktuellen Normen mit der einfachen, automatischen Auswertung, bietet eine routinefeste Analytik. Ein speziell auf MOSH/MOAH geschultes Supportteam bietet den Anwendern jederzeit Unterstützung. Somit ist die CHRONECT Workstation MOSH/MOAH das ideale System für jedes Labor, welches diese Analytik erfolgreich umsetzt.



## CHRONECT Workstation MOSH/MOAH

### Produktinformation

### Technische Daten

Spezifikationen	Werte
MOSH/MOAH Messsystem mittels LC-GC-FID gemäß DIN EN 16995, unterstützt DGF C-VI 22 (20)	Beinhaltet HPLC mit UV-Detektor, GC mit 2 FID und Ofenraumbeleuchtung, CHRONECT Robotic Autosampler, LC-GC-Interface, Verbrauchsteile für 6 Monate, Datensystem zur Auswertung, Factory Acceptance Test, Installation und Site Acceptance Test
Anzahl der LC-GC-Kanäle	2 Kanäle, optional erweiterbar auf 3
Temperatur Ventileinheit	Raumtemperatur bis 150 °C, typische Betriebstemperatur 120 °C
Option: automatische Epoxidierung	unterstützt ethanolische Epoxidierung nach Nestola, konform nach DGF C-VI 22 (20)
Option: Online-Aluminiumoxid-Cleanup	Beinhaltet zusätzliche Pumpe, Ventilsatz und passende Säulen
Option: Automatischer Workflow für Speiseöle und -fette	Unterstützt die Epoxidierung mit Perameisensäure nach Nestola, beinhaltet eine Eindampfvorrichtung mit Vakuumpumpe
Unterstützte Hardware	Agilent 8890 GC, Agilent 1260 Infinity II, Shimadzu GC-2030, Shimadzu LC-40

Die CHRONECT Workstation MOSH/MOAH ist eine Entwicklung von Axel Semrau.

#### Technische Änderungen vorbehalten

Axel Semrau GmbH & Co. KG  
 Part of the Trajan Family  
 Stefansbecke 42  
 45549 Sprockhövel  
 Tel.: 02339 / 12090  
[www.axelsemrau.de](http://www.axelsemrau.de)  
[info@axelsemrau.de](mailto:info@axelsemrau.de)