



Herausforderung

Vollautomatische, schnelle und präzise Bestimmung verschiedener Chlor-Parameter (TCl, TOCl, TICl) in verschiedenen Palmöl-Typen

Lösung

Organische Elementaranalyse - matrix- und zeitoptimierte Verbrennung mit Hilfe der Flammensensortechnik des multi EA 5100

Bestimmung verschiedener Chlor-Parameter in Palmöl

Einleitung

Die Produktion von Palmöl und Palmkernöl ist in den letzten 50 Jahren enorm gestiegen. Mit mehr als 30 % stellt sie weltweiten der größte Anteil an der Öl- und Fettproduktion dar. Neben der Produktion von emissionsarmen Biokraftstoffen, gehören die Lebensmittel- und Kosmetikindustrie mit einem Verbrauch von 70 %, gefolgt, zu den Hauptkonsumenten des Palmöls. Palmöl wird in Produkten wie Margarine, Pflanzenöl, Brotaufstrich, Schokolade, Reinigungsmittel, Kosmetika oder Kerzen verwendet. Um die Geschmackseigenschaften und die Haltbarkeit dieser Produkte zu verbessern, muss Palmöl raffiniert werden. Raffiniertes Palmöl kann jedoch ein Gesundheitsrisiko für den Verbraucher darstellen.

In den letzten Jahren haben verschiedene Studien das Vorhandensein von 3-Monochlorpropan-1,2-diol (3-MCPD)-Fettsäureester in raffiniertem Palmöl nachgewiesen. 3-MCPD bildet sich, wenn Fette und Öle, in Gegenwart von organisch und anorganisch gebundenem Chlor, hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Dies geschieht häufig während des Raffinationsprozesses. 3-MCPD steht im Verdacht das Krebsrisiko zu erhöhen. Versuche haben gezeigt, dass eine höhere Aufnahme von 3-MCPD Nieren- und Leberschäden sowie zur Bildung gutartiger Tumore führen kann. Deshalb hat die Weltgesundheitsorganisation einen Grenzwert für die tolerierbare tägliche Aufnahme von 3-MCPD auf 2 µg/kg Körpergewicht festgelegt.

Als Lebensmittelzusatz, unterliegt Palmöl strengen Qualitäts- und Lebensmittelsicherheitskontrollen. Neben der Bestimmung von Antioxidantien, Wassergehalt oder Spurenmetallen (Pb, As, Cd und Hg) spielt auch die

Bestimmung des Gesamtchlorgehalts eine wichtige Rolle. Perfekt geeignet für diesen Zweck ist die organische Elementaranalyse, eine etablierte Technologie die oxidative Verbrennung mit der mikrocoulometrischen Detektion koppelt. Sie ist weit verbreitet und in wichtigen Industriestandards, wie der ASTM D4929 Methode B, ASTM D5808 oder der UOP 779 beschrieben.

Materialien und Methoden

Proben und Reagenzien

Es wurden verschiedene Typen von Palmöl, ihre Verdünnungen und Cl-Standardlösungen analysiert.

- o-Xylol (C_8H_{10}), puriss. P.a., (Riedel-de Haen, Art.-No.: 95662-1L)
- Isooktane (C_8H_{18}), Suprasolv®, GR für die Gaschromatographie (Merck Art.-No.: 1.15440.1000)
- 2,4,6 Trichlorphenol ($C_6H_3OCl_3$), GR für die Synthese (Merck Art.-No.: 8.18469.0100)
- Kit mit Cl-Kalibrierlösungen (0 –10 mg/l) (Analytik Jena, Art.-No.: 402-889.071)
- Reinstwasser zur Extraktion

Allgemeine Probenvorbereitung

Es wurden drei verschiedene Palmölproben analysiert. Ein Roh-Palmöl, ein Zwischenprodukt aus dem Produktionsprozess. Die anderen beiden Proben sind Endprodukte von hoher Qualität und Reinheit. Rotes Palmöl, eine viskose rot-orange Flüssigkeit, die als hochwertiges kaltgepresstes Speiseöl Verwendung findet, und ein 100 % natürliches Palmkernöl für die Kosmetikindustrie, eine weiße bis elfenbeinfarbene pastöse Substanz. Je nach Qualität des Rohmaterials, der Produktionsmethode und des Behandlungsgrades ist die Homogenität der Palmölproben unterschiedlich. Dies wirkt sich auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus.
Da auch der Anteil der chlorhaltigen Verbindungen in solchen Matrices inhomogen verteilt ist, ist eine geeignete Probenvorbereitungs-Strategie entscheidend für den Erfolg der Analyse und damit für die Qualität der Messergebnisse.
Bei der Analyse der zwei Proben wurden verschiedene Strategien angewandt, um homogene Probenaliquote herzustellen. Einerseits wurden die Proben 1:3 (w/w) mit o-Xylol verdünnt. Andererseits wurden sie kurz vor der Probenahme unter sanftem Schütteln vorsichtig im Wasserbad aufgeschmolzen. Hierfür wurden geschlossene Gefäße verwendet, um Verdunstungsverluste der Cl-haltigen Komponenten zu vermeiden. Eine dritte, sehr komfortable Art der „Probenbehandlung" ist die Verwendung eines automatischen Probengebers mit integrierter Heizfunktion für das Probentablett und die Dosierspritze. Hier werden die Palmölproben mittels Heizung temperiert, sodass eine Verdünnung oder externes Schmelzen nicht erforderlich sind. Dank temperierter Dosierspritze kann die Probe so direkt und gut reproduzierbar in das Analysengerät dosiert werden. Die verwendeten Temperaturen können flexibel an die Bedürfnisse der jeweiligen Probe angepasst werden.

Abtrennung von anorganisch gebundenem Chlor

In manchen Fällen ist es sehr hilfreich, zusätzliche Informationen über die Art der Cl-Verbindung zu haben. Dies hilft, mögliche Kontaminationsquellen zu finden und das Risikopotenzial eines Palmöls im Produktionsprozess besser einzuschätzen.
Hierfür ist die Wasserextraktion aufgrund ihrer Einfachheit und ihres geringen Aufwandes bestens geeignet. Diese Methode wird für niedrigviskose, nicht-asphaltartige und nicht-bituminöse Rohmaterialien empfohlen. Für eine effektive Extraktion, insbesondere wenn eine hohe anorganische Cl-Belastung zu erwarten ist, wird ein Verhältnis von 3:1 für Wasser und Probe empfohlen. Für die Extraktion der Palmölproben kommen zwei verschiedene Wege in Frage.

Extraktion durch Zentrifugation

Es wird ein 3:1-Wasser/Proben-Gemisch hergestellt. Dazu werden z.B. 25 ml der Rohprobe in ein Zentrifugengefäß mit geeignetem Fassungsvermögen gefüllt, dann werden 75 ml ca. 60 °C warmen Reinstwassers hinzugefügt, bevor das Gefäß mit einem Deckel verschlossen wird. Diese Mischung wird mit Hilfe einer Zentrifuge zwei Minuten lang kräftig vermischt (~ 3.000 rpm). Regelmäßiges Entgasen der Probe durch Entlüften des Deckels verhindert Gasansammlungen. Falls eine beheizte Zentrifuge verwendet wird, wird das Wasser/Proben-Gemisch zehn Minuten lang zentrifugiert. Dadurch werden Partikel und die anorganischen Chloride aus der organischen Phase (Rohprobe) effektiv in die Wasserphase (Wasserextrakt) überführt. Nach ausreichender Zeit für die Phasentrennung werden für die Cl-Analyse Teilproben beider Phasen vorsichtig pipettiert. Dabei ist unbedingt darauf zu achten, dass die Probe aus der Mitte jeder Phase entnommen wird, ohne Kontaminationen aus der anderen Phase aufzunehmen.

Extraktion mittels Scheidetrichter

25 ml der Rohprobe werden in einen Scheidetrichter gefüllt, 75 ml ~ 60 °C warmes Reinstwasser werden hinzugefügt. Bei bereits mit Lösemittel verdünnten Proben werden stattdessen 50 ml des Probe/Lösungsmittel-Gemisches und 150 ml ~ 60 °C warmes Reinstwasser verwendet. Der Scheidetrichter wird verschlossen, bevor er zwei Minuten lang kräftig geschüttelt wird. Regelmäßiges Entgasen der Probe durch Entlüften des Deckels verhindert Gasansammlungen. Das Probe/Wasser-Gemisch braucht ca. zehn bis fünfzehn Minuten Ruhe für eine ausreichende Phasentrennung. Die wässrige Phase wird für die Cl-Analyse vom Boden des Scheidetrichters abgelassen.
Unabhängig von der verwendeten Extraktionsmethode ist es wichtig, dass vor der Analyse des Wasserextrakts sichergestellt wird, dass keine Partikel vorhanden sind. Falls erforderlich, kann filtriert werden.

Geräteeinstellungen

Für die Analysen wurde ein multi EA 5100 im horizontalen Betriebsmodus, inklusive Flammensensortechnologie, eingesetzt. Für die Probenaufgabe wurde der Automatische Schiffchenvorschub in Kombination mit dem Multi Matrix Sampler – MMS verwendet. Im Feststoffmodus wurden die unverdünnten Proben direkt mittels Probenschiffchen aufgegeben. Im Flüssigmodus wurden jeweils 100 µl der Probenverdünnungen und der Kontrollstandards mit einer µl-Spritze injiziert.
Der Probenaufschluss erfolgt durch eine effiziente, katalysatorfreie Hochtemperaturverbrennung im Quarzreaktor. Dieser Prozess erfolgt, dank Flammensensor, vollautomatisch. und an die speziellen Bedürfnisse jeder Matrixkomponente angepasst. Dies gewährleistet matrixunabhängige, optimale Ergebnisse in kürzester Zeit. Der Prozess gliedert sich in zwei Phasen. In der ersten Phase findet die Verdampfung der leichten Komponenten und die Pyrolyse der schwereren in einer inerten Argon-Atmosphäre statt. Die entstehenden gasförmigen Produkte werden in reiner Sauerstoffatmosphäre in der Verbrennungszone umgesetzt. In der zweiten Phase schaltet das System komplett auf Sauerstoff um, nun werden auch noch die schwereren Probenkomponenten und gebildete Pyrolyseprodukte quantitativ umgesetzt.
Das integrierte Auto-Protection-System garantiert höchste Betriebssicherheit (Partikel- und Aerosolfalle) und eine verlustfreie Überführung (kein Kondensationsverlust) des gebildeten HCl-Gases in die Messzelle des Cl-Detektors. Anschließend erfolgt die Bestimmung des Chlorgehaltes mittels mikrocoulometrischer Titration. Mit dem multi EA 5100 kann ein weiter Arbeitsbereich, beginnend bei einer Nachweisgrenzen von bis zu 50 µg/l Cl bis hin zu 10 wt-% Cl analysiert werden.

Methodenparameter

Für die Analyse wurden die Standardeinstellungen für den horizontalen Betriebsmodus wurden. Die Parameter für die Verbrennung und die Detektion sind in sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Prozessparameter

Parameter	Einstellung
Ofentemperatur	1050 °C
Nachverbrennung (2. Phase)	60 s
Ar Fluß (1. Phase)	200 ml/min
O_2 Hauptfluß	200 ml/min
O_2 Fluß (2. Phase)	200 ml/min
Spülzeit*	100 s
Probenahme**	1 µl/s
Dosierung**	3 µl/s

* nur für Feststoffmethoden, ** nur für Flüssigmethoden

Tabelle 2: Detektionsparameter

Parameter	Einstellung
Max. Integrationszeit	1200 s
Threshold Value	300 cts
Max. Drift	100 cts/s
Threshold	25 cts
Zelltemperatur	23 °C
Titrationsverzögerung	30 s

Kalibrierung

Vor Beginn der Probenmessungen wurde das Analysensystem mit Hilfe flüssige Kalibrierstandards auf Basis von 2,4,6-Trichlorphenol in Isooktan im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 5 mg/l Cl kalibriert. Die resultierende Kalibrierkurve ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Kalibrierung wurde mit einem zertifizierten Referenzstandard überprüft.

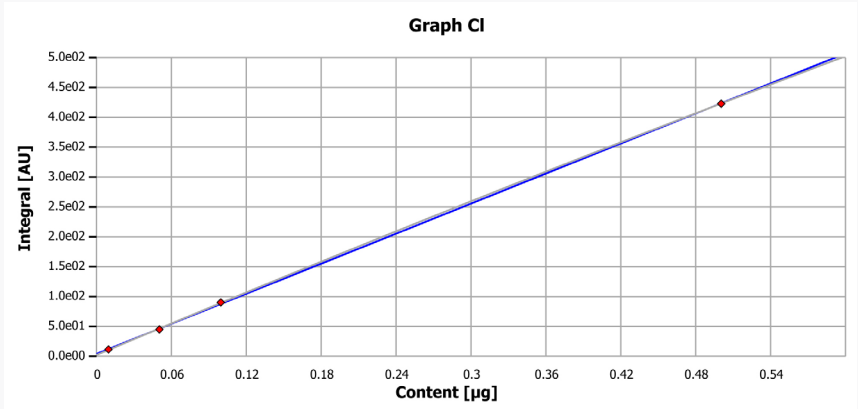


Abb. 1: Kalibrierkurve für die Cl-Bestimmung

Ergebnis und Diskussion

Die beiden Palmölproben wurden zweimal analysiert - einmal direkt, unter Verwendung des Feststoffmodus, und einmal im Flüssigmodus, verdünnt mit o-Xylol. Die Ergebnisse und die Messkurven ausgewählter Cl-Standards sind in den Tabellen 3 (unverdünnt) und 4 (verdünnt) zusammengefasst. Diese Ergebnisse sind Mittelwerte von drei Wiederholmessungen. Typische Messkurven sind in den Abbildungen 2 a-b (unverdünnt) und 3a-b (verdünnt) dargestellt.

Tabelle 3: Ergebnisse der TCl-Bestimmung der unverdünnten Palmöl-Proben im Feststoffmodus

Probe	TCl	RSD	Probenmenge
Rotes Palmöl	1,27 mg/kg	± 5,95 %	~ 55 mg
Weißes Palmöl	3,03 mg/kg	± 25,7 %	~ 25 mg
TCl-Standard 1,45 mg/kg	1,49 mg/kg	± 0,29 %	100 µl

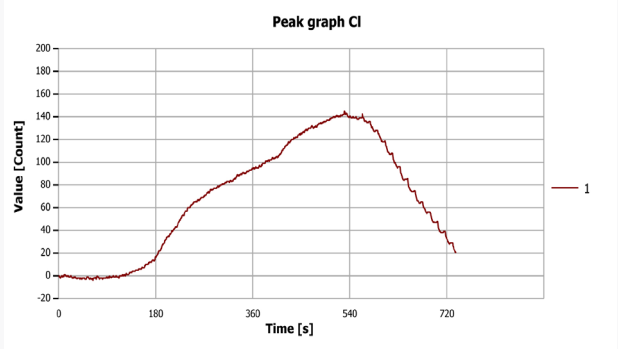


Abb. 2a: Messkurve roten Palmöl, unverdünnt

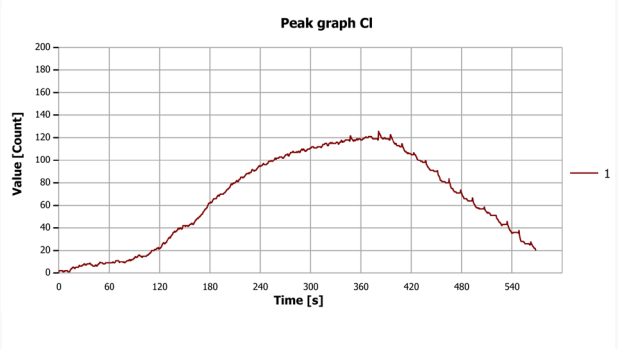


Abb. 2b: Messkurve weißes Palmöl, unverdünnt

Tabelle 4: Ergebnisse der TCl-Bestimmung der verdünnten Palmöl-Proben

Measurement	TCl	RSD	Verdünnung [g in g]
Rotes Palmöl	1,30 mg/kg	± 1,99 %	3,5559 in 7,3622
Weißes Palmöl	3,16 mg/kg	± 2,91 %	3,4382 in 8,1002
TCl-Standard 0,72 mg/kg	0,71 mg/kg	± 0,54 %	-

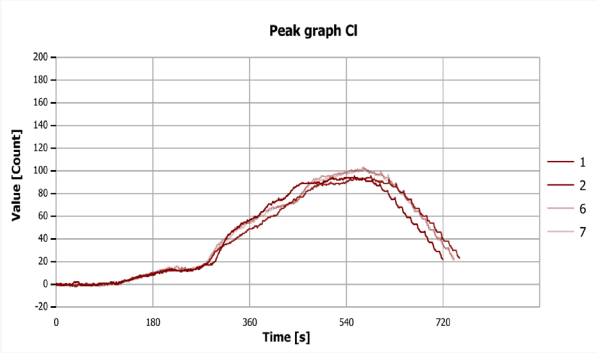


Abb. 3a: Messkurve rotes Palmöl, verdünnt

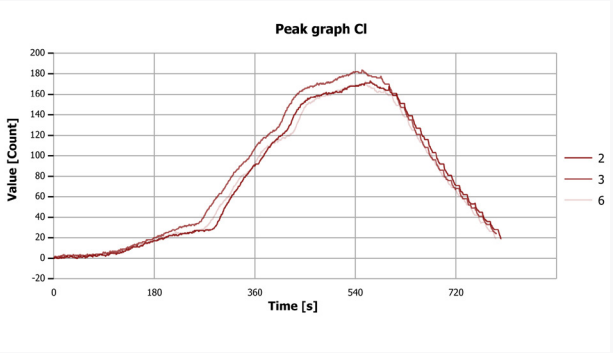


Abb. 3b: Messkurve weißes Palmöl, verdünnt

Beide angewandte Analysenstrategien liefern vergleichbare Ergebnisse. Die Streuung von <5 %, bestätigt die generelle Eignung beider Strategien. Nichtsdestotrotz führt die Verwendung der Verdünnung zu einer geringeren Streuung der Einzelmessungen. Dies und eine einfachere Handhabung und schnellere Abarbeitung der Proben machen die Verdünnungsstrategie überlegen.

Getrennte Bestimmung von anorganisch und organisch gebundenen Chlorverbindungen

Um mögliche Kontaminationsquellen zu finden und somit das Risikopotential von eines Palmöls während der Verarbeitung besser vorherzusagen, ist es hilfreich Informationen über die Art der Cl-Verbindung zu haben. Der beste Weg hierfür ist die Extraktion mit Wasser. Diese Methode ist für Öle und andere wasserunlösliche organische Proben gut etabliert.
In dieser Studie wurden die Proben zur Bestimmung anorganisch gebundenen Chlors (TICl) manuell extrahiert. Hierzu kam die Scheidetrichter-Methode zum Einsatz. Die so vorbereiteten Wasserextrakte wurden mit Hilfe einer cell direct Methode analysiert. Das heißt, die wässrige Phase wird direkt in die Titrierzelle injiziert, dadurch wird nur das ionische Chlor gemessen, eine Verfälschung durch lösliche organische Stoffe wird verhindert. Je nach analytischer Aufgabenstellung kann das organisch gebundene Chlor (TOCl) entweder aus dem bekannten TCl-Gehalt berechnet oder aus der organischen Phase, durch Verbrennung mit anschließender coulometrischer Titration, bestimmt werden.

Für die Roh-Palmölprobe wurden der Gesamtchlorgehalt sowie der Anteil an anorganisch und organisch gebundenem Chlor jeweils durch direkte Messung bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle 5 zusammengefasst. Diese Ergebnisse sind Mittelwerte aus drei Wiederholmessungen.

Tabelle 5: Ergebnisse der Bestimmung verschiedener Chlorparameter für die Roh-Palmöl Probe

Parameter	Konzentration	RSD
TICl	10,6 mg/kg	± 0,72 %
TOCl	1,22 mg/kg	± 2,68 %
TCl	11,8 mg/kg	± 0,92 %

Der summarische (TICl + TOCl) und der analytisch ermittelte TCl entsprechen einander. Dies belegt die Zuverlässigkeit beider Messmethoden.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der multi EA 5100 eine schnelle, sichere und zuverlässige Lösung für die Analyse von stark variierenden TCl- und TOCl-Gehalten in verschiedenen Palmölproben und artverwandten Produkten bietet.
Durch den Flammensensor-optimierten Aufschlussprozess ist die quantitative Verbrennung jeder Probenkomponente gewährleistet. Weder Ruß noch andere unerwünschten Pyrolyseprodukten entstehen. Unterstützt durch das Auto-Protection-System können selbst für kleinste Chlormengen Ergebnisse mit hervorragender Reproduzierbarkeit erzielt werden. Bei Bedarf kann, unabhängig von der Probenmatrix oder verwendeten Analysenstrategie, ein hoher Probendurchsatz durch die Automatisierung mit dem Multi-Matrix-Sampler MMS erreicht werden.
Darüber hinaus kann auch der Parameter TICl – der Gehalt an anorganisch gebundenem Chlor, durch direkte Injektion eines wässrigen Probenextrakts in die Coulometerzelle, schnell und präzise bestimmt werden.
Dank des modularen Aufbaus des multi EA 5100 hat der Anwender jede Flexibilität für spätere Aufrüstungen, z.B. um weitere Parameter wie Stickstoff, Schwefel oder Kohlenstoff in andere Matrices, wie LPG und Gase zu bestimmen.

Referenz

[1] EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain); SCIENTIFIC OPINION ON THE RISKS FOR HUMAN HEALTH RELATED TO THE PRESENCE OF 3- AND 2-MONOCHLOROPROPANE-DIOL (MCPD), AND THEIR FATTY ACID ESTERS, AND GLYCIDYL FATTY ACID ESTERS IN FOOD. EFSA Journal. 2016, 14/5, 4426, 159

[2] Bertrand Matthäus, ORGANIC OR NOT ORGANIC – THAT IS THE QUESTION, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2012, 114, 1333–1334

Unternehmenshauptsitz
Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Strasse 1
07745 Jena · Germany

Phone +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

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

Version 1.0 I Autor: AnGr
de · 06/2024
© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder ©: Analytik Jena, p1-Istock/slpu9945