

CHRONECT Workstation MOSH/MOAH



Product information

序論

鉱物油由来の残留物が多く、食品や包装材などから検出されています。これらの物質は飽和炭化水素 (MOSH：鉱物油系飽和炭化水素) と芳香族炭化水素 (MOAH：鉱物油系芳香族炭化水素) の2つに分類できます。前者は人体への蓄積、後者は発がん性物質の含有が懸念されています。これらの物質は多くの汚染経路を経て混入し、製造過程で潤滑油等が空気中の移動、接触により混入等があります。

鉱物油残留物は多種多様な成分の混合物で、クロマトグラム上ではハンプ(コブ)と呼ばれる分離不能なピークの塊として現れます。MOSH/MOAHの定量分析においては、個々の物質の総和として決定されます。この分析対象物の複雑さと炭化水素の遍在性により分析が困難なため、特別な分析システムとサンプル前処理が必要になります。

Axel Semrauは2010年以降このMOSH/MOAH分析システムの開発とサポートを行っています。現在は多くのオプションが開発されました。2チャンネルシステム(デュアルFID)、自動エポキシ化、オンラインアルミナ精製は顧客との親密な協力関係によって開発され、日常的な適合性をもたらしたものです。

システムの構成

MOSH/MOAHシステムはオンラインLC-GC-FIDと接続、分析されます。この工程はHPLCがGCと特殊なインターフェイスによって結合されます。GCはFIDを使用します。これは、炭化水素に対して均一な反応を示すため、すべての成分毎の合計を定量的に決定する唯一の方法です。オプションで、質量分析計を検出に使用することもでき、それぞれのピークについて定性的な評価が可能になります。

LCとGCのカップリングは、制御ユニットと加熱バルブユニットで構成されているインターフェイスを通して行われます。バルブユニットの制御は室温から150°Cの範囲で可能です。温度制御によりバルブユニットでのHPLCからの溶媒の凝縮を効果的に取り除き、システムを安定化させます。バルブユニットに統合されているキャリヤガスを用いたフラッシング機能は溶媒のテーリングやキャリーオーバーの問題を回避します。

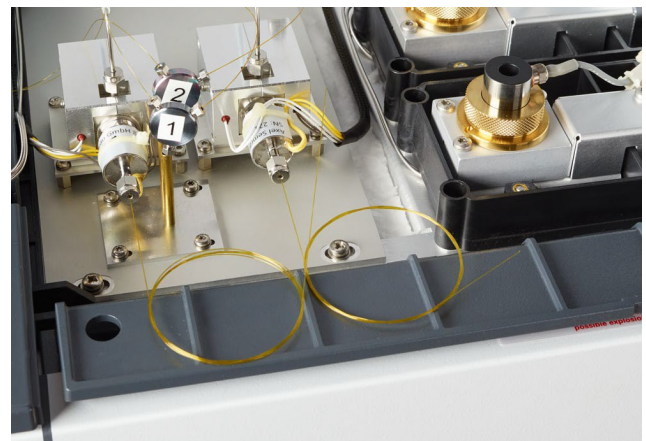


図1: 加熱バルブユニット

HPLCの構成はポンプとUV検出器で、クロマトグラムパターンとカラム圧力の変化からパフォーマンスと分取状況を確認します。GCはデュアルFID搭載です。

このデュアルFID(2-チャンネル)仕様は、GCでのMOSHとMOAHの同時分析を可能にすることで、GC分析時間が半分になります。

HPLCでは、MOSHとMOAHの物質グループを分離します。分離後それぞれの分画はGCに移送します。この分画移送では各450uLの試料がGCに導入されますが、GC分離分析前にインターフェイスを通して溶媒を蒸発排出します。



図2: LC-GCインターフェイス制御ユニット

CHRONECT Workstation MOSH/MOAHシステムはHPLC、GCと共に構成されます。

このシステム全体はCHRONOSソフトウェアによって制御されます。自動エポキシ化やオンラインアルミナクリーンアップのようなオプションは、CHRONOSのサンプルリスト上で試料毎に実施項目をクリックだけで選択実行可能です。

夾雑物の除去

特に食品分析では、妨害物質による干渉が問題となり、検出下限や分析精度に悪影響を及ぼします。主な妨害物質は、スクアレンやβ-カロテンなどの天然オレフィンです。これらはMOAH分画に溶出するため偽陽性の結果が生じる可能性があります。

HPLCに注入する前にこれらの成分を過酸と反応させることにより、オレフィンが極性エポキシドに変換され、HPLC内で極性の低いMOAHから分離されます。エタノールを溶媒として室温でエポキシ化するプロセスは、Axel Semrau社で開発され、EU(欧州連合)の現在の基準および推奨事項の一部になっています。この反応は、実験室内で手動で実行することも、CHRONECT Workstationで自動化することも可能です。このシステムでは組み込まれた遠心分離機により、反応が起こった後に相分離が確実に行われます。



図3: 自動エポキシ化での遠心分離機

他の主要な干渉成分は生体アルカンであり、MOSH分画に溶出します。DIN EN 16995およびDGF標準メソッドC-VI 22 (20)では、酸化アルミニウムによるサンプル精製により、これらの干渉除去について説明しています。

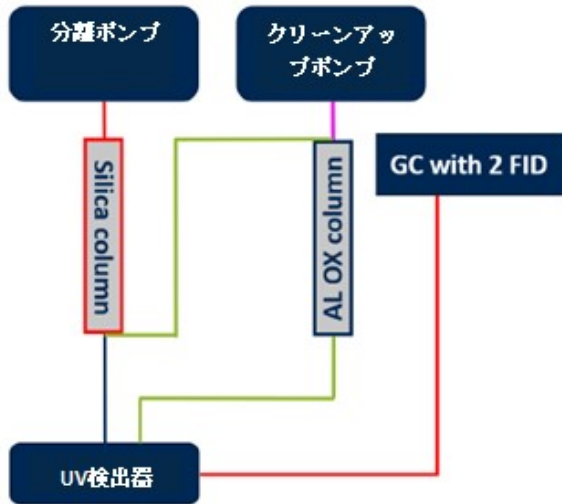


図 4: オンラインAIOxクリーンアップの概略図

このプロセスは手動では非常に時間がかかり、またサンプルの再注入が必要となるため、Axel Semrauではアルミナカラムを使用したオンライン精製を開発しました。2台のHPLCポンプをシステムに組み込み、MOAH分画からの分離後にMOSH分画が自動的に精製されます。このオンラインアプローチにより、一度の実行で前述のエポキシ化とこのアルミナ精製を同時に行い、MOSHとMOAHの同時測定が可能になります。手動操作によるアプローチの代替として現在のDGFメソッドに採用されています。

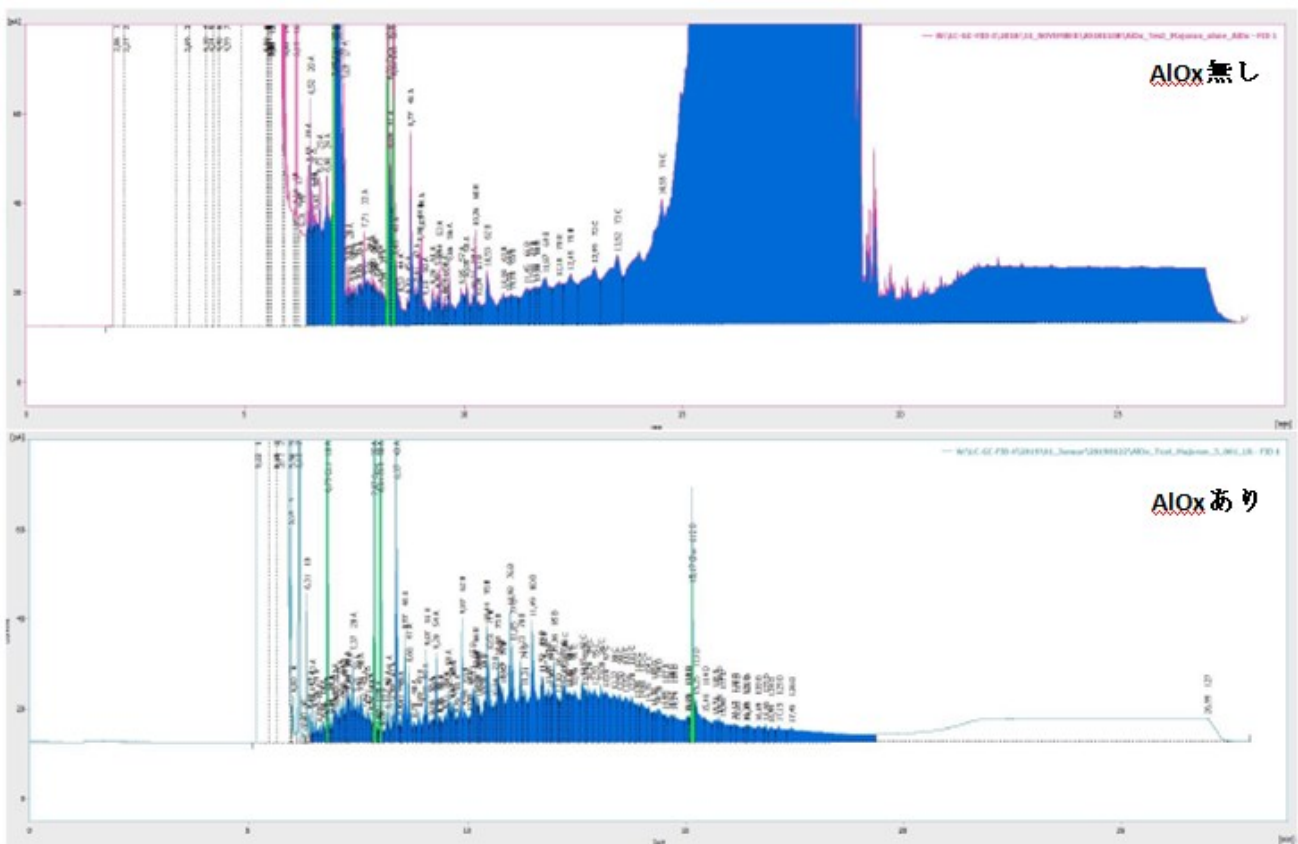


図 5: マジョラム試料 (AIOx処理の有無)

定量下限と 基準

MOSHおよびMOAHの分析では、定量下限は実際のマトリックスに大きく依存します。これは、エポキシ化やアルミナの精製でも完全には除去できない干渉物質によるものです。したがって、LC-GCシステムに対して一般的な定量下限を定義することはできません。干渉物質による影響がない場合、CHRONECT Workstation MOSH/MOAHを使用すると、さらにサンプルを精製することなく、食用油の定量下限2mg/kgを達成できます。

現在、LC-GC-FIDを使用した食用油中のMOSH/MOAH分析を定義する2つの基準と方法があります。2017年のDIN EN 16995には、10mg/kgの定量下限を許容する方法が記載されています。

多くのユーザーが望む定量下限は可能ですが、すべてのマトリックスに対して保証することはできません。マトリックスの影響により、定量下限値には差異が生じる可能性があります。

この問題は、DGFによって標準メソッドC-VI 22 (20)で解決されました。そこに記載されている方法は、サンプル精製を、Nestola氏 (Axel Semrau社)が開発したエタノールを用いたエポキシ化、および(オンライン)AIOxクリーンアップを行う事で最大1mg/kgという定量下限を可能なMOSH/MOAH分析を実現しました。

自動化のステップ

全ての公定法は、LC-GC-FID分析の前に手動の試料前処理が必要とされています。実際の前処理は次の通りです。

- けん化と濃縮
- シリカゲルクリーンアップ(エポキシ化に影響のある物質を除去)

これらは手動操作では多大な労力がかかり、またブランク値やコンタミネーションの原因になります。

この問題を解決するために、Axel Semrauは食用油中のMOSH/MOAH分析のための自動ワークフローを開発しました。このワークフローは次のもので構成されます。

- KOHによるけん化
- 不けん化物質の抽出
- エバポレーションと3-クロロ過安息香酸(mCPBA)によるエポキシ化
- 濃縮とHPLCへの試料注入
- LC前処理中のオンラインアルミナ(AIOx)クリーンアップ

このワークフローの使用で、手動操作なく多くの種類の食用油分析の1mg/kg以下のLOQが達成されます。

多検体を並行して前処理が可能になるため、1日あたり最大約30サンプルの分析が可能です。



図 6: 食用油脂中MOSH/MOAH分析 自動化ワークフロー

その他のオプション

CHRONECT workstation MOSH/MOAH は様々なオプションにより拡張性があります。

Fract & Collect

このオプションにより、その他の分析手法で分析するために試料の分取が可能です。最も多い利用はGCxGC-MSです。MOAH成分が基準を超えた場合などでは、このMOAH分画を分析することで起源やさらなる詳細評価をして正確な結論を導き出します。



図 7: フラクションコレクション ツール

MOSH除去

ワセリンベースの化粧品など多量のMOSH成分を含有するMOAHの評価に有効です。MOSH成分の低減のみがMOAH成分の評価が可能になります。

ステロール分布の決定

MOSH/MOAHシステムにステロール分析を追加することが可能です。CHRONECT Workstation Sterolsによって、食用油中のステロール分布を自動で実施できます。

品質基準の決定

さらに、アルキルエステルやスティグマスタジエンなど食用油中の異なる品質基準を分析することができます。

評価

MOSH/MOAH分析の評価は、いくつかの点で古典的なガスクロマトグラフィーの評価とは異なります。第一に、単一のピークの面積を決定しません。鉱油汚染のハンプ全体を定量化する必要があります。第二に、ハンプの上にあるピークは、鉱油由来ではないと考えられるため、定量値が高く見積もられる可能性があります。このため試料に応じて差し引く必要があります。また、試料をより正確に評価するには、特定の沸点範囲毎に部分的な結果を取得することも必要です。古典的なクロマトグラフィーデータシステムでは、これらの要件を満たすことが困難な場合が多いため、MOSH/MOAH評価用にChrolibriと呼ばれるソフトウェアが開発されました。

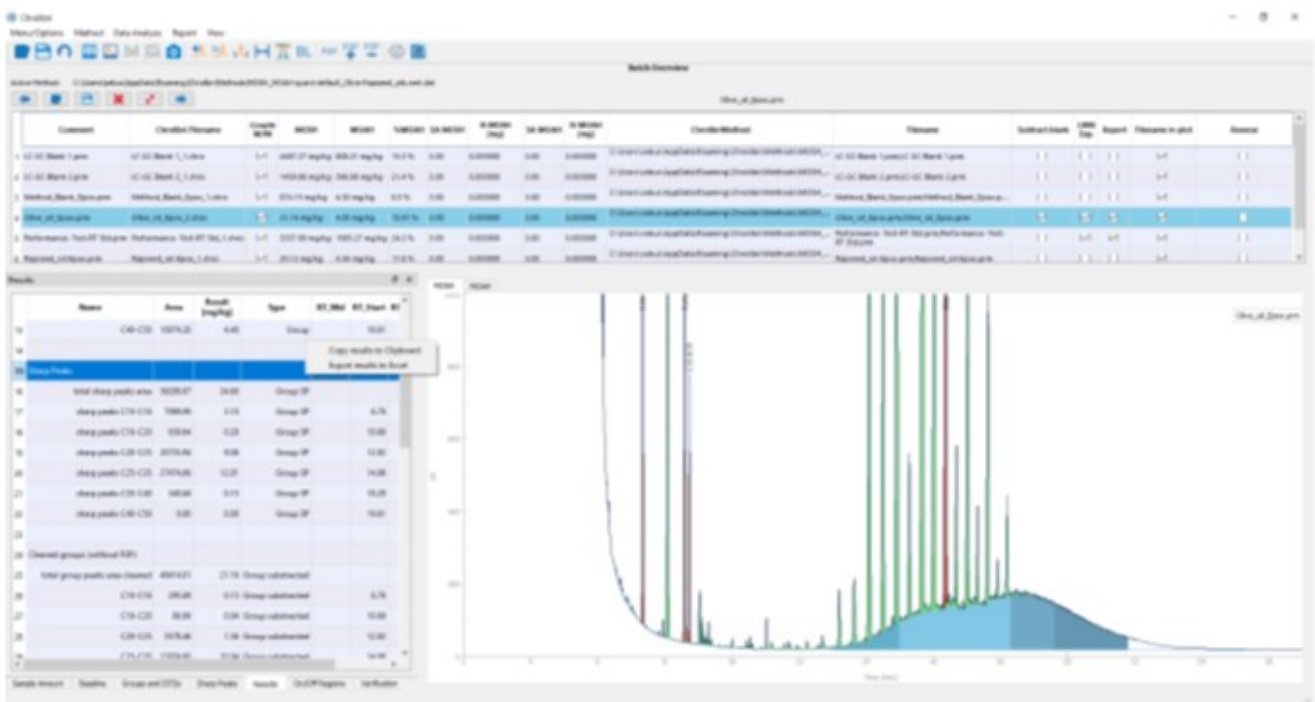


図8: Chrolibri ソフトウェアによるMOSH/MOAH分析の評価

テクニカルデータ

システム構成	仕様
MOSH/MOAH分析システム(LC-GC-FID) (DGF C-VI 22 (20)をサポートしたDIN EN 16995による)	UV/Vis検出器付HPLC、デュアルFID搭載GC、CHRONECT Robotic オートサンプラー(PAL3)、LC-GCインターフェイス、データシステム (ソフトウェア)、消耗品付属
LC-GCインターフェイスチャンネル数	2チャンネル (オプション:最大3チャンネル)
バルブユニット温度	室温~150°C (分析時使用温度 120°C)
オプション: 自動エポキシ化	エタノール/エポキシ化 (DGF C-VI 22 (20)準拠)
オプション: オンラインアルミナ前処理	クォータナリポンプ、切り替えバルブおよび付属品
オプション: 食用油分析用自動ワークフロー	mCPBA エポキシ化 及びエバポレーションユニット (真空ポンプ付)

The CHRONECT Workstation MOSH/MOAH
is a development by Axel Semrau.

Trajan Scientific and Medical

トレイジャン サイエнтиフィック ジャパン株式会社
231-0011 神奈川県横浜市中区太田町6-85 RK CUBE 3F

Trajan Scientific Japan Inc
RK CUBE 3F, 6-85 Otamachi
Naka-ku, Yokohama-shi
Kanagawa 231-0011, Japan
Tel: +81 (0) 45 222 2885
Fax: +81 (0) 45 222 2887
japan@trajanscimed.com

