



TAMPEREEN  
AMMATTIKORKEAKOULU

# MINERAALIÖLJYPERÄISTEN HIILIVETYJEN MÄÄRITYSMENETELMÄN KÄYTTÖNOTTO

Marika Eteläsaari

Opinnäytetyö  
Marraskuu 2015  
Laboratorioalan koulutusohjelma



## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Laboratorioalan koulutusohjelma

ETELÄNSAARI, MARIKA:

Mineraaliöljyperäisten hiilivetyjen määritysmenetelmän käyttöönotto

Opinnäytetyö 30 sivua, joista liitteitä 2 sivua  
Marraskuu 2015

---

Mineraaliöljyperäiset hiilivedyt (MOH) ovat pääasiassa raakaöljystä peräisin olevia, noin 10—50 hiiliatomia sisältäviä yhdisteitä, jotka jaotellaan tyydyttyneisiin mineraaliöljyperäisiin hiilivetyihin (MOSH) ja aromaattisiin mineraaliöljyperäisiin hiilivetyihin (MOAH). Erityisesti kierrätyskuiduista valmistetut kartongit sisältävät MOH-yhdisteitä, ja näistä materiaaleista valmistetuista pakkauksista MOH-yhdisteet voivat migratoitua elintarvikkeisiin. MOH-yhdisteille altistumisella voi olla terveydellisiä haittavaikutuksia.

Opinnäytetyö toteutettiin syksyllä 2015 Tampereen teknillisen yliopiston Materiaaliopin laitoksen Paperinjalostus- ja pakkaustekniikan laboratoriossa. Työn tavoitteena oli ottaa käyttöön menetelmä kartongin ja paperin sisältämien mineraaliöljyperäisten hiilivetyjen pitoisuuden määrittämiseksi, jotta menetelmää voitaisiin hyödyntää Paperinjalostus- ja pakkaustekniikan laboratorion perustutkimuksessa. Opinnäytetyön tarkoituksena oli laatia laboratoriokäytänteet sekä näytteenkäsittelymenetelmille että kaasukromatografilla tehtävälle analyysille.

Opinnäytetyössä testattiin menetelmää määrittämällä MOSH- ja MOAH-pitoisuus kolmesta eri materiaalista. Näytteenkäsittelytekniikoina käytettiin kiinteäfaasiuuttoa ja konsentroitua pyöröhaihduttimella. Pitoisuusmääritys suoritettiin GC-FID-laitteistolla. Menetelmä saatiin toimimaan ja testatuille materiaaleille saatiin määritettyä MOSH- ja MOAH-pitoisuudet. Konsentroidin aikana havaittiin tapahtuneen hävikkiä haihtuvimpien yhdisteiden osalta, joten konsentroidiolosuhteet on jatkossa määritettävä uudelleen.

---

Asiasanat: mineraaliöljyperäiset hiilivedyt, MOSH, MOAH, GC-FID, kierrätyskartonki

## ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Degree Programme in Laboratory Sciences

ETELÄNSAARI, MARIKA:

Implementation of a Method for Determination of Mineral Oil Hydrocarbons

Bachelor's thesis 30 pages, appendices 2 pages  
November 2015

---

Mineral oil hydrocarbons (MOH) are hydrocarbons with approximately 10—50 carbon atoms. Their main source is crude oil. Mineral oil hydrocarbons are divided into two different classes: mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) and mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH). Recycled paperboard contains mineral oil hydrocarbons, which can migrate into food from packaging material. MOH compounds can have adverse effect on health.

This thesis was conducted in the Paper Converting and Packaging Technology Laboratory in the Department of Materials Science in Tampere University of Technology during the autumn of 2015. The objective of this thesis was to implement a method for determination of mineral oil hydrocarbons in paperboard and paper. The method was to be utilized in basic research in the Paper Converting and Packaging Technology Laboratory. The purpose of this thesis was to create laboratory practices for sample treatment techniques and analysis by gas chromatography.

The method was tested by determining the MOSH and MOAH concentrations of three different materials. The sample treatment techniques used were solid phase extraction and evaporation with a rotary evaporator. The analysis was performed by GC-FID. Results suggested that the implementation of the method was successful. Some losses of the volatile compounds were observed and the conditions for evaporating the samples need to be adjusted in the future.

---

Key words: mineral oil hydrocarbons, MOSH, MOAH, GC-FID, recycled paperboard

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	TEORIA .....	7
2.1	Mineraaliöljyperäiset hiilivedyt.....	7
2.1.1	Rakenne ja jaottelu.....	7
2.1.2	Migratoituminen kartonkipakkauksista elintarvikkeisiin.....	8
2.1.3	Pitoisuuden määrittäminen.....	9
2.2	Kiinteäfaasiuutto.....	11
2.3	Pyöröhaihdutin.....	12
2.4	Kaasukromatografi.....	12
2.4.1	Toimintaperiaate .....	12
2.4.2	Analyttiset kolonnit.....	13
2.4.3	Esikolonnit .....	14
2.4.4	Suoraan kolonniin injektointi.....	14
2.4.5	Liekki-ionisaatiodetektorit .....	15
3	TYÖN SUORITUS .....	16
3.1	ISTD-liuoksen ja kalibrointisuorien tekeminen.....	16
3.1.1	ISTD-liuos.....	16
3.1.2	Kalibrointisuorat .....	16
3.2	Näytteenkäsittely .....	18
3.2.1	Näytteet .....	18
3.2.2	Hiilivetyjen uuttaminen näytteistä .....	18
3.2.3	Näytteiden fraktiointi kiinteäfaasiuutolla.....	18
3.2.4	Konsentroiminen pyöröhaihduttimella .....	21
3.3	Määrittäminen kaasukromatografilla .....	22
4	TULOKSET .....	23
5	POHDINTA.....	26
	LÄHTEET.....	27
	LIITTEET .....	29
	Liite 1. MOSH-fraktion kromatogrammi (kierrätyskartonki 2).....	29
	Liite 2. MOAH-fraktion kromatogrammi (kierrätyskartonki 2).....	30

**LYHENTEET JA TERMIT**

ADI	hyväksyttävä päivittäinen saanti
GC-FID	kaasukromatografi-liekki-ionisaatiodetektor
ISTD	sisäinen standardi
MOAH	aromaattinen mineraaliöljyperäinen hiilivety
MOH	mineraaliöljyperäinen hiilivety
MOSH	tyydyttynyt mineraaliöljyperäinen hiilivety
SPE	kiinteäfaasiuutto

## 1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö tehtiin Tampereen teknillisen yliopiston Materiaaliopin laitoksen Paperinjalostus- ja pakkaustekniikan laboratoriossa syksyllä 2015. Paperinjalostus- ja pakkaustekniikan laboratoriossa tutkitaan erilaisten pakkausmateriaalien ominaisuuksia, kuten kuumasaumautuvuutta, barrier-ominaisuuksia ja pintaenergiaa.

Opinnäytetyön tavoitteena oli ottaa käyttöön menetelmä kartongin ja paperin sisältämien mineraaliöljyperäisten hiilivetyjen pitoisuuden määrittämiseksi, jotta menetelmää voitaisiin hyödyntää Paperinjalostus- ja pakkaustekniikan laboratorion perustutkimuksessa. Opinnäytetyön tarkoituksena oli laatia laboratoriokäytänteet sekä näytteenkäsittelymenetelmille että kaasukromatografilla tehtävälle analyysille.

Mineraaliöljyperäiset hiilivedyt (MOH) ovat pääasiassa raakaöljystä peräisin olevia hiilivetyjä, jotka sisältävät noin 10—50 hiiliatomia. Mineraaliöljyperäiset hiilivedyt luokitellaan kahteen eri ryhmään: tyydyttyneisiin mineraaliöljyperäisiin hiilivetyihin (MOSH) ja aromaattisiin mineraaliöljyperäisiin hiilivetyihin (MOAH). (EFSA 2012, 15.) Kierrätysmateriaalista valmistetut kartongit sisältävät MOH-yhdisteitä, jotka voivat migratoitua kartonkipakkauksista elintarvikkeisiin. MOH-yhdisteille altistumisella voi olla terveydellisiä haittavaikutuksia. (Vollmer, Biedermann, Grundböck, Ingenhoff, Biedermann-Brem, Altkofer & Grob 2011, 176; Lorenzini, Fiselier, Biedermann, Barbanera, Braschi & Grob 2010, 1765—1766; EFSA 2012, 129—130.)

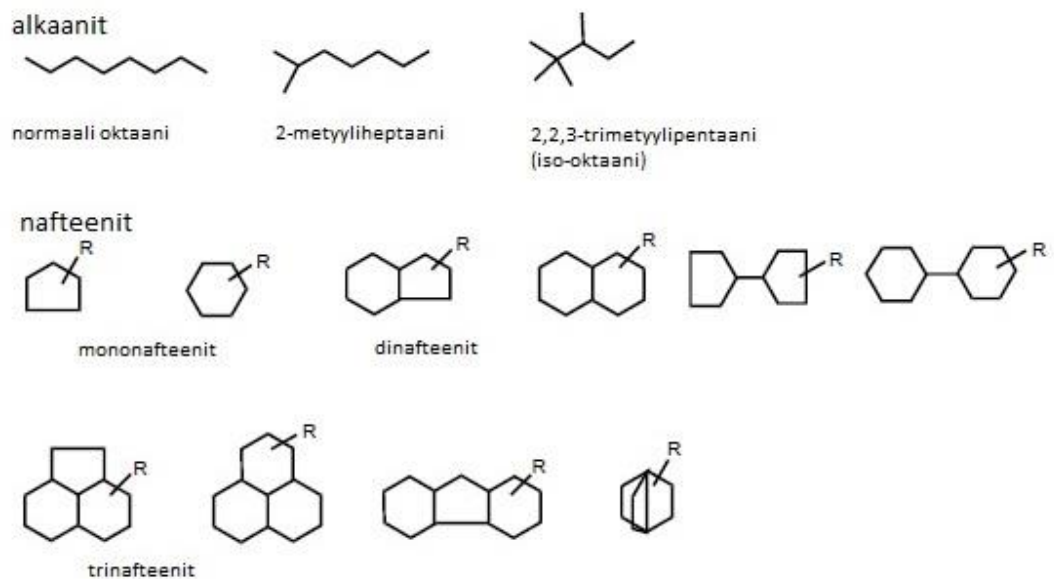
Menetelmässä käytetyt näytteenkäsittelytekniikat olivat kiinteäfaasiuutto ja konsentroidin pyöröhaihduttimella. Kiinteäfaasiuutto suoritettiin itsepakatuilla uuttokolonneilla, ja uuton tarkoituksena oli erottaa näyteliuoksesta MOSH- ja MOAH-fraktiot, jotta kummastakin yhdisteryhmästä pystyttiin tekemään erilliset pitoisuusmäärytykset. Kiinteäfaasiuuton jälkeen fraktiot konsentroidiin pyöröhaihduttimella kaasukromatografista määrittämistä varten. Kaasukromatografilla käytettiin detektorina liekki-ionisaatiodekatoria.

## 2 TEORIA

### 2.1 Mineraaliöljyperäiset hiilivedyt

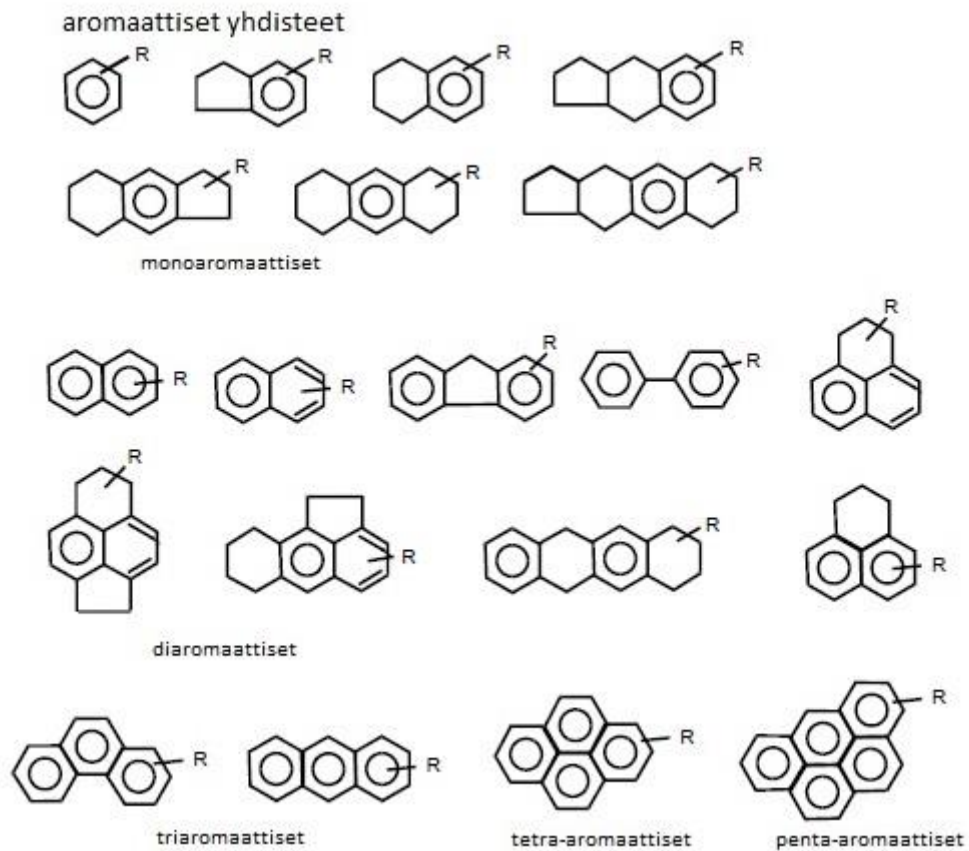
#### 2.1.1 Rakenne ja jaottelu

Mineraaliöljyperäiset hiilivedyt (MOH) ovat noin 10—50 hiiliatomia sisältäviä hiilivetyjä, joiden pääasiallinen lähde on raakaöljy (EFSA 2012, 15). MOH-yhdisteet voidaan jaotella kolmeen eri pääluokkaan: parafiineihin, nafteeneihin ja aromaattisiin hiilivetyihin. Parafiineihin kuuluvat sekä haaroittuneet että suoraketjuiset alkaanit, nafteeneihin puolestaan sykloalkaanit. (BfR 2012; EFSA 2012, 15; Biedermann & Grob 2012, 57.) Parafiinit ja naftenit luokitellaan tyydyttyneiksi mineraaliöljyperäisiksi hiilivedyiksi (MOSH) ja hiilivedyt, joissa on vähintään yksi aromaattinen rengas, aromaattisiksi mineraaliöljyperäisiksi hiilivedyiksi (MOAH). Naftenit ovat tyypillisesti hyvin alkyloituneita ja ovat peräisin joko suoraan mineraaliöljystä tai muodostuvat öljynjalostusprosessissa aromaattisista renkaista. Myös MOAH-yhdisteet ovat hyvin alkyloituneita. (BfR 2012.) Kuvissa 1 ja 2 (EFSA 2012, 16, muokattu) on esimerkkejä raakaöljyssä esiintyvistä hiilivedyistä. Kuvissa R tarkoittaa hiiliketjua.



KUVA 1. Raakaöljyssä esiintyviä tyydyttyneitä hiilivetyjä (EFSA 2012, 16, muokattu)

Mineraaliöljytuotteessa voi olla yli 100 000 erilaista alle 20 hiiliatomia sisältävää hiilivetyä, ja määrä kasvaa eksponentiaalisesti hiiliatomien määrän kasvaessa. Raakaöljyn koostumus riippuu öljyn lähteestä. Esimerkiksi Pohjanmeren öljy on nestemäistä, läpinäkyvää ja sisältää paljon parafiineja ja nafteeneja, kun taas eteläamerikkalainen öljy on kiinteää, mustaa ja sisältää paljon rengasrakenteisia hiilivetyjä, mukaan lukien aromaattiset yhdisteet. MOH-yhdisteiden koostumus riippuu siis öljyn lähteestä, mutta myös raakaöljyn prosessoinnista öljynjalostamossa. (EFSA 2012, 16, 18.)



KUVA 2. Raakaöljyssä esiintyviä aromaattisia hiilivetyjä (EFSA 2012, 16, muokattu)

### 2.1.2 Migratoituminen kartonkipakkauksista elintarvikkeisiin

Kierrätysmateriaalista valmistetut kartongit sisältävät erityyppisiä mineraaliöljyjä, jotka ovat peräisin sanomalehtien painomusteista, vedenkestävyyden parantamiseksi käytetyistä vahoista, liimojen komponenteista sekä sidosaineiden laimenteista (Vollmer ym. 2011, 176). Neitseellisistä eli uusista kuiduista valmistetuissa kartongeissa on pienempi MOH-pitoisuus kuin kierrätyskartongeissa (Gaudreault, Brochu, Sandrock, Deglmann,



Seyffer & Tétreault 2013, 916). Tutkimuksissa on havaittu, että jopa 80 % alle 24 hiiliatomia sisältävistä MOH-yhdisteistä migraatioituu paperipohjaisista pakkauksista elintarvikkeisiin. Migraatioituminen tapahtuu pääasiassa kaasufaasissa, jolloin haihtuneet yhdisteet tiivistyvät uudelleen elintarvikkeisiin. Tämä riippuu kuitenkin säilytysolosuhteista: yksittäisestä hyllyllä säilytetystä tuotteesta suurin osa hiilivedyistä haihtuu ilmaan, kun taas suurempiin yksiköihin kuormalavalle pakattuna tämä ei ole mahdollista, vaan haihtuneet yhdisteet kulkeutuvat elintarvikkeisiin. (Lorenzini ym. 2010, 1765—1766.)

MOH-yhdisteiden migraatioitumista elintarvikkeisiin voidaan ehkäistä kartonkipakkauksen sisään sijoitettavalla pussilla. Paperista tai polyeteenistä valmistetut pussit eivät estä MOH-yhdisteiden migraatiota, mutta polypropeenista, akrylaatilla päällystetystä polypropeenista ja polyeteenitereftalaatista valmistetut pussit sekä alumiinikerroksella päällystetyt pussit toimivat esteenä. (Vollmer ym. 2010, 181.)

Erään tutkimuksen mukaan ruoan kautta tapahtuva päivittäinen altistuminen MOSH-yhdisteille on 0,03—0,3 mg/kg. Altistuminen on suurempaa lapsilla kuin aikuisilla. Ruokiin kulkeutuu mineraaliöljyperäisiä yhdisteitä myös monista muista lähteistä kuin kartonkipakkauksista. (EFSA 2012, 66, 69.) ADI-arvo eli hyväksyttävä päivittäinen saanti todennäköisimmin elintarvikkeisiin migraatioituville mineraaliöljyille on 0,01 mg/kg. Tämä perustuu pitkälle jalostettuihin mineraaliöljyihin, jotka sisältävät vain MOSH-yhdisteitä. (JECFA 2002, 11—12.) Teknistä laatua olevat mineraaliöljyt, joita on kierrätyskartongeissa, sisältävät 15—25 % MOAH-yhdisteitä (Biedermann & Grob 2010, 785). MOH-yhdisteiden haitallisuudesta ihmisille on olemassa vain vähän tutkimustietoa. 3—7 aro-maattista rengasta sisältävät MOAH-yhdisteet ovat mutageenisia ja jotkin yksinkertaiset MOAH-yhdisteet, kuten naftaleeni, ovat karsinogeenisiä. MOSH-yhdisteet eivät ole mutageenisia eivätkä karsinogeenisiä, mutta yhdisteet hiilinumeroilla C<sub>16</sub>—C<sub>40</sub> voivat kertyä kudoksiin ja aiheuttaa mikrogranuloomia. (EFSA 2012, 129—130.)

### 2.1.3 Pitoisuuden määrittäminen

Kartongin tai paperin MOH-pitoisuuden määrittämiseksi näytteestä on uutettava MOH-yhdisteet liuottimeen, puhdistettava ja fraktioitava saatu näyteliuos kiinteäfaasiuuttoa käyttäen MOSH- ja MOAH-fraktioksi sekä konsentroitava fraktiot pyöröhaihduttimella. Lopuksi voidaan tehdä GC-FID-analyysi. (BfR 2012.) MOSH- ja MOAH-yhdisteillä on

erilaiset toksikologiset ominaisuudet, joten niiden pitoisuudet määritetään erikseen. Kaasukromatografisen määrittelyn tuloksena saadaan toisistaan erottumattomia piikkejä. (Moret, Barp, Purcaro & Conte 2012, 1.) Yksittäisiä yhdisteitä ei saada määritettyä, vaan analysoitua saadaan MOSH- ja MOAH-yhdisteiden kokonaismäärä (EFSA 2012, 32).

Näytteeseen lisätään sisäiset standardit (ISTD) ja tunnisteet sisältävää liuosta, jossa on undekaania, tridekaania, bisykloheksyyliä, 5 $\alpha$ -kolestaania, 1-metyyli-naftaleenia, 2-metyyli-naftaleenia, 1,3,5-tri-tert-butyylibentseeniä, peryleeniä ja pentyylibentseeniä. Näistä undekaani, tridekaani, bisykloheksyyli ja 5 $\alpha$ -kolestaani ovat MOSH-fraktiota varten, loput MOAH-fraktiota varten. Bisykloheksyyli on MOSH-fraktion sisäinen standardi. Tridekaani auttaa bisykloheksyylin tunnistamisessa, sillä nämä yhdisteet muodostavat lähekkäin eluoituvan parin. Undekaani on herkästi haihtuva, ja sen piikkiä tarkkailemalla nähdään, onko haihtuvien yhdisteiden kohdalla tapahtunut hävikkiä näytteen konsentroidin tai injektoidin yhteydessä. (BfR 2012.) 5 $\alpha$ -kolestaani osoittaa MOSH-fraktion loppumisen (Biedermann, Fiselier & Grob 2009, Moret, Barp, Grob & Conte 2011, 1900 mukaan). 1-metyyli-naftaleeni ja 2-metyyli-naftaleeni ovat MOAH-fraktion sisäisiä standardeja, ne ovat tunnistettavissa lähekkäin eluoituvana parina. Pentyylibentseeni vastaa MOSH-fraktion undekaania. 1,3,5-tri-tert-butyylibentseeni merkitsee MOAH-fraktion alun ja peryleeni puolestaan MOAH-fraktion lopun. MOSH- ja MOAH-pitoisuus voidaan laskea kaavalla 1. (BfR 2012.)

$$pitoisuus (MOSH \text{ tai } MOAH) = \frac{A_{MOSH \text{ tai } MOAH} \cdot m_{ISTD}}{A_{ISTD} \cdot m_{näyte}} \quad (1)$$

jossa

$A_{MOSH \text{ tai } MOAH}$  = MOSH- tai MOAH-yhdisteiden piikkien pinta-ala

$m_{ISTD}$  = sisäisen standardin massa näytteessä

$A_{ISTD}$  = sisäisen standardin piikin pinta-ala

$m_{näyte}$  = näytteen massa

Määrittäessä on varottava kontaminaatiota, joka aiheuttaisi virhettä tuloksiin. Kartonkiin tai polyolefiiniin pakatut välineet, kuten näytepullot ja lasiset Pasteur-pipetit, voidaan joutua kuumentamaan ennen käyttämistä. Lasiset laboratoriovälineet voidaan puhdistaa myös huuhtelemalla liuottimilla: ensin asetoni:vesi-seoksella (9:1, v/v), seuraavaksi pelkällä asetonilla ja lopuksi heksaanilla. Käytetyllä analyysimenetelmällä ei saada

erotettua toisistaan mineraaliöljyperäisiä hiilivetyjä ja muoviperäisiä hiilivetyjä, joten muovisten välineiden käyttämisestä on vältettävä. (BfR 2012.)

## 2.2 Kiinteäfaasiuutto

Kiinteäfaasiuutto (SPE) on uutomenetelmä, jota käytetään yleensä näytteen puhdistamiseen ennen kromatografista tai muuta analyyttistä määrittystä. Kiinteäfaasiuutossa käytetään sekä kiinteä- että nestefaasia tietyn analyytin eristämiseen liuoksesta. (Zwir-Ferenc & Biziuk 2006, 677.) Kiinteäfaasiuutto suoritetaan uutokolonissa, johon on pakattu analyytille sopivaa sorbenttia, tyypillisesti silikaa, johon on sidottu orgaanisia ryhmiä. Myös vastaavalla tavalla käsiteltyä polymeeria voidaan käyttää sorbenttina. Sorbentin adsorptio-ominaisuuksiin vaikuttavat siihen sidottujen kemiallisten ryhmien lisäksi myös näytteeseen käytetty liuotin. Uutossa voidaan käyttää joko kaupallisia valmiiksi pakattuja kolonneja tai itsepakattuja kolonneja, esimerkiksi Pasteur-pipettejä tai ruiskuja. (Sirén, Perämäki & Laiho 2009, 271—272.)

SPE-menetelmässä käytetyt sorbenttimateriaalit vaativat esikäsitteilyn ennen näytteen lisäämistä: sorbentti kunnostetaan eli kostutetaan. Kunnostamiseen käytetty liuotin valitaan sorbentin poolisuuden mukaan. Poolittomien faasien kostuttamiseen käytetään yleensä sopivaa orgaanista liuotinta (esim. metanoli), vettä tai puskuriliuosta, ja poolisille faaseille käytetään yleensä poolittomia orgaanisia liuoksia (esim. heksaani). (Sirén ym. 2009, 277—278.)

Näytekomponentit voivat adsorboitua sorbenttiin fysikaalisista voimista tai kemiallisesta reaktiosta johtuen, näistä kemiallinen sitoutuminen on lujempaa. Yhdisteet voivat adsorboitua sorbenttiin mm. vetysillan muodostumisen kautta, dipolivoimilla, ionisidoksilla, poolisilla vuorovaikutuksilla ja kelaattikompleksien muodostumisella. (Sirén ym. 2009, 279.) Esimerkiksi tyydyttymättömien orgaanisten yhdisteiden käsittelyssä voidaan hyödyntää hopeaionikromatografiaa, joka perustuu näiden yhdisteiden kykyyn muodostaa kompleksi hopeaionin kanssa. Kompleksissa tyydyttymätön yhdiste toimii elektronin luovuttajana ja hopeaioni elektronin vastaanottajana. (Nikolova-Damyanova 2009.) Yhdisteiden eluoiminen sorbentista riippuu käytetystä sorbenttimateriaalista: poolisille materiaaleille käytetään yleensä poolittomia tai poolisia eluenteja ja poolittomille materiaaleille

poolisia tai keskipoolisia eluenteja. Ioninvaihtomateriaaleille puolestaan käytetään sopivaa puskuriliuosta. (Sirén ym. 2009, 281.)

### **2.3 Pyöröhaihdutin**

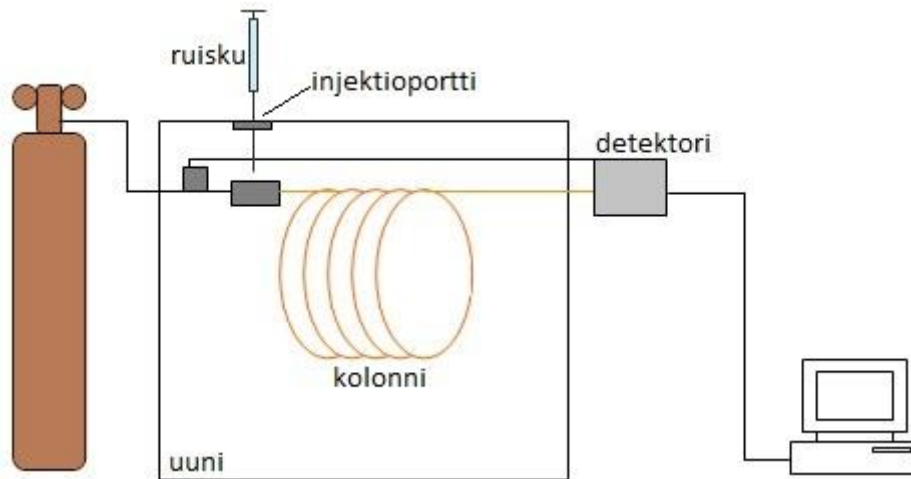
Matalassa lämpötilassa kiehuvan liuottimen haihduttamiseen voidaan käyttää pyöröhaihdutinta (Simonen & Karttunen 2012, 89). Pyöröhaihdutin on suunniteltu liuottimen haihduttamiseen alipaineessa, jota käyttämällä saadaan alennettua liuottimen kiehumispistettä. Liuotinta lämmitetään pyöritettävässä haihdutuskolvissa lämpöhauteessa, jolloin pyörimisliike levittää liuottimen ohueksi kerrokseksi kolvin sisäpinnalle tehostaen näin haihtumista sekä estäen ylikuumentumista. Haihtumisnopeutta voidaan säädellä lämpötilaa, painetta ja pyörimisnopeutta muuttamalla. Haihtunut liuotin tiivistyy jäähdyttimessä, josta se valuu keräyskolviin. (Hoegger 1998, 3.) Pyöröhaihdutinta voidaan käyttää myös normaalipaineessa. Tällöin on varmistettava, että laitteen lasiosissa on avoin väylä kaasujen poistumiselle, jotta voidaan ehkäistä paineen kasvaminen laitteen sisällä. (IKA® 2005, 10.)

### **2.4 Kaasukromatografi**

#### **2.4.1 Toimintaperiaate**

Kaasukromatografiaa voidaan käyttää analysoitaessa orgaanisia yhdisteitä, jotka on mahdollista höyrystää ilman, että yhdisteet hajoavat. Liikkuvana faasina käytetään kaasua, joka siirtää näytteen injektorista kolonniin ja kuljettaa sen sieltä detektorille. Stationääri-faasina on yleensä neste, joka on ohuena kerroksena kolonneina käytettyjen silikakapillaarien sisäpinnalla. (Sparkman, Penton & Kitson 2011, 15, 49—50.) Erottuminen perustuu siihen, että yhdisteillä on erilaiset höyrönpaineet ja erilaiset liukoisuudet stationääri-faasiin. Yhdisteiden eluoituminen tapahtuu tyypillisesti kiehumispistejärjestyksessä, koska helpommin höyrystyvät yhdisteet kulkevat nopeammin kolonnissa. (Jaarinen & Niiranen 2008, 183.)

Kantajakaasuna voidaan käyttää heliumia, typpeä ja vetyä. Heliumia voidaan käyttää kaikilla detektoreilla, joten sitä käytetään yleisimmin kantajakaasuna. Helium ja typpi ovat turvallisia käyttää, sillä ne ovat myrkyttömiä ja palamattomia, kun taas vety voi muodostaa ilman kanssa räjähtävän seoksen. (Riekkola & Hyötyläinen 2002, 74.) Kaasukromatografian rakenne on esitelty kuvassa 3 (Opetushallitus 2015, muokattu).



KUVA 3. Kaasukromatografian rakenne (Opetushallitus 2015, muokattu)

#### 2.4.2 Analyttiset kolonnit

Kaasukromatografissa käytetyt kapillaarikolonnit, joissa analyytit erotetaan toisistaan, ovat pituudeltaan tyypillisesti 15—100 m ja sisähalkaisijaltaan 0,1—0,53 mm. Erottumiin vaikuttavia tekijöitä ovat kolonnin pituus, sisähalkaisija sekä stationäärifaasin paksuus ja materiaali. Kapeissa kolonneissa erottuminen on parempaa kuin leveissä, mutta ne vaativat korkeamman paineen ja niiden näytekapasiteetti on pienempi. Kolonnin pituuden lisääminen parantaa näytekemponenttien erottumista, mutta toisaalta analyysiaika pitenee. Käyttämällä paksumpaa stationäärifaasia retentioajat kasvavat, mutta erottuminen on parempaa ja näytekapasiteetti kasvaa. Stationäärifaasin materiaali valitaan analysoitavien yhdisteiden poolisuuden perusteella. Parhaan tuloksen saa käyttämällä poolitonta stationäärifaasia poolittomille yhdisteille ja poolista stationäärifaasia poolisille yhdisteille. (Harris 2010, 566—568.)

Kolonni sijaitsee kaasukromatografian uunissa, jonka tehtävä on pitää kolonni halutussa lämpötilassa. Ajon aikana lämpötila voidaan pitää vakiona (isoterminen ajo) tai sitä voidaan nostaa ajon aikana (gradientt ajo). Lämpötila-alue on tyypillisesti huoneenlämmöstä

400 °C:een asti. Maksimilämpötila riippuu käytetyn stationäärifaasin lämmönkestävyydestä. Myös lämpötila vaikuttaa retentioaikoihin, ja jo 30 °C:n lämpötilan nosto voi lyhentää merkittävästi analyysiaikaa. (Jaarinen & Niiranen 2008, 190.)

### **2.4.3 Esikolonnit**

Analyttisen kolonnin eteen voidaan liittää pidättämätön esikolonne. Esikolonne on deaktivoitu kolonne, joka on stationäärifaasiton tai jossa on vain ohut kerros stationäärifaasia. Esikolonneja käytetään suojaamaan analyttistä kolonnia likaantumiselta ja kaventamaan leveitä näytevyöhykkeitä. Esikolonnin käyttäminen ehkäisee haihtumattomien epäpuhtauksien negatiivisia vaikutuksia tuloksiin, kun käytetään suorainjektiota tai suoraan kolonniin injektointia. (Riekkola & Hyötyläinen 2002, 88.)

Esikolonnin pidätysvoima on niin heikko, että näytevyöhykkeet eivät erotu siinä, vaan konsentroituvat kulkeutuessaan analyttisen kolonnin alkupäähän. Näytevyöhykkeet konsentroituvat, sillä niiden kulkeutumisenopeus hidastuu niiden saavuttaessa pidättävämmän analyttisen kolonnin. Konsentroitumistehokkuus kasvaa kolonnien pidätyskyvyn eron kasvaessa. Koska näytevyöhykkeet kapenevat esikolonnea käytettäessä, on suurten tilavuuksien injektointi mahdollista. (Riekkola & Hyötyläinen 2002, 88.)

### **2.4.4 Suoraan kolonniin injektointi**

Suoraan kolonniin injektoinnissa käytetyssä injektorissa on neulakanavan avaamiseen ja sulkemiseen käytetty sulkuventtiili, joka on ennen kantajakaasun syöttökohtaa ja kolonnia. Kun näyte on vedetty ruiskuun, sulkuventtiili avautuu ja ruiskun neula työntyy injektorin ohjaamana kolonniin. Seuraavaksi näyte syötetään suoraan kolonniin, jossa se höyrystyy kantajakaasun mukana. Neula poistetaan injektorista ja sulkuventtiili sulkee neulakanavan. (Riekkola & Hyötyläinen 2002, 100.)

Tärkeimpiä etuja tätä injektointimenetelmää käytettäessä ovat hyvä tarkkuus ja toistettavuus kvantitatiivisia määrittämiä tehdessä. Suurin ongelma puolestaan on näytteen sisältämät haihtumattomat epäpuhtaudet, jotka aiheuttavat kolonnin alkupään likaantumisen.

Ongelma voidaan ehkäistä käyttämällä faasitonta deaktivoitua esikolonna ennen analyytistä kolonna. (Riekkola & Hyötyläinen 2002, 101.)

#### **2.4.5 Liekki-ionisaatiodektektori**

Kaasukromatografiassa käytetty yleisdektektori, liekki-ionisaatiodektektori (FID), on herkkä ja sen lineaarisuusalue on laaja. Ennen dektektoria kantajakaasu ja suunnilleen sama määrä vetyä muodostavat seoksen, ja dektektorille johdetaan ylimäärä ilmaa hapettimeksi. (Jaarinen & Niiranen 2008, 193.) Tyypillinen ilman ja vedyn suhde on 10:1. Hapettaessa vetyliekissä palavat molekyyliit muodostavat ioneja ja elektroneja. Sähköisesti varatut hiukkaset johdetaan sähkökentän avulla kollektorielektrodille, jolloin syntynyt sähkövirta mitataan. (Sparkman ym. 2011, 68.)

Dektektorin lämpötila on pidettävä niin korkeana, ettei sinne tiivisty palamistuotteena muodostuvaa vettä tai muita yhdisteitä. Muun muassa happi-, rikki- tai halogeeniatomit molekyyliissä pienentävät FID:n herkkyyttä. Hiilidioksidia, vettä ja jalokaasuja sillä ei havaita lainkaan. (Jaarinen & Niiranen 2008, 193.)

### 3 TYÖN SUORITUS

#### 3.1 ISTD-liuoksen ja kalibrointisuorien tekeminen

##### 3.1.1 ISTD-liuos

ISTD-liuoksen valmistamista varten tehtiin ensin kuusi perusliuosta taulukon 1 mukaisesti. Yhdisteet punnittiin suoraan mittapulloihin ja liuotettiin tolueeniin. Liuoksen D yhdisteet punnittiin ensin taulukon mukaisessa järjestyksessä, mutta tällöin yhdisteet muodostivat liukenemattoman sakan. Mittapullon lämmittäminen ja pitäminen ultraäänihauhteessa ei saanut sakkaa liukenemaan. Liuos tehtiin uudelleen, jolloin punnitusjärjestys oli eri kuin alunperin: 1-metyyli-naftaleeni, pentyyli-bentseeni, 2-metyyli-naftaleeni. Tässä järjestyksessä punnitessa sakkaa ei muodostunut, ja yhdisteet liukenivat heti.

ISTD-liuos valmistettiin 10 ml mittapulloon. Perusliuosta F pipetoitiin 5 ml ja muita perusliuoksia 0,5 ml käyttäen 500 µl lasiruiskua. Ruisku huuhdeltiin tolueenilla viisi kertaa eri liuosten pipetoimisen välillä. Lopuksi mittapullo täytettiin tolueenilla.

TAULUKKO 1. Perusliuokset ISTD-liuoksen valmistukseen

liuos	yhdiste	tavoite (mg)	punnittu (mg)	tilavuus (ml)
A	undekaani	120	124,3	20
	tridekaani	60	60,8	
B	5 $\alpha$ -kolestaani	120	120,0	10
C	bisykloheksyyli	120	124,5	20
D	1-metyyli-naftaleeni	120	116,0	20
	2-metyyli-naftaleeni	120	110,5	
	pentyyli-bentseeni	120	120,7	
E	1,3,5-tri-tert-butyyli-bentseeni	120	120,1	20
F	peryleeni	24	24,0	20

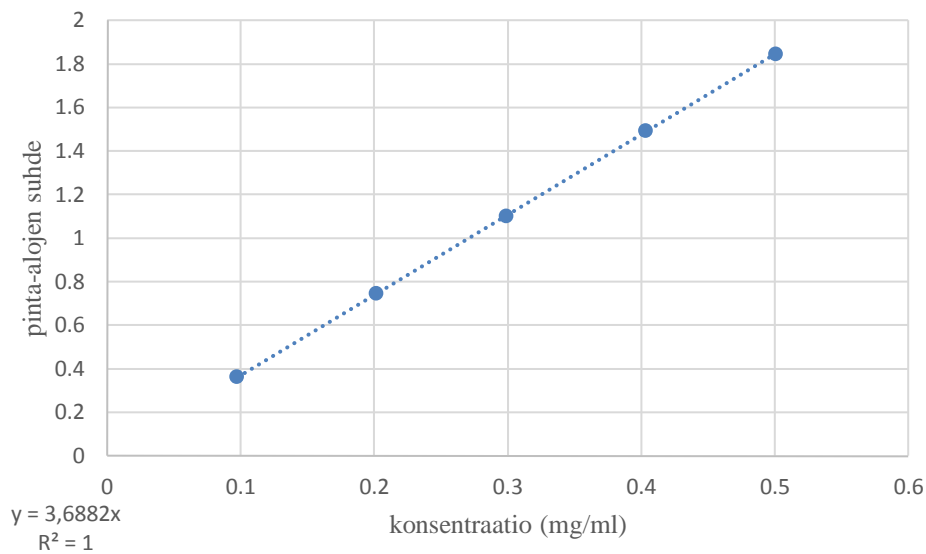
##### 3.1.2 Kalibrointisuorat

MOSH- ja MOAH-yhdisteiden vasteiden lineaarisuus työssä käytetyllä GC-FID-laitteistolla varmennettiin tekemällä kalibrointisuorat käyttämällä yhtä yhdistettä kummastakin

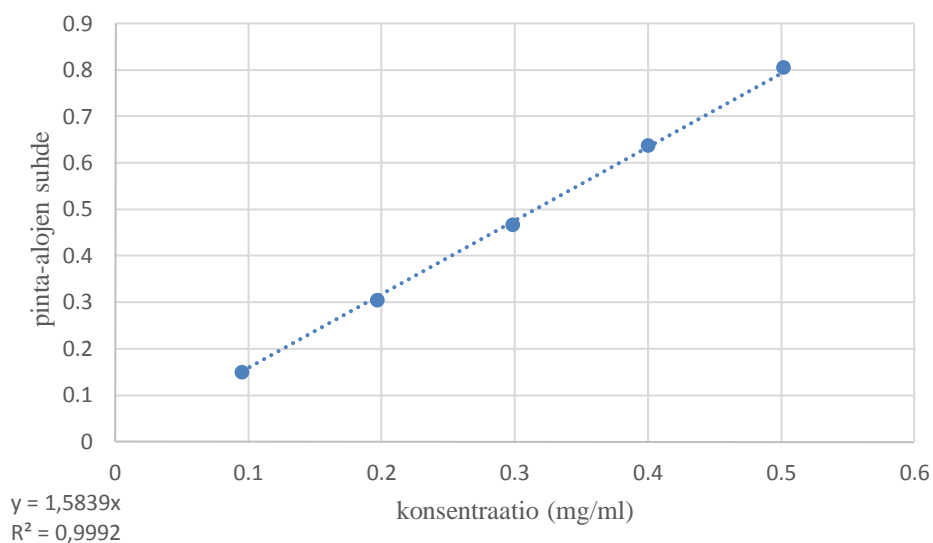


yhdisteryhmästä. MOSH-yhdisteiden lineaarisuus varmennettiin käyttämällä heptadekaania (kuva 4). Sisäisenä standardina oli bisyκλοheksyyli.

MOAH-yhdisteiden lineaarisuuden varmentamiseen käytettiin dietylibentseeniä (kuva 5). Kalibrintiliuokseen lisättiin 1-metyyli-naftaleeniä, 2-metyyli-naftaleeniä ja pentyyli-bentseeniä sisältävää liuos D:tä. 1-metyyli-naftaleeni ja 2-metyyli-naftaleeni eivät erottuneet kunnolla toisistaan, joten sisäisenä standardina käytettiin näitä kumpaakin, kaksoispiikin yhteispinta-alaa.



KUVA 4. Heptadekaanin kalibrintisuora



KUVA 5. Dietylibentseenin kalibrintisuora

## 3.2 Näytteenkäsittely

### 3.2.1 Näytteet

Menetelmää testattiin kolmella eri materiaalilla, joissa oletettiin olevan eri MOH-pitoisuudet: kahdella eri kierrätyskartongilla ja neitseellisestä kuidusta valmistetulla kartongilla. Näytteistä leikattiin puhdistetuilla saksilla sivuiltaan noin 0,5—1 cm mittaisia paloja, jotka sekoitettiin lasiastiassa näytteen homogenisoinniseksi.

### 3.2.2 Hiilivetyjen uuttaminen näytteistä

Näytettä punnittiin tarkasti noin 2 g PTFE-korkilliseen koeputkeen, joka oli tilavuudeltaan 30 ml. Uuttoliuksena käytettiin etanolin ja heksaanin seosta (1:1, v/v), jota lisättiin mittalasilla 10 ml näytteeseen. Tämän jälkeen lisättiin 20 µl ISTD-liuosta käyttämällä 25 µl lasiruiskua. Lopuksi näytettä sekoitettiin voimakkaasti koeputkisekoittajalla ja annettiin näyteliuoksen seistä huoneenlämmössä 2 h. Tämän jälkeen näytettä sekoitettiin uudelleen. Näyteliuosta siirrettiin noin 4 ml toiseen 30 ml koeputkeen. Tähän koeputkeen lisättiin mittalasilla 10 ml tislattua vettä ja ravisteltiin etanolin poistamiseksi. Näytteen annettiin seistä hetki, jolloin siitä erottui kaksi eri faasia. Ylempää heksaanifaasia käytettiin kiinteäfaasiuutossa.

### 3.2.3 Näytteiden fraktiointi kiinteäfaasiuutolla

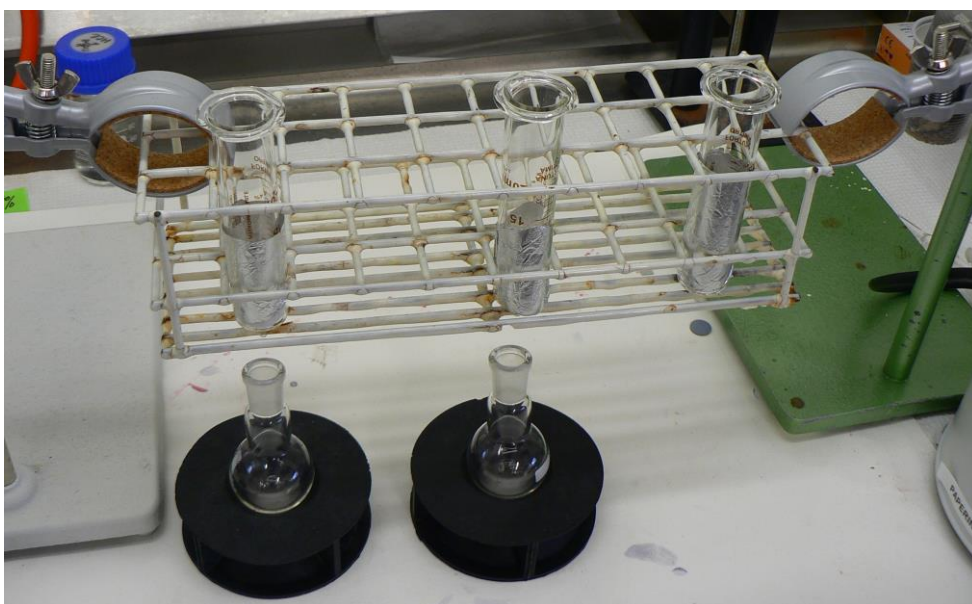
Näytteet puhdistettiin ja fraktioitiin kiinteäfaasiuutolla. Käytetyt uuttokolonnit valmistettiin itse. Sorbenttina käytettiin silikageeliseosta, joka sisälsi 0,3 % hopeanitraattia. Silikaseos valmistettiin sekoittamalla aktivoitua silikaa ja silikageeliä, joka sisälsi 1 % hopeanitraattia. Silika aktivoitiin kuumentamalla sitä hehkutusuunissa haihdutusmaljalla 400 °C:ssa 24 h. 1 % hopeanitraattisilikageeli valmistettiin liuottamalla 0,5 g hopeanitraattia 50 ml:aan tislattua vettä ja lisäämällä liuos keitinlasiin, johon oli punnittu 49,5 g silikageeliä. Silika kuivattiin haihduttamalla vesi lämpökaapissa vähitellen, ensin 1 h 70 °C:ssa, tämän jälkeen 1 h 80 °C:ssa ja lopuksi yön yli 90 °C:ssa. Silikageelin varmistettiin olevan täysin kuivaa haihdutuksen lopuksi. 0,3 % hopeanitraattisilikaseos valmistettiin

punnitsemalla 66 g aktivoitua silikaa ja 33 g 1 % hopeanitraattisilikaa ruskeaan 500 ml lasipulloon. Pulloa ravisteltiin ensin voimakkaasti käsin, minkä jälkeen se laitettiin vaakatasossa pyörittäväan sekoittajaan yön ajaksi (kuva 6). Käytetty silikageeli oli korkean puhtauden laatua (Merck Grade 7734) ja huokoskooltaan 60 Å (6 nm).



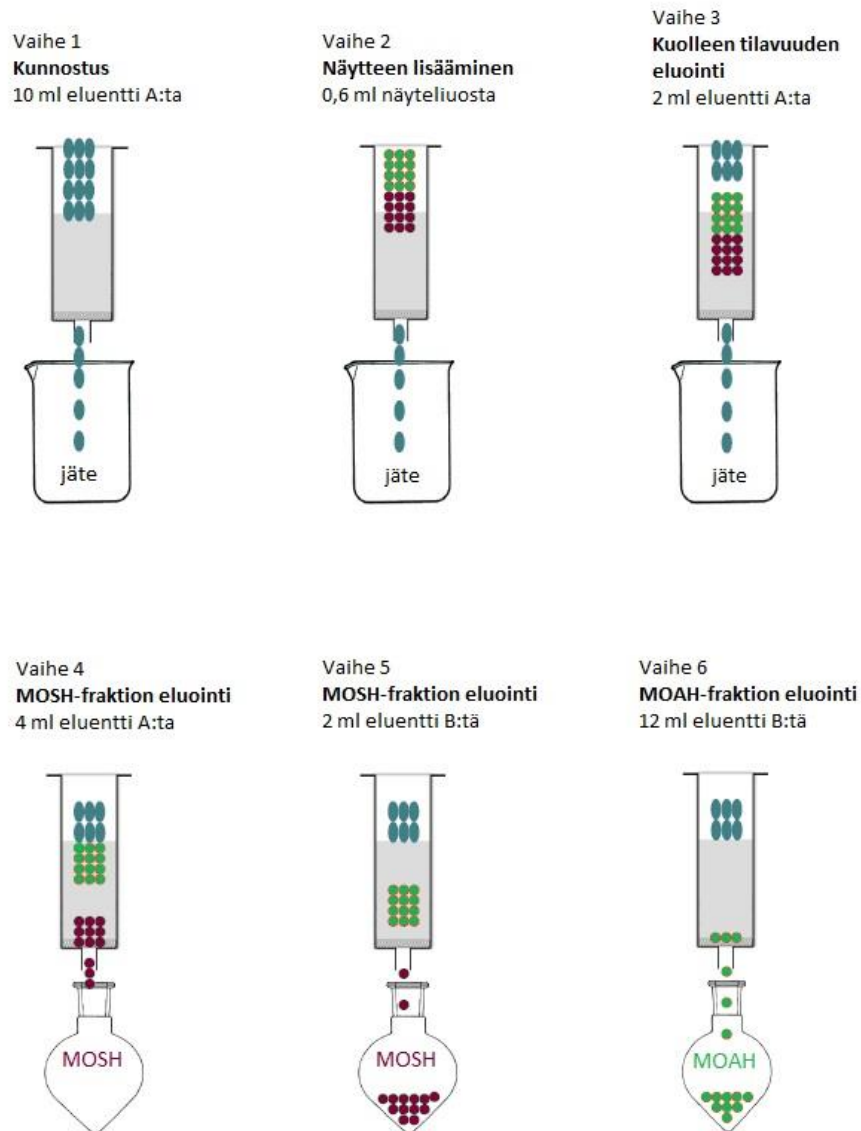
KUVA 6. Silikaseoksen tekemiseen käytetty sekoittaja

Uuttokolonneina käytettiin 20 ml lasiruiskuja, joista poistettiin männät. Ruiskujen pohjalle laitettiin suodattimeksi pala lasivillaa, joka aseteltiin paikoilleen lasisauvan avulla. Ennen käyttöä sekä ruiskuja että lasivillaa kuumennettiin 400 °C:ssa 24 h kontaminaation välttämiseksi. 0,3 % hopeanitraattisilikaseosta punnittiin ruiskuihin 3 g, ja hopeanitraatin suojaamiseksi valolta ruiskujen ympärille laitettiin alumiinifoliota. Ruiskuja taputettiin kevyesti silikaseoksen tiivistämiseksi. Uuttoa varten ruiskut laitettiin kahdella statiivilla ilmaan nostettuun koeputkitelineeseen (kuva 7).



KUVA 7. Kiinteäfaasiuutossa käytetyt ruiskut telineessään

Kiinteäfaasiuutto suoritettiin käyttämällä kahta eri eluenttia. Eluentti A:na oli heksaani, jota käytettiin MOSH-fraktion eluimiseen. Eluentti B valmistettiin pipetoimalla täyspipetillä 20 ml dikloorimetaania ja 5 ml tolueenia 100 ml mittalasiin ja täyttämällä mittalasi heksaanilla. Tämän jälkeen liuos sekoitettiin hyvin mittapullossa, sillä mittalassissa heksaanin lisäämisen jälkeen eri faasit erottuivat selvästi toisistaan. Eluentti B valmistettiin joka työpäivän alussa ja sitä käytettiin sekä MOSH- että MOAH-fraktion eluimiseen.



KUVA 8. Kiinteäfaasiuuton vaiheet (BfR 2012, muokattu)

Kiinteäfaasiuutto tehtiin kuudessa vaiheessa kuvan 8 (BfR 2012, muokattu) mukaisesti. Näytteen lisäämiseen käytettiin 500 µl lasiruiskua, joka huuhdeltiin näytteiden välillä viisi kertaa heksaanilla. Haihdutuskolveina käytettiin 25 ml ja 50 ml pyörökolveja ja päärynänmuotoisia kolveja. Eluentit lisättiin mittapipettejä käyttämällä. Uuton jälkeen

MOSH-fraktioon lisättiin 270 µl uuttokolonissa puhdistettua tolueenia, jotta molemmissa fraktioissa olisi vastaava määrä tolueenia. Tolueenin lisäämisen jälkeen liuos sekoitettiin koeputkisekoittajalla.

### 3.2.4 Konsentroiminen pyöröhaihduttimella

Kiinteäfaasiuuton jälkeen sekä MOSH- että MOAH-fraktio konsentroidiin IKA RV 05 – pyöröhaihduttimella (kuva 9). Koska käytetyssä pyöröhaihduttimessa ei ollut vakuumincontrolleria, haihdutus tehtiin normaalipaineessa alipaineen sijaan. Haihtuminen tapahtui vesihauteen lämpötilan ollessa noin 85—95 °C. Yhden fraktion konsentroidimiseen kului aikaa noin 5—10 min, ja näytteet saatiin näillä olosuhteilla konsentroitua noin 1—1,5 ml tilavuuteen. Konsentroidimisen jälkeen näytteet siirrettiin näytepulloihin lasisilla Pasteur-pipeteillä. Sekä näytepulloja että pipettejä oli kuumennettu 400 °C:ssa 24 h. Näytteiden konsentroidimisen jälkeen pyöröhaihdutin puhdistettiin haihduttamalla heksaania, minkä jälkeen valmistettiin nollanäyte kontaminaation tarkkailemiseksi haihduttamalla 6 ml heksaania, johon oli lisätty 270 µl tolueenia.



KUVA 9. Työssä käytetty pyöröhaihdutin IKA RV 05

### 3.3 Määritys kaasukromatografilla

Määritys tehtiin Hewlett Packard 6890 –kromatografilla (kuva 10). Erotukseen käytettiin sekä esikolonnia että analyttista kolonnia. Esikolonne oli materiaaliltaan deaktivoitua silikaa, 10 m pitkä ja sisähalkaisijaltaan 0,53 mm. Käytetty kolonne oli korkeita lämpötiloja kestävä DB-1HT, jonka pituus oli 15 m, sisähalkaisija 0,320 mm ja stationäärifaasin paksuus 0,10 µm. Stationäärifaasina oli 100 % dimetyylipolysiloksaani. Injektointitapana oli suoraan kolonniin injektointi ja injektointitilavuus oli 25 µl. Kantajakaasuna käytettiin vetyä.

Ensimmäiset neljä minuuttia paine oli 60 kPa ja tämän jälkeen 35 kPa. Uunin alkulämpötilana oli 75 °C, joka pidettiin 9 min ajan. Tämän jälkeen lämpötilaa nostettiin 22 °C/min 240 °C:een asti. Seuraavaksi lämpötilaa nostettiin 10 °C/min loppulämpötilaan, joka oli 380 °C. Tässä lämpötilassa uunia pidettiin 5 min. Detektorina oli FID, jonka lämpötila oli 365 °C, vetyvirtaus 40 ml/min, ilmavirtaus 450 ml/min ja makeup-kaasuna oli helium, jonka virtaus oli 45 ml/min.



KUVA 10. Työssä käytetty kaasukromatografi Hewlett Packard 6890

## 4 TULOKSET

Saadut kromatogrammit integroitiin manuaalisesti, MOSH-fraktio 5 $\alpha$ -kolestaaniin asti ja MOAH-fraktio 1,3,5-tri-tert-butyylibentseenistä peryleeniin asti. ISTD-liuoksen yhdisteiden piikkien pinta-alat vähennettiin kokonaispinta-alasta. Liitteenä on kromatogrammit kierrätyskartonki 2:n MOSH- ja MOAH-fraktiosta (liite 1, liite 2). ISTD-liuoksen yhdisteiden retentioajat saatiin ajamalla yhdisteet erikseen kaasukromatografilla samoissa olosuhteissa kuin näytteet. Yhdisteiden keskimääräiset retentioajat näytteissä ovat nähtävissä taulukossa 2.

TAULUKKO 2. ISTD-liuoksen yhdisteiden keskimääräiset retentioajat näytteissä

yhdiste	retentioaika (min)
undekaani	5,243
bisykloheksyyli	11,201
tridekaani	11,730
5 $\alpha$ -kolestaani	22,826
pentyylibentseeni	6,545
metyylinaftaleeni	10,964
1,3,5-tri-tert-butyylibentseeni	14,265
peryleeni	22,467

TAULUKKO 3. Näytteiden MOSH- ja MOAH-pitoisuudet

kierrätyskartonki 1		kierrätyskartonki 2		neitseellinen kartonki	
MOSH (mg/kg)	MOAH (mg/kg)	MOSH (mg/kg)	MOAH (mg/kg)	MOSH (mg/kg)	MOAH (mg/kg)
132	33	342	69	48	20
131	16	332	68	49	16
135	20	303	73	26	20
115	23	347	68	32	20
156	23	308	68	31	19
105	19	348	73	53	37
106	22			39	32
108	22			34	26
114	18			42	36
112	23			43	25
115	26			61	29
107	31			43	28

Pinta-alojen perusteella laskettiin näytteiden MOSH- ja MOAH-pitoisuudet (taulukko 3) käyttämällä kaavaa 1. 1- ja 2-metyylinaftaleeni eivät erottuneet toisistaan, joten MOAH-

fraktion sisäisenä standardina oli käytettävä niiden yhteistä piikkiä ja yhdisteiden yhteismäärää näytteessä (11,325 µg). MOSH-fraktion sisäisenä standardina käytetyn bisykloheksyylin massa näytteessä oli 6,225 µg. Myöskään bisykloheksyyli ja tridekaani eivät erottuneet toisistaan täydellisesti.

Saaduista tuloksista nähdään, että menetelmä saatiin toimimaan. Kierrätyskartonki 2:ssa oli selvästi nähtävissä painomustejämiä kartongin seassa, joten oletuksena oli, että sen MOH-pitoisuus olisi suurin. Neitseellisessä kartongissa puolestaan oletettiin olevan pienin MOH-pitoisuus. Saadut tulokset tukevat näitä oletuksia. Samasta näytteestä tehdyissä rinnakkaismäärityksissä on huomattavissa melko suurta vaihtelua. Syynä vaihteluun voi olla näytteiden epätasalaatuisuus, toisin sanoen MOH-pitoisuus ei välttämättä ole vakio koko näytteessä. Kierrätyskartonki 1:ä ja neitseellistä kartonkia leikattiin määrityksiä varten useammasta eri arkista, ja pitoisuuksissa voi olla eroa eri arkkien välillä. Myös manuaalinen integrointi on mahdollinen virhelähde.

TAULUKKO 4. Keskimääräinen MOSH- ja MOAH-pitoisuus näytteissä

näyte	MOSH (mg/kg)	MOAH (mg/kg)
kierrätyskartonki 1	120	23
kierrätyskartonki 2	330	70
neitseellinen kartonki	42	26

Taulukossa 4 ovat näytteiden keskimääräiset MOSH- ja MOAH-pitoisuudet. Näytteistä ei ole tehty aiemmin MOH-analyysiä, joten vertailu aikaisempiin tuloksiin ei ole mahdollista. Eräissä tutkimuksissa eurooppalaiselle kierrätyskartongille saatiin MOSH-pitoisuudeksi 711 mg/kg ja MOAH-pitoisuudeksi 134 mg/kg, sekä neitseellisestä kuidusta valmistetulle kartongille MOSH-pitoisuudeksi 27—380 mg/kg ja MOAH-pitoisuudeksi 5—27 mg/kg (Biedermann & Grob 2010, 788; Gaudreault ym. 2013, 916). MOH-yhdisteet sisältävät keskimäärin 15—25 % MOAH-yhdisteitä (Biedermann & Grob 2010, 785). Saaduista tuloksista tämä pätee molempien kierrätyskartonkien kohdalla (kierrätyskartonki 1: MOAH-pitoisuus 16 %, kierrätyskartonki 2: MOAH-pitoisuus 18 %), mutta neitseellisestä kuidusta valmistetulle kartongille saatiin MOAH-pitoisuudeksi 38 %. Koska pitoisuus on hyvin korkea, voidaan epäillä näytteenkäsittelyn aikana tapahtunutta kontaminaatiota käytettyjen välineiden puhdistamisesta huolimatta.



Kartonkinäytteiden lisäksi kaasukromatografilla tehtiin määritykset nollanäytteistä kontaminaation tarkkailemiseksi. Osasta nollanäytteistä löytyi muutamia piikkejä, mutta vastaavilla retentioajoilla olevia piikkejä ei löytynyt näytteiden kromatogrammeista, joten vastaavaa kontaminaatiota ei siis ollut havaittavissa näytteissä. ISTD-liuoksen yhdisteiden piikkejä tarkasteltaessa havaittiin, että osassa näytteissä MOSH-fraktiossa ei ollut undekaanin piikkiä lainkaan. Tämä viittaa näytteen konsentroimisen aikana tapahtuneeseen hävikkiin haihtuvimpien yhdisteiden kohdalla.

## 5 POHDINTA

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli ottaa käyttöön mineraaliöljyperäisten hiilivetyjen määritysmenetelmä Paperinjalostus- ja pakkaustekniikan laboratorion perustutkimuksessa hyödynnettäväksi, ja tarkoituksena oli laatia laboratoriokäytänteet näytteenkäsitelyn ja GC-FID-määrityksen osalta. Saaduista tuloksista voidaan päätellä, että tavoitteessa onnistuttiin ja menetelmä saatiin toimimaan. Myös laaditut laboratoriokäytänteet olivat toimivat, joskin sopivat haihdutusolosuhteet on jatkossa määritettävä uudelleen.

Kiinteäfaasiuutto itsepakatuilla uutokolonneilla onnistui hyvin: näytteet saatiin fraktioitua eri yhdisteryhmät sisältäviin osiin. Näytteiden konsentroimisen osalta ei tässä laadittu vakinaiseen käyttöön tulevia käytänteitä, sillä konsentroidintia ei ollut mahdollista tehdä alipaineessa. Tässä työssä käytetty pyöröhaihdutin oli lainassa Tampereen teknillisen yliopiston Kemian ja biotekniikan laitokselta, ja mikäli tässä työssä testattu menetelmä otetaan käyttöön Paperinjalostus- ja pakkaustekniikan laboratoriossa, on sinne hankittava oma pyöröhaihdutin. Tällöin sopivat haihdutusolosuhteet on määritettävä uudelleen: käytettävä paine ja lämpötila. Haihdutusolosuhteita on syytä muokata myös siitä syystä, että haihtuvimpien yhdisteiden kohdalla havaittiin tapahtuneen hävikkiä. Tässä työssä käytetyt haihdutuskolvit olivat keskenään erikokoisia ja –muotoisia, mikä vaikutti jonkin verran konsentroidintiin kuluneeseen aikaan sekä saavutettuun lopputilavuuteen. Käyttämällä keskenään samanlaisia haihdutuskolveja saadaan haihdutusaika ja lopputilavuus vakioitua paremmin. Mikäli konsentroidinnissa päästään pienempään lopputilavuuteen kuin tässä työssä, voidaan kiinteäfaasiuutossa käytettyä näytemäärää muokata vastaavasti.

Samasta näytteestä tehdyissä rinnakkaismäärityksissä havaittiin melko suurta vaihtelua, mutta tulokset olivat kuitenkin keskenään samaa suuruusluokkaa ja eri materiaaleista saatiin selvästi toisistaan poikkeavat, oletuksenmukaiset tulokset, lukuun ottamatta neitseellisen kartongin suurta MOAH-pitoisuutta. Koska testatuista materiaaleista ei ole aiemmin tehty MOH-pitoisuuden määrittäystä, ei tässä työssä saatuja tuloksia ole mahdollista verrata aiempiin tuloksiin, jotta voitaisiin varmistua tulosten luotettavuudesta. Menetelmää olisikin suositeltavaa testata vielä jollakin referenssimateriaalilla. Kaasukromatografian ajo-olosuhteita voitaisiin myös muokata vielä optimaalisemmiksi, jotta sisäiset standardit saataisiin erottumaan paremmin.

## LÄHTEET

- BfR. Bundesinstitut für Risikobewertung. 2012. Determination of hydrocarbons from mineral oil (MOSH & MOAH) or plastics (POSH & POAH) in packaging materials and dry foodstuffs by solid phase extraction and GC-FID. Tulostettu 5.8.2015. <http://www.bfr.bund.de/cm/349/determination-of-hydrocarbons-from-mineral-oil-or-plastics.pdf>
- Biedermann, M., Fiselier, K. & Grob, K. 2009. Aromatic hydrocarbons of mineral oil origin in foods: Method for determining the total concentration and first results. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57, 8711—8721.
- Biedermann, M. & Grob, K. 2010. Is recycled newspaper suitable for food contact materials? Technical grade mineral oils from printing inks. *European Food Research and Technology* 230, 785—796.
- 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. *Journal of Chromatography A* 1255, 56—57.
- EFSA. European Food Safety Authority. 2012. Scientific Opinion on Mineral Oil Hydrocarbons in Food. *EFSA Journal* 10 (6), 1—185.
- Gaudreault, R., Brochu, C., Sandrock, R., Deglmann, P., Seyffer, H. & Tétreault, A. 2013. Overview of Practical and Theoretical Aspects of Mineral Oil Contaminants in Mill Process and Paperboard. Conference Paper: 15<sup>th</sup> Fundamental Research Symposium. 907—925.
- Harris, D. C. 2010. *Quantitative Chemical Analysis*. 8. painos. New York: W.H. Freeman and Company.
- Hoegger, R. 1998. Büchi Training Papers: Distillation with a Rotary Evaporator. Luettu 25.10.2015. <https://www.erowid.org/archive/rhodium/pdf/rotary.evaporator.pdf>
- IKA®. 2005. IKA® RV 05 basic. Käyttöohje. Tulostettu 4.9.2015. [http://www.ika.com/ika/product\\_art/manual/ika\\_rv\\_05\\_basic.pdf](http://www.ika.com/ika/product_art/manual/ika_rv_05_basic.pdf)
- Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2008. *Laboratorion analyysitekniikka*. 5.—6. painos. Helsinki: Edita Prima Oy.
- JECFA. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. 2002. Evaluation of Certain Food Additives. WHO Technical Report Series 913. [http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/42601/1/WHO\\_TRS\\_913.pdf](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/42601/1/WHO_TRS_913.pdf)
- Lorenzini, R., Fiselier, K., Biedermann, M., Barbanera, M., Braschi, I. & Grob, K. 2010. Saturated and aromatic mineral oil hydrocarbons from paperboard food packaging: estimation of long-term migration from contents in the paperboard and data on boxes from the market. *Food Additives and Contaminants* 27 (12), 1765—1774.

Moret, S., Barp, L., Grob, K. & Conte, L. S. 2011. Optimised off-line SPE-GC-FID method for the determination of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) in vegetable oils. *Food Chemistry* 129, 1898—1903.

Moret, S., Barp, L., Purcaro, G. & Conte, L. S. 2012. Rapid and sensitive solid phase extraction-large volume injection-gas chromatography for the analysis of mineral oil saturated and aromatic hydrocarbons in cardboard and dried foods. *Journal of Chromatography A* 1243, 1—5.

Nikolova-Damyanova, B. 2009. *Silver Ion Chromatography and Lipids Part One*. The American Oil Chemists' Society. Luettu 13.11.2015. <http://lipidlibrary.aocs.org/content.cfm?ItemNumber=40341>

Opetushallitus. 2015. Kaasukromatografia. Luettu 4.11.2015. [http://www03.edu.fi/oppi-materiaalit/laboratorio/analyysimenetelmat\\_2-5\\_kaasukromatografia.html](http://www03.edu.fi/oppi-materiaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_2-5_kaasukromatografia.html)

Riekkola, M.-L. & Hyötyläinen, T. 2002. *Kolonnikromatografia ja kapillaarielektromi-graatiotekniikat*. 2. painos. Helsinki: Yliopistopaino.

Simonen, T. & Karttunen, I. 2012. *Orgaanisen kemian synteesimenetelmät ja mikrokemialliset työtavat*. Helsinki: Opetushallitus.

Sirén, H., Perämäki, P. & Laiho, J. 2009. *Esikäsittelyn käsikirja*. Helsinki: Kemian kustannus Oy.

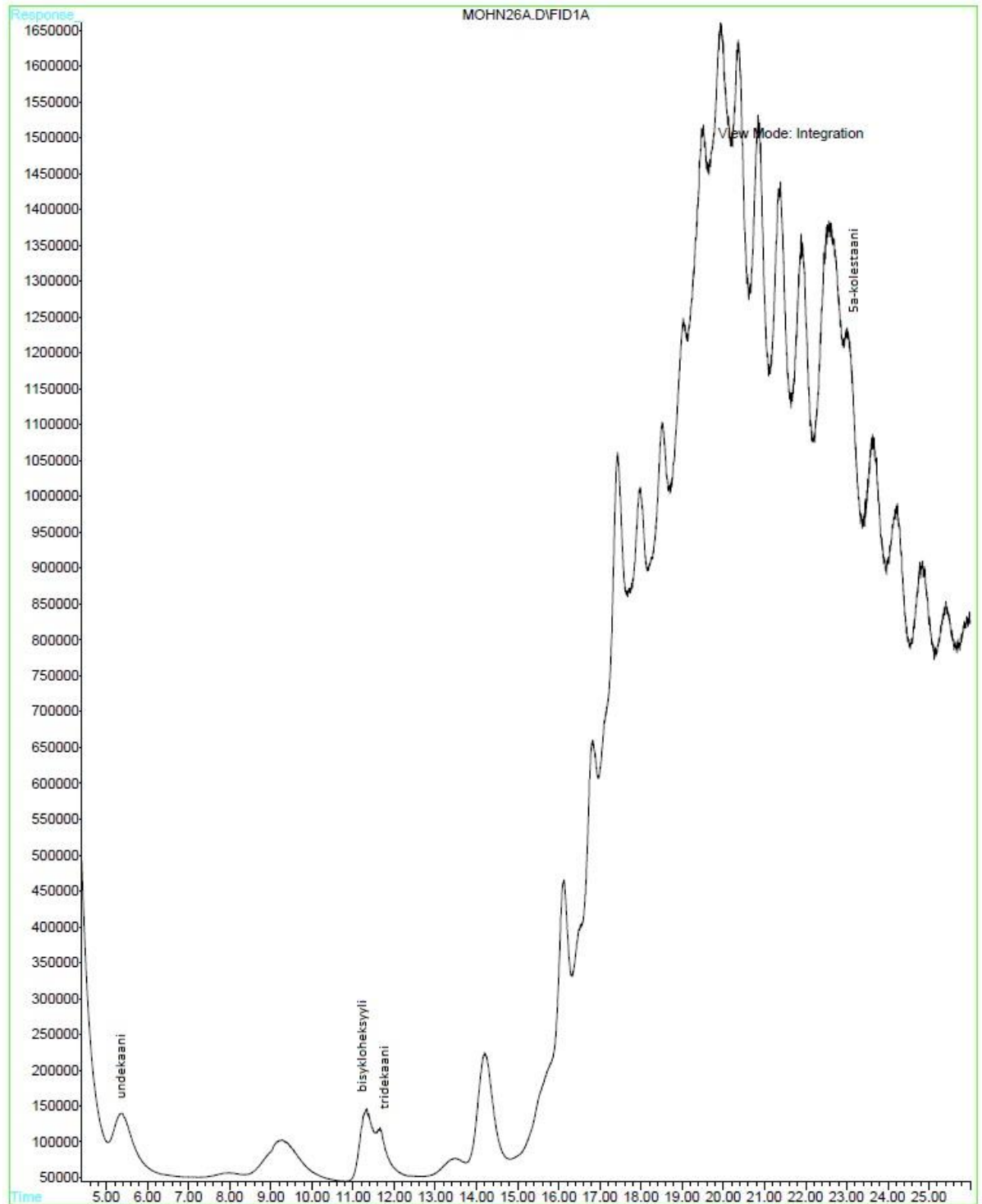
Sparkman, O. D., Penton, Z. E. & Kitson, F. G. 2011. *Gas Chromatography and Mass Spectrometry – A Practical Guide*. 2. painos. Oxford: Academic Press.

Vollmer, A., Biedermann, M., Grundböck, F., Ingenhoff, J.-E., Biedermann-Brem, S., Altkofer, W. & Grob, K. 2011. Migration of mineral oil from printed paperboard into dry foods: survey of the German market. *European Food Research and Technology* 232 (2011), 175—182.

Zwir-Ferenc, A. & Biziuk, M. 2006. *Solid Phase Extraction Technique – Trends, Opportunities and Applications*. *Polish Journal of Environmental Studies* 15 (5), 677—690.

**LIITTEET**

Liite 1. MOSH-fraktion kromatogrammi (kierrätyskartonki 2)



Liite 2. MOAH-fraktion kromatogrammi (kierrätyskartonki 2)

