



Herausforderung

Zuverlässige und effektive Bewertung von Elementgehalten in Speiseölen für die Prozessüberwachung sowie die Qualitäts- und Lebensmittelsicherheitskontrolle

Lösung

HR ICP-OES für die Analyse von prozess-, qualitäts- und sicherheitsrelevanten Elementparametern von Speiseölen und -fetten direkt im organischen Lösungsmittel gelöst

Bestimmung von Spurenelementen und Mineralien in Speiseölen und -fetten mit HR ICP-OES

Einleitung

Speiseöle und -fette, insbesondere pflanzliche Öle, sind für eine gesunde Ernährung unverzichtbar, da sie den Körper mit Nährstoffen versorgen, cholesterinarm und reich an ungesättigten Fettsäuren sind, die Aufnahme von Vitaminen unterstützen und als Träger von Aromastoffen dienen. Öle und Fette werden sowohl aus Ölsaaten als auch aus tierischen Quellen gewonnen. In 2021 liegt die jährliche Produktion von Pflanzenölen bei weit über 200 Mio. Tonnen.^[1] Palm-, Palmkern-, Raps-, Soja-, Kokos-, Erdnuss- und Sonnenblumenöl gehören zu den am meisten verwendeten Ölen mit der höchsten jährlichen Produktion.

Traditionell gehören die Lebensmittel- und Kosmetikindustrie zu den Hauptverbrauchern von Speiseölen und -fetten. Im Fall von Palmöl macht die Verwendung in Lebensmitteln einen Anteil von 70 % der jährlichen Palmölproduktion aus, gefolgt von der Verwendung für Biokraftstoffe und Oleochemikalien. Palmöl wird in Produkten wie Margarine, Speiseöl, Brotaufstrichen, Schokolade, Reinigungsmitteln, Kosmetika, Kerzen und vielen weiteren verwendet. Kokosnussöl wird schon seit Jahrtausenden zum Kochen verwendet. Es ist aber auch in verschiedenen Kosmetika zu finden.

Nach der Ernte der Ölsaaten werden Extraktionsverfahren oder Warm- bzw. Kaltpressung angewandt, um das Pflanzenöl vom Samen zu trennen. Im Falle von Palmöl wird das rohe Produkt (Crude Palm Oil, CPO) durch Pressung der kernlosen Palmöl-Frucht gewonnen. Die getrennten Palmkerne dienen zur Herstellung von Palmkernöl. Nach der Freisetzung des Öls wird dieses weiterverarbeitet, um Eigenschaften wie Farbe, Geschmack, Geruch, Kristallinität, Verarbeitbarkeit und Haltbarkeit anzupassen.

Der Grad der Verarbeitung hängt von dem angestrebten Verwendungszweck sowie von der Qualität des Ausgangsmaterials ab. Bei diesen Prozessen werden die Ölkomponenten durch Umesterung oder Hydrierung chemisch verändert. Während des gesamten Raffinationsprozesses erfordert die Qualität der Zwischen- und Endprodukte eine gründliche analytische Untersuchung, nicht nur um die Ausbeute und Reinheit der Produkte zu bestimmen, sondern auch um den Gehalt an Spurenelementen zu überwachen, die entweder giftig für den Menschen sind oder die sich negativ auf die Qualität oder Haltbarkeit der Produkte auswirken. Erhöhte Gehalte an Nickel, zugesetzt durch bei der Hydrierung verwendete Katalysatoren, sowie Eisen und Kupfer, die aus dem Fertigungsprozess oder der Verpackung stammen können, beschleunigen die Oxidationsprozesse im Öl und haben daher enorme Auswirkungen auf die Haltbarkeit ölhaltiger Lebensmittel. Auch die Gehalte an Calcium, Blei, Magnesium, Natrium und Zink werden häufig überwacht, da sie die Prozesseffizienz verringern oder die Produktqualität herabsetzen können. Aus verfahrenstechnischer Sicht müssen phosphorhaltige Verbindungen wie Phosphatide vor dem Desodorierungsprozess entfernt werden. Phosphorgehalte von mehr als 1 mg/kg in raffinierten und gebleichten Ölen bergen das Risiko als Katalysatorgift wie auch als Verursacher von unerwünschten Aromen in den Endprodukten zu wirken und müssen daher in den entsprechenden Zwischenprodukten bewertet werden. Zusätzlich zur Qualitäts- und Prozesskontrolle müssen Speiseöle die Grenzwerte zur Lebensmittelsicherheit in Bezug auf toxische Spurenelemente wie Arsen, Cadmium, Blei, Quecksilber und Zinn einhalten, wobei die zulässigen Höchstwerte im niedrigen µg/kg-Bereich liegen. Die genaue Elementquantifizierung in Speiseölen und -fetten erfordert eine analytische Methodik, die empfindlich und selektiv ist. Aufgrund ihrer Fähigkeit zur Multielementbestimmung (bis zu 70 Elemente), ihres hohen dynamischen linearen Bereichs und ihrer Fähigkeit zur Spurenelementdetektion wird die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv-gekoppeltem Plasma (ICP-OES) häufig für die Analyse von Ölen und Fetten eingesetzt. Die Anwendung wird in Standardverfahren wie ISO 10540-3, ISO 21033 und AOCS Ca 17-01 beschrieben.^[2-4] Nach diesen Standardverfahren werden Speiseöle in niedrigviskosen Lösungsmitteln (z. B. 1-Butanol, Kerosin, Xylol) verdünnt, bevor sie direkt in das Plasma eingebracht werden. Im Vergleich zu einer vollständigen Mineralisierung durch Veraschung oder Aufschluss bietet dieser "Dilute and Shoot"-Ansatz die Vorteile einer geringeren Probenvorbereitung und ein deutlich reduziertes Risiko durch etwaige Kontamination. Allerdings sind die so erhaltenen organischen Gemische anspruchsvolle Probenmatrizes für eine Analyse mit ICP-Techniken.

Der Kohlenstoffgehalt und die hohe Fracht an organischer Matrix erfordern ein robustes Probeneintrags- und Plasmasystem, das die Proben im ICP zuverlässig anregt und nicht unter Kohlenstoffablagerungen in der Fackel leidet. Darüber hinaus bergen kohlenstoffbasierte Emissionen ein erhöhtes Risiko für spektrale Interferenzen und damit für ungenaue Ergebnisse. In dieser Hinsicht bieten hochauflösende ICP-OES-Analysatoren eine überlegene Signalaufftrennung sowie Spektrenkorrekturmodelle, um selbst die größten Interferenzen aufzulösen bzw. zu entfernen. Eine dritte Herausforderung bei der Analyse von mehreren Elementen in Speiseölen mittels spektrometrischer Techniken ist der große Arbeitsbereich, der erforderlich ist, um lebensmittelsicherheitsrelevante Spurenelemente in ein und derselben Probe wie mittlere bis hohe Konzentrationen von Mineralien zu messen und natürlich vorhandenen Verbindungen in den Ölen, die den Raffinationsprozess stören können. DualView ICP-OES-Systeme bieten eine effiziente Analyse von Spuren und Hauptgehalten aus einer einzigen Messung ohne Wechsel des Aufbaus oder der Analysetechnik.

Im Rahmen der Studie wurde die Leistungsfähigkeit des hochauflösenden ICP-OES PlasmaQuant 9100 Elite für Ölproben verschiedener Verarbeitungsstufen vom Rohöl über Zwischenprodukte bis zum Endprodukt untersucht. Es wurde für die Ölproben, darunter Palm-, Kokos-, Raps-, Sonnenblumen-, Leinsamen-, Oliven-, Erdnuss-, Sesam- und Sojabohnenproben, eine Methodvalidierung durchgeführt, die eine Bestimmung von Methodennachweisgrenzen, Wiederfindungsraten von Aufstockungen und Langzeitstabilitätsuntersuchungen einschloss.

Materialien und Methoden

Proben und Reagenzien

Probenvorbereitung

Abhängig von den Eigenschaften der zu untersuchenden Fettsäuren (z. B. Kettenlänge, Sättigungsgrad) besitzen verschiedene Öle ein unterschiedliches Kristallisationsverhalten, welches von flüssig über teilkristallin bis hin zu fest bei Raumtemperatur reicht. Um eine einheitliche Methodik zu etablieren, wurde vor der Analyse eine Löslichkeitsstudie mit verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Kerosin, 1-Butanol und Xylol wurden auf ihre Eignung getestet, wobei die Messlösungen stabil, aber minimal verdünnt vorliegen sollten.

Standardverfahren bevorzugen in der Regel 1-Butanol gegenüber Kerosin aufgrund der höheren Feuchtigkeitstoleranz und höheren erreichbaren Pumpraten. Da Xylol vergleichbare physikalische Eigenschaften wie 1-Butanol aufweist, wurde es

ebenfalls in die Untersuchung miteinbezogen. Die Tests haben gezeigt, dass Xylol das Lösungsmittel der Wahl für diesen Probentyp ist. Eine Fünffach-Verdünnung von verflüssigten Feststoffproben führt zu Mischungen, die mehrere Tage lang ohne Anzeichen von Kristallisation stabil sind. Außerdem sind die Pumpraten die gleichen wie bei 1-Butanol-Verdünnungen. Proben, die bei Raumtemperatur flüssig sind, wurden um den Faktor zwei verdünnt.

Vor der Verdünnung wurden feste und teilkristalline Proben durch Erhitzen auf 60 °C verflüssigt. Stammlösungen und verdünnte Proben wurden 15 Minuten lang in einem Ultraschallbad homogenisiert. Yttrium-Standards auf Ölbasis (CONOSTAN, 1000 ppm) wurden in Xylol verdünnt, um eine Konzentration von 2 mg/kg (Verdünnungsfaktor (DF): 5) bzw. 4 mg/kg (DF: 2) zu erhalten. Diese Lösungen wurden zum einen als Lösungsmittel für alle Verdünnungen und zum anderen zur Einführung von Y als internen Standard verwendet.

Kalibrierung

Die hier vorgestellte Methodik wurde zur Analyse einer Vielzahl von Speiseöl- und Fettproben unter Verwendung einer externen Kalibrierung in Xylol verwendet, wie in ISO 10540-3, ISO 21033 und AOCS Ca 17-01 beschrieben. Die Kalibrierstandards wurden aus metallorganischen Einzel- (As: CONOSTAN, 100 ppm; Hg: CONOSTAN, 100 ppm) und Multielementstandards (S21+K, CONOSTAN, 885 ppm) durch Verdünnen mit Xylol wie in den Tabellen 1 und 2 beschriebenen Konzentrationen hergestellt. Blindwert-Öl wurde als Kalibrierblindwert verwendet und vor der Verdünnung zugegeben, um den Ölanteil und damit die Viskosität innerhalb der Standardlösung stabil zu halten.

Tabelle 1: Konzentration der Kalibrierstandards für die Analyse von Palm- und Kokosnussöl in fünffach verdünnten Lösungen

Element	Einheit	Std. 1	Std. 2	Std. 3	Std. 4	Std. 5	Std. 6
Ag, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn	mg/kg	0,107	0,256	0,524	1,050	-	-
As	mg/kg	0,099	0,259	0,505	-	-	-
Ca, K, Mg, P	mg/kg	-	-	0,524	1,050	5,545	10,12
Hg	mg/kg	0,098	0,256	0,508	-	-	-
Si	mg/kg	0,107	0,256	0,524	1,050	5,545	-

Tabelle 2: Konzentration der Kalibrierstandards für die Analyse von Pflanzenölen in zweifach verdünnten Lösungen

Element	Einheit	Std. 1	Std. 2	Std. 3	Std. 4	Std. 5	Std. 6	Std. 7	Std. 8
Ag, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mo, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn	mg/kg	0,125	0,272	0,547	1,061	-	-	-	-
As	mg/kg	0,139	0,281	0,468	-	-	-	-	-
Ca, Mn, P	mg/kg	-	-	-	1,061	4,423	20,99	47,28	95,79
Hg	mg/kg	0,114	0,239	0,490	-	-	-	-	-
K	mg/kg	-	-	-	1,061	4,423	20,99	-	-
Na	mg/kg	0,125	0,272	0,547	1,061	4,423	-	-	-

Messinstrumente

Einstellung der Messinstrumente

Für die Messungen wurde ein PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES in Kombination mit einem Teledyne Cetac Oils 7400 Autosampler verwendet. Das Gerät war mit dem Organik-Kit ausgestattet, das aus einem konzentrischen Glaszerstäuber, einer Doppelpass-Zyklon-Sprühkammer, einem 1,0 mm ID Injektor, lösungsmittelbeständigen Schläuchen und einem 0,4 mL/min-Zerstäuber besteht.

Tabelle 3 beschreibt die Geräteeinstellungen, die für die Messung aller Elemente genutzt wurden. Zusätzlich zu diesen Parametern werden die Einstellungen genannt, die für die Verwendung von Sauerstoff als Zusatz zum Plasma benutzt

werden. Dadurch sollen möglichst niedrige Methodennachweisgrenzen und eine höchstmögliche Präzision für Kalium und Natrium in Ölproben erreicht werden. Die Auswirkungen dieser optimierten Einstellung werden im Folgenden diskutiert.

Tabelle 3: Instrumenteneinstellung

Parameter	Standardeinstellungen	Optionale Einstellungen für verbesserte Nachweisbarkeit und Präzision bei K und Na
Plasmaleistung	1450 W	1300 W
Plasmagasstrom	15 l/min	
Hilfsgasfluss	1,75 l/min	0,25 l/min
Zerstäubergasstrom	0,35 l/min	0,30 l/min
Sauerstoffstrom	0,0 l/min	0,05 l/min
Zerstäuber	konzentrisch, 1,0 ml/min, Borosilikat	
Sprühkammer	Zyklonsprühkammer mit Transferrohr, 50 ml, Borosilikat	
Äußerer Schlauch/Innerer Schlauch	Quartz/Quartz	
Injektor	Quartz, ID: 1mm	
Pumpenschläuche	Viton (schwarz, schwarz)	
Probenpumprate	0,8 ml/min	
Verzögerung	90 s	
Fackelposition [^]	-3 mm	0 mm

[^] Abstand zwischen Injektor und Spule unterdrückt zusätzlich Kohlenstoffablagerungen (Injektorspitze)

Methoden- und Evaluierungsparameter

Tabelle 4: Übersicht der methodenspezifischen Auswertungsparameter

Element	Linie [nm]	Plasmabeobachtung	Integrationsmodus	Messzeit [s]	Auswertung			
					Pixelanzahl	Untergrundkorrektur	Polynom	Korrektur
Ag	328,068	axial	peak	3	3	ABC ²	auto	Y ³
Al	396,152	axial	peak	3	3	ABC	auto	Y
As	193,698	axial	peak	10	3	ABC	auto	CSI ⁴ , Y
Ba	455,403	axial	peak	3	3	statisch	auto	Y
Ca	315,887	radial	peak	3	3	ABC	auto	Y
Cd	214,441	axial	peak	3	3	ABC	auto	Y
Cr	267,716	axial	peak	3	3	ABC	auto	Y
Cu	324,754	axial	peak	3	3	ABC	auto	Y
Hg	184,886	axial	peak	10	3	ABC	auto	CSI, Y
Fe	259,940	axial	peak	3	3	ABC	auto	Y
K ¹	766,491	radial	peak	3	3	ABC	auto	Y
Mg	280,271	radial	peak	3	3	ABC	auto	Y

Element	Linie [nm]	Plasmabeobachtung	Integrationsmodus	Messzeit [s]	Auswertung			
					Pixelanzahl	Untergrundkorrektur	Polynom	Korrektur
Mn	259,372	axial	peak	3	3	ABC	auto	CSI, Y
Mo	202,030	axial	peak	3	3	ABC	auto	Y
Na ¹	589,592	axial/radial ⁵	peak	3	3	ABC	auto	Y
Ni	221,648	axial	peak	3	3	ABC	auto	Y
P	213,618	axial/radial ⁵	peak	10	3	ABC	auto	Y
Pb	220,353	axial	peak	10	3	ABC	auto	Y
Si	251,611	axial	peak	3	3	ABC	auto	Y
Sn	189,611	axial	peak	3	3	statisch	auto	Y
Ti	334,941	axial	peak	3	3	ABC	auto	Y
V	309,311	axial	peak	3	3	ABC	auto	Y
Zn	202,548	axial	peak	3	3	ABC	auto	Y

¹ Optional mit Sauerstoffzusatz zum Plasma

² Automatische Untergrundkorrektur

³ Interne Standardkorrektur mit Yttrium

⁴ Mathematische Korrektur der von Xylol ausgehenden spektralen Interferenzen

⁵ Aufgrund der großen Variationen im P- und Na-Gehalt wurden die entsprechenden Emissionslinien sowohl in der axialen als auch in der radialen Plasmabeobachtung gemessen

Ergebnisse und Diskussion

Palmöl ist teilkristallin, Kokosnussöl ist bei Raumtemperatur fest. Daher ist eine fünffache Verdünnung mit Xylol erforderlich, um stabile Lösungen zu erhalten. Die Palmöl-Untersuchungen umfassten die Analysen von rohem Palmöl als Ausgangsmaterial sowie zwei verschiedener Verarbeitungszwischenstufen, rotes Palmöl und weißes Palmöl. Die erreichten methodischen Nachweisgrenzen von deutlich unter 15 µg/kg gewährleisten die Einhaltung der Vorschriften für Lebensmittelsicherheit von toxischen Spurenelementen und ermöglichen eine effiziente Überwachung von Elementen, die den Raffinationsprozess sowie die Produktqualität negativ beeinflussen. Die Ergebnisse der Palmölproben sowie des rohen Kokosnussöls (siehe Tabelle 5) zeigen Konzentrationen von Elementen betreffend der Lebensmittelsicherheit, die deutlich unter den vorgegebenen Grenzwerten liegen. Die Qualitätskontrollmessungen entlang des Palmölraffinerungsprozesses zeigen, dass die Konzentrationen von Qualitätsindikatoren wie Calcium, Kupfer, Eisen, Kalium, Nickel und Natrium in den unteren bis niedrigen mg/kg-Bereich gesenkt wurden. Auch die Entfernung von phosphorhaltigen Verbindungen durch Verarbeitungsschritte kann mit einem Gehalt von 3,9 mg/kg im rohen Palmöl und 2,2 mg/kg im raffinierten weißen Palmöl effektiv kontrolliert werden.

Die Methodvalidierung für feste und teilkristalline Proben wurde durch ein Aufstocken (0,3 mg/kg) an Analyten in Palmölproben (weiße) durchgeführt. Die Wiederfindungen lagen im Bereich von 89 % bis 114 % und belegen die Anwendbarkeit der eingesetzten Methode. Die Langzeitstabilität wurde an einer weiteren Palmölprobe (rotes) untersucht. Hier zeigte eine 1,0 mg/kg Aufstockung Wiederfindungen zwischen 92 % und 108 % bei einer 8-Stunden-Messung mit einer Messgenauigkeit von deutlich unter 2 % relativer Standardabweichung (RSD) für alle untersuchten Elemente (siehe Abbildung 1).

Tabelle 5: Quantitative Ergebnisse für untersuchte Proben von Palmöl (PÖ) und Kokosnussöl (KÖ)

Element	Linie [nm]	NWG _m ¹ [µg/kg]	Rohes PÖ	Rotes PÖ	Weißes PÖ	Rohes KÖ	Weißes PÖ	
			Massenanteil [mg/kg]				Aufstockung [mg/kg]	Wiederfindung [%]
Ag	328,068	1,56	0,05	0,04	<NWG _m	0,06	0,31	98
Al	396,152	13,0	0,72	0,55	<NWG _m	0,20	0,31	100

Element	Linie [nm]	NWG _m ¹ [µg/kg]	Rohes PÖ	Rotes PÖ	Weißes PÖ	Rohes KÖ	Weißes PÖ	
			Massenanteil [mg/kg]				Aufstockung [mg/kg]	Wiederfindung [%]
As	193,698	14,8	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,30	111
Ba	455,403	0,62	0,09	0,10	<NWG _m	0,03	0,31	100
Ca	317,933	5,61	25,9	20,0	0,24	4,89	0,31	101
Cd	214,441	1,03	0,06	0,06	<NWG _m	<NWG _m	0,31	98
Cr	267,716	0,86	0,04	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,31	102
Cu	324,754	1,81	0,06	0,09	0,02	0,02	0,31	100
Fe	259,940	2,09	6,30	3,97	0,12	1,45	0,31	101
Hg	184,886	4,42	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,26	104
K ²	766,491	13,1	7,93	2,51	0,17	27,7	0,31	89
Mg	280,271	0,95	6,55	2,50	0,06	12,6	0,31	101
Mn	259,372	0,42	0,83	0,35	0,03	0,19	0,31	100
Mo	202,030	3,58	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,31	99
Na ²	589,592	14,6	3,77	1,36	0,24	3,90	0,31	91
Ni	221,648	2,94	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,31	101
P	213,618	10,3	31,7	3,85	2,20	45,7	0,31	114
Pb	220,353	8,57	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,31	99
Si	251,611	6,38	1,30	1,55	0,06	0,43	0,31	98
Sn	189,611	15,1	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,31	101
Ti	334,941	1,17	0,06	0,06	<NWG _m	<NWG _m	0,31	99
V	309,311	1,04	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,31	100
Zn	202,548	1,69	0,57	0,33	0,11	0,17	0,31	99

¹ Methodenspezifische Nachweisgrenzen aus der Kalibriermethode (DF: 2)

² Gemessen mit Sauerstoffzugabe zum Plasma

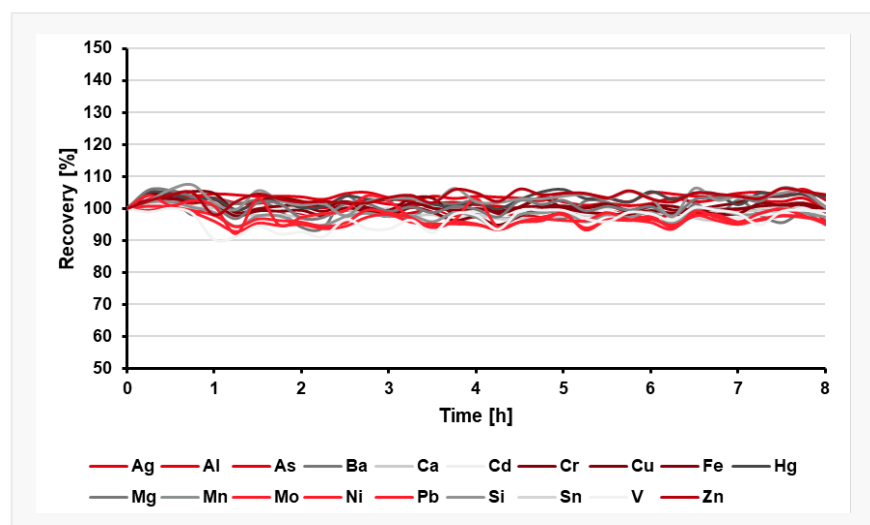


Abbildung 1: Wiederfindungsraten einer 8-Stunden-Messung für verschiedene Elemente. Rotes Palmöl wurde verdünnt und mit Analyten aufgestockt (1,0 mg/kg). Die RSD-Werte lagen für alle Elemente unter 1,8 %.

Als Beispiel für Speiseöle, die bei Raumtemperatur flüssig sind, wurden Rapsölproben (RÖ) verschiedener Prozessstufen auf ihre Elementkonzentrationen analysiert. Da eine zweifache Verdünnung in Xylol für eine gute Stabilität der Testlösungen sorgt, waren methodische Nachweisgrenzen (NWG_m) zu erwarten, die unter denen für feste Probenotypen liegen. Die Auswertung dieser in Rapsöl lieferte jedoch unterschiedliche Ergebnisse. Für die meisten Elemente wurde eine verbesserte Sensitivität erreicht, während einige Elemente wie Arsen oder Phosphor keine signifikanten Verbesserungen aufwiesen. Dies wird möglicherweise durch einen erhöhten Matrixbeitrag aufgrund der geringeren Probenverdünnung verursacht. Insgesamt kann geschlussfolgert werden, dass sich die Nachweisbarkeit im Vergleich zu einer fünffachen Verdünnung verbessert oder das gleiche Niveau aufweist. Die zu überwachenden Elemente, die für Lebensmittelsicherheit sowie für Prozesskontrolle und Produktqualität von Bedeutung sind, zeigen die gleichen Ergebnisse wie zuvor beim Palmöl. Wie in Tabelle 6 dargestellt, liegen die kritischen toxischen Elemente deutlich unter den regulierten Grenzwerten. Ein zunehmender Prozessierungsgrad des Rapsöls, von rohem RÖ zu raffiniertem RÖ, zeigt abnehmende Gehalte an Calcium, Kupfer, Eisen, Kalium, Nickel und Natrium. Einzelne Aufstockungen mit Konzentrationen von 0,26 mg/kg ergaben gute Wiederfindungen im Bereich von 89 % bis 117 %. Langzeitstabilitätstests zeigen Wiederfindungen zwischen 92 % und 108 % bei einer 16-Stunden-Messung mit einer Messgenauigkeit von deutlich unter 2 % RSD für alle untersuchten Elemente (siehe Abbildung 2).

Tabelle 6: Quantitative Ergebnisse für untersuchte Rapsöl (RÖ)-Proben

Element	Linie [nm]	NWG _m ¹ [µg/kg]	Rohes RÖ	Gebleichtes RÖ	Halbraffiniertes RÖ	Raffiniertes RÖ	Raffiniertes RÖ	
			Massenanteil [mg/kg]				Aufstockung [mg/kg]	Wiederfindung [%]
Ag	328,068	0,83	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,27	87
Al	396,152	22,6	0,16	0,05	0,05	<NWG _m	0,27	91
As	193,698	15,7	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,27	111
Ba	455,403	0,28	0,03	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,27	94
Ca	317,933	1,58	58,6	0,57	0,290	0,20	0,96	114
Cd	214,441	0,34	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,27	93
Cr	267,716	0,46	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,27	93
Cu	324,754	0,67	0,01	0,003	<NWG _m	<NWG _m	0,27	87
Fe	259,940	1,31	0,57	0,03	0,01	<BG _m	0,27	93
Hg	194,159	6,09	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,27	102
K ²	766,491	26,4	28,2	0,18	<NWG _m	<NWG _m	0,96	118
Mg	280,271	0,66	11,9	0,13	0,10	0,09	0,96	93
Mn	259,372	0,10	0,17	<BG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,27	95
Mo	202,030	1,49	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,27	92
Na ²	589,592	7,55	0,14	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,27	117
Ni	221,648	0,93	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,27	94
P	213,618	11,3	164	2,92	0,66	0,48	0,27	97
Pb	220,353	8,08	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,27	92
Si	251,611	2,05	0,18	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,27	85
Sn	189,611	3,71	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,27	100
Ti	334,941	1,13	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,27	93
V	309,311	0,43	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,27	93
Zn	202,548	0,49	0,20	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,27	93

¹ Methodenspezifische Nachweisgrenzen aus der Kalibriermethode (DF: 2)² Gemessen mit Sauerstoffzugabe zum Plasma

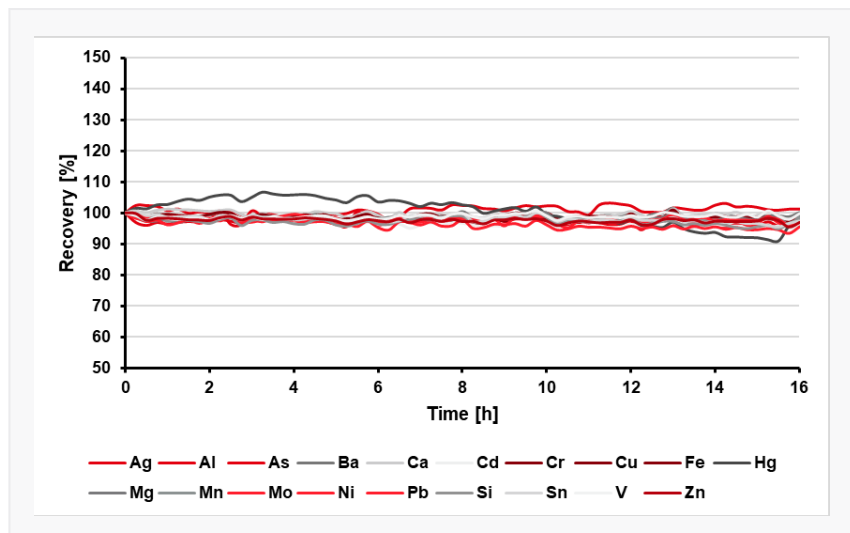


Abbildung 2: Prozentuale Wiederfindungen einer 16-Stunden-Messung verschiedener Elemente. Kommerzielles Rapsöl wurde verdünnt und mit Analyten aufgestockt (1,0 mg/kg). Die RSD-Werte lagen für alle Elemente unter 1,5 %.

Die hier entwickelte und validierte Methodik kann leicht auf andere Speiseöle wie Lein-, Oliven-, Erdnuss-, Sesam- und Sonnenblumenöl erweitert werden, da alle bei Raumtemperatur flüssig sind. Daher können die jeweils zweifach verdünnten Proben gegen die externe Kalibrierung vom Rapsöl durchgeführten gemessen werden. Die Ergebnisse für sieben handelsüblichen Öle sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Quantitative Ergebnisse für handelsübliche Pflanzenöle

Element	Linie [nm]	NWG _m ¹ [µg/kg]	Leinöl	Olivenöl #1	Olivenöl #2	Erdnussöl	Sesamöl	Sojaöl	Sonnenblumenöl
			Massenanteil [mg/kg]						
Ag	328,068	0,83	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m
Al	396,152	22,6	0,13	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m
As	193,698	15,7	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m
Ba	455,403	0,28	0,07	0,01	0,01	0,13	0,01	0,07	0,004
Ca	317,933	1,58	57,4	0,06	0,14	10,4	0,20	11,6	1,93
Cd	214,441	0,34	<NWG _m	<BG _m	<NWG _m	0,002	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m
Cr	267,716	0,46	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,002	0,002	0,01	<NWG _m
Cu	324,754	0,67	<NWG _m	<BG _m	<BG _m	0,01	<NWG _m	0,002	<NWG _m
Fe	259,940	1,31	0,34	<NWG _m	0,04	0,20	<BG _m	0,49	0,02
Hg	194,159	6,09	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m
K ²	766,491	26,4	19,2	<NWG _m	<NWG _m	29,9	<BG _m	8,58	<NWG _m
Mg	280,271	0,66	34,7	0,06	0,06	11,3	0,12	8,20	0,56
Mn	259,372	0,10	0,34	<NWG _m	<NWG _m	0,14	<NWG _m	0,08	0,02
Mo	202,030	1,49	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m
Na ²	589,592	7,55	1,12	0,11	0,11	0,48	0,33	0,71	0,37
Ni	221,648	0,93	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m
P	213,618	11,3	120	0,12	0,28	62,0	0,36	33,3	2,64
Pb	220,353	8,08	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m
Si	251,611	2,05	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	0,05	0,03	0,16	<NWG _m

Element	Linie [nm]	MDL ¹ [µg/kg]	Leinöl	Olivenöl #1	Olivenöl #2	Erdnussöl	Sesamöl	Sojaöl	Sonnenblumenöl
			Massenanteil [mg/kg]						
Sn	189,611	3,71	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m
Ti	334,941	1,13	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m
V	309,311	0,43	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m	<NWG _m
Zn	202,548	0,49	1,85	<NWG _m	<NWG _m	0,21	<NWG _m	0,45	0,04

¹ Methodenspezifische Nachweisgrenzen aus der Kalibriermethode (DF: 2)

² Gemessen mit Sauerstoffzugabe zum Plasma

Die Verwendung der empfindlichsten Emissionslinien ist Voraussetzung für die beste analytische Leistung in Bezug auf die erreichbaren Nachweisgrenzen der Methode sowie hohe Genauigkeit und Präzision bei der Spurenelementdetektion. Bei komplexen Probenotypen, wie z. B. organischen Materialien, können spektrale Interferenzen entweder von der Matrix selbst oder von Hauptbestandteilen die Verwendung empfohlener Linien einschränken. In diesem Fall verbessert ein hochauflösendes Spektrometer, welches Bestandteil des PlasmaQuant 9100 Elite ist, die Trennung von Analytsignal und Interferenzen. Damit ist eine interferenzfreie Quantifizierung der empfindlichsten Linie für fast alle Elemente möglich. Abbildung 3 zeigt den Vergleich von Spektren, die mit einem gewöhnlichen Spektrometer (Abbildung 3, links) und solchen, die mit einem hochauflösenden Spektrometer (Abbildung 3, rechts) aufgenommen wurden. Das hochaufgelöste Spektrum zeigt ein zweites Signal als Schulter zur Phosphorlinie, das im durchschnittlich aufgelösten Spektrum nicht sichtbar wird. Diese Störung bleibt bei herkömmlichen ICP-OES-Geräten typischerweise unbemerkt. Vor allem im Spurenbereich kann dies zu falsch positiven Ergebnissen führen.

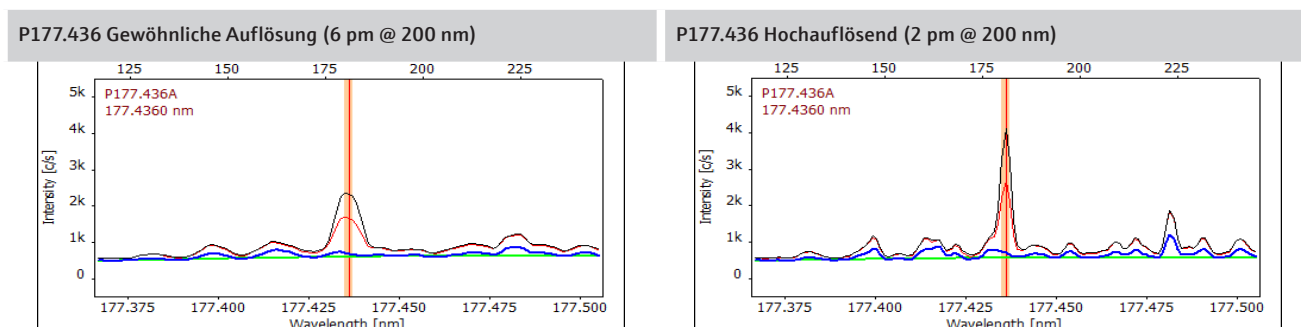
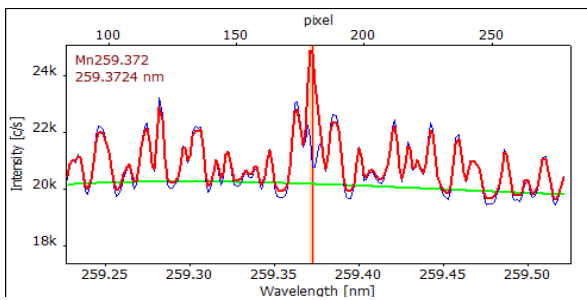


Abbildung 3: Vergleich von P177,436 nm-Spektren, die mit gewöhnlicher (links) und hoher spektraler Auflösung (rechts) aufgenommen wurden (rot: Probe, schwarz: Spike, blau: Kal, o, grün: Basislinienkorrektur),

Innerhalb dieser Methode zeigten nur Arsen, Mangan und Quecksilber unzureichend aufgelöste Signale auf ihren jeweiligen primären Emissionslinien. Hier ermöglicht ein einfach anzuwendender Spektralkorrektur-Algorithmus wie das CSI-Softwaretool die Entfernung von starken Störungen, um die gewünschten Emissionslinien für Routinemessungen zugänglich zu machen. Abbildung 4 zeigt das aufgenommene Spektrum von Mn259,372 nm (Abbildung 4, links). Die Mangan-Emissionslinie weist eine sehr verrauschte spektrale Umgebung auf, was eine gute Basislinienanpassung und Peakauswertung stark erschwert. Die Anwendung einer Spektralkorrektur über den Algorithmus der CSI-Software führt zu einem einfach auszuwertenden Spektrum, das nun sehr genaue Ergebnisse für eine zuvor gestörte Linie liefert (Abbildung 4, rechts).

Mn259.372 (unkorrigiert)



Mn259.372 (CSI korrigiert)

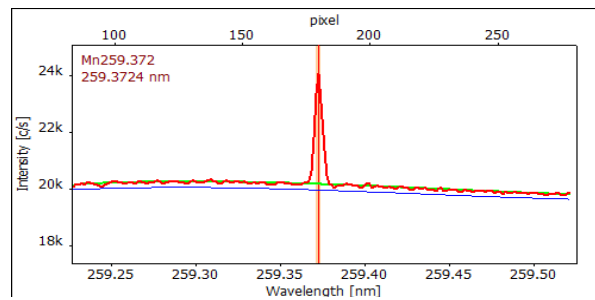
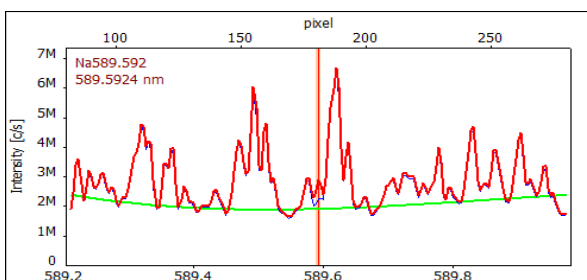


Abbildung 4 : Aufgenommenes Spektrum von Mn259,372 nm (links) und Spektrum nach Anwendung der Spektralkorrekturen über CSI-Algorithmus (rechts) (rot: Probe, schwarz: Spike, blau: Kal, O, grün: Basislinienkorrektur)

Bei der Analyse organischer Proben erschweren die auf kohlenstoffbasierten Emissionen der Öl- und Lösungsmittelmatrix durch erhöhtes Hintergrundrauschen und linienreiche Spektren die Detektion langwelliger Analytlinien. Dies betrifft vor allem die Nachweisbarkeit von Natrium und Kalium. Die Auflösung des Spektrometers erlaubt eine Identifizierung der Na589,592 nm-Linie innerhalb eines sehr signalreichen Spektrums (Abbildung 5, links). Dadurch lassen sich Nachweisgrenzen im Bereich von 50 µg/kg erreichen, was für die meisten Standardanwendungen ausreichend niedrig ist. Da jedoch Natrium und seine Entfernung nach dem Neutralisationsprozessschritt eine sehr wichtige Rolle für die Gesamteffizienz des Prozesses bei der Speiseölraffination spielt, kann eine strenge Überwachung der niedrigsten Werte von Vorteil sein, um die Prozessausbeute zu maximieren.

Das PlasmaQuant 9100 Elite ermöglicht die Reduzierung von kohlenstoffbasierten Signalen im Spektrum, indem der Kohlenstoff im Plasma entfernt wird. Hierfür kann Sauerstoff ins Plasma dosiert werden, der den Kohlenstoff in Kohlendioxid umwandelt, welches dann durch die Belüftung des Systems leicht abgesaugt werden kann. Die Auswirkungen auf die spektrale Komplexität können in dem in Abbildung 5 (rechts) dargestellten Spektrum beobachtet werden. Hier wurde das Hintergrundrauschen um den Faktor 10 gesenkt, während das Verhältnis von Signal zu Hintergrund gleich geblieben ist. Dies ermöglicht eine Verzehnfachung der Nachweisbarkeit von Natrium auf eine Nachweisgrenze unter 5 µg/kg. Darüber hinaus ist die Basislinie wesentlich rauschärmer und es kann eine zuverlässigere Basislinienanpassung angewendet werden. Dies führt zu einer deutlich verbesserten Präzision im Spurenbereich.

Na589.592 (normale Plasmabedingungen)



Na589.592 (Sauerstoffzufuhr)

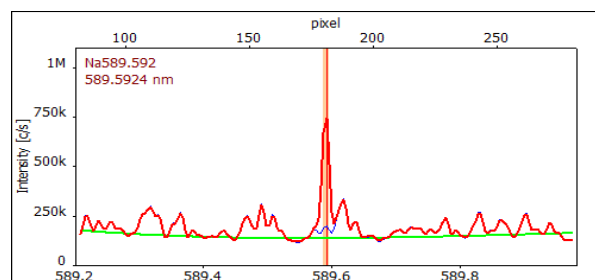


Abbildung 5: Aufgenommenes Spektrum von Na589,592 nm (links) und Spektrum nach Sauerstoffzufuhr (rechts) (rot: Probe, blau: Kal, O, grün: Basislinienkorrektur)

Zusammenfassung

Die hier vorgestellte Methodik beschreibt die Analyse von Elementparametern, die für die Prozessüberwachung sowie die Qualitäts- und Lebensmittelsicherheitskontrolle relevant sind, mit einem hochauflösenden ICP-OES, dem PlasmaQuant 9100 Elite. Um eine möglichst hohe Nachweisbarkeit zu erreichen, wurde der Ansatz der direkten Verdünnung der Proben in Xylol gewählt, da dadurch die Gesamtverdünnungsfaktoren minimal gehalten werden können. Die Herausforderungen bei der Analyse der komplexen, organischen Probelösungen werden durch die Eigenschaften des PlasmaQuant 9100 Elite, die vertikale Plasmaorientierung durch die V-Shuttle-Fackel, die hohe Plasmarobustheit durch den Hochfrequenzgenerator,

den weiten Arbeitsbereich durch die DualView Plus Plasmabetrachtungsmodi und das hochauflösende Spektrometer perfekt adressiert.

Die Ergebnisse zeigen deutlich die applikativen Vorteile, die sich aus den Geräteeigenschaften ergeben. Der Hochfrequenzgenerator in Kombination mit der einzigartigen V-Shuttle-Fackel ermöglicht die Messung nahezu aller Probenarten, einschließlich unverdünnter Lösungsmittel und Proben mit hohem Matrixanteil. Insbesondere die Möglichkeit, den Abstand des Injektors zum Plasma zu vergrößern, bietet enorme Vorteile in der täglichen Routinearbeit mit organischen Substanzen und reduziert die Zeit für die Wartung durch praktisch nicht vorhandene Kohlenstoffablagerungen. Darüber hinaus profitiert der Anwender von der Möglichkeit die Applikation unter Sauerstoffzufuhr zu betreiben, wodurch die spektralen Interferenzen für bestimmte Elemente reduziert und die Nachweisgrenzen verbessert werden. Die hohe spektrale Auflösung ermöglicht die Verwendung der empfindlichsten Emissionslinien für beste Nachweisbarkeit und Präzision der Zielkonzentrationen. In Kombination mit einer hohen Empfindlichkeit und einem robusten Plasma können herausragende Bestimmungsgrenzen (mittlerer- bis unterer $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich) mit großer Zuverlässigkeit in die erzielten Ergebnisse erreicht werden. Zusätzlich reduzieren Software-Tools wie die automatische Hintergrundkorrektur (ABC) und insbesondere die Korrektur für spektrale Interferenzen (CSI) den Zeitaufwand für die Datenauswertung erheblich und verbessern die Empfindlichkeit des Geräts oft noch weiter. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das PlasmaQuant 9100 Elite sehr gut für die Prozess-, Qualitäts- und Lebensmittelsicherheitskontrolle von Speiseölen und -fetten geeignet ist.

Referenzen

- ¹ Oilseeds: World Markets and Trade, United States Department of Agriculture, September 2020.
- ² ISO 10540-3, First Edition 2002/12/1, Animal and vegetable fats and oils – determination of phosphorus content; Part 3: Method using ICP-OES.
- ³ ISO 21033, First Edition 2016/05/1, Animal and vegetable fats and oils – determination of trace elements by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES).
- ⁴ American Oil Chemist Society, AOCS Recommended Practice Ca 17-01, approved 2001.

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und richtig; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Andere Dokumente können dieses Dokument ersetzen, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.

Hauptsitz

Analytik Jena GmbH
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

Telefon +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.0 | Author: SeWu
de-09/2021

© Analytik Jena GmbH | Pictures ©: iStock/slpu9945