



Herausforderung

Schnelle Bestimmung des gesamten anorganisch (TIX) und organisch gebundenen (TOX) Chlors in verschiedenen Palmölen

Lösung

Wasserextraktion vor den Messungen, matrixoptimierte verbrennungsbasierte Elementaranalyse mit nachweisstarker coulometrischer Titration

Zielpublikum

Qualitätskontrolllabore in Palmölmühlen und Raffinerien; Importeure, Exporteure und Weiterverarbeiter von Palmöl; unabhängige Ölkontrolllabore und Behörden

Bestimmung von organisch (TOX) und anorganisch gebundenem (TIX) Chlor in Palmöl mittels verbrennungsbasierter Elementaranalyse und coulometrischer Titration

Einleitung

Palmöl und Palmkernöl stehen mit mehr als dreißig Prozent des globalen Produktionsvolumens an erster Stelle in der weltweiten Pflanzenöl- und -fettproduktion. Siebzig Prozent des Öls werden als Speiseöl zum Braten, Kochen und für Salate sowie als Zusatzstoff in der Lebensmittel- und Kosmetikindustrie verwendet. In vielen Alltagsprodukten wie Margarine, Brotaufstrichen, Schokoladen und Dressings, aber auch in Waschmitteln und Kosmetika findet man Palmöl. Rohes Palmöl besitzt einen charakteristischen Eigengeschmack und einen hohen Anteil an Farbstoffen wie Carotin. In der Regel wird es raffiniert, um dadurch ein mildes, geruchsneutrales und fast transparentes Produkt zu erhalten, welches vielseitig in der Weiterverarbeitung einsetzbar und haltbarer ist als das unraffinierte Öl. Wie bei allen Speiseölen birgt auch beim Palmöl die Raffinierung die Gefahr der Bildung potentiell gesundheitsschädlicher Stoffe,

wenn die Prozessschritte nicht engmaschig überwacht werden. Dies gilt insbesondere für die Bildung von 2-MCPD und 3-MCPD Fettsäureester, für die Palmöl besonders anfällig ist und die in raffiniertem Palmöl in verschiedenen Studien nachgewiesen wurden. Der Mechanismus zur Bildung dieser Kontaminanten wurde eingehend untersucht. Die chlorhaltigen Verbindungen entstehen, wenn Öle und Fette mit organischen und insbesondere anorganischen Chlorverbindungen hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Im Raffinerieprozess geschieht dies vor allem während der Desodorierung, bei der das Speiseöl Temperaturen von bis zu 270 °C ausgesetzt wird, um leicht-flüchtige, unerwünschte Geruchs- und Geschmacksstoffe zu entfernen. In diesem Zusammenhang hat besonders der 3-Monochlorpropan-1,2-diol-Fettsäureester (3-MCPD) Aufmerksamkeit erregt, da er im Verdacht steht, das

Krebsrisiko zu erhöhen. Studien an Tieren haben gezeigt, dass eine erhöhte Aufnahme dieser Substanz zu Nieren- und Leberschäden und zur Bildung von gutartigen Tumoren führen kann. Aus diesem Grund hat die Weltgesundheitsorganisation (WHO) einen Grenzwert von 2,0 Mikrogramm pro Kilogramm Körpergewicht für die tägliche Aufnahme festgelegt. Ebenso legt die europäische Kommission in der Verordnung (EG) 1881/2006 Grenzwerte für den Gehalt an 3-MCPD in verschiedenen Lebensmitteln, darunter auch Speiseölen, fest. Um dies zu erfüllen, wird das Endprodukt engmaschig überwacht und auf spezifische Verbindungen getestet. Eingesetzt werden dafür spezielle chromatographische Methoden. Diese sind jedoch zeitaufwendig und erfordern qualifiziertes Laborpersonal, da sie mit erheblicher Probenvorbereitung und oft Optimierung der Messmethode verbunden sind. Idealerweise vermeidet man jedoch die Bildung von 3-MCPD-Verbindungen im Vorfeld, indem man das Öl vor den entscheidenden Schritten auf seinen Chlorgehalt testet. So können rechtzeitig geeignete Maßnahmen ergriffen werden. Hierfür ist ein schneller Test geeigneter, der alle Chlorverbindungen nachweist, die zur Bildung von 3-MCPD beitragen können. Die verbrennungsbasierte Elementaranalyse wird für diese Aufgabe immer beliebter. Sie ist eine etablierte Methode für die Bestimmung des Gesamtchlorgehalts (TX), die in einer Vielzahl von

Analysenstandards wie beispielsweise der ASTM D4929-B, ASTM D5808 oder der UOP 779 detailliert beschrieben wird. Was für Mineralöl und seine Folgeprodukte funktioniert, kann leicht auf Palmöl übertragen werden, da Palmöl vergleichbare Matriceigenschaften aufweist.

Neben dem Gesamtgehalt an Chlor ist es in manchen Fällen von Nutzen, wenn zusätzliche Informationen über die Art der Cl-Kontamination verfügbar sind. Wenn man genau weiß, ob die Verunreinigung organischer oder anorganischer Natur ist, kann der Ursprung der Kontamination leichter identifiziert werden. Das hilft das Risikopotenzial des Palmöls bei der Verarbeitung besser einzuschätzen und falls erforderlich, geeignete Maßnahmen zu ergreifen.

Diese Applikationsschrift gibt einen Einblick, wie mit Hilfe der Elementaranalyse der Gesamtgehalt an organischem (TOX) und anorganischem (TIX) gebundenem Chlor quantifiziert werden kann. Diese Technik ist sehr einfach und kombiniert eine effiziente Hochtemperaturverbrennung mit einer nachweisstarken coulometrischen präzisen Bestimmung der Chlorsummenparameter bis in den unteren ppb-Bereich. Der Gesamtgehalt an beiden Spezies kann direkt bestimmt werden, die Differenzierung in organisch (TOX) und anorganisch (TIX) gebundene Spezies erfolgt nach einem Waschschrift der Originalprobe.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

- 2 verschiedene Proben Palmöl
- Kit Kalibrierlösungen, c: 0,1 – 10 mg/l Cl, Analytik Jena GmbH+Co.KG
- Reinstwasser

Probenvorbereitung

Die Standards und die Palmöle wurden für die TX-Bestimmung direkt, ohne Probenvorbehandlung, analysiert. Für die separate Bestimmung der Parameter TIX und TOX benötigen die Palmölproben eine Vorbehandlung. Hierfür wurde eine Extraktion mit warmem Wasser, oft auch als „water wash“ bezeichnet, durchgeführt. Dieser Schritt kann manuell mit Hilfe eines Scheidetrichters oder automatisiert mit Hilfe eines geeigneten Schüttelsystems durchgeführt werden. Dafür werden häufig allgemeine Laborgeräte wie Kreisschüttler, Laborschüttler oder Zentrifugen verwendet. Für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurde die in Tabelle 1 beschriebene manuelle Methode angewandt.

Tabelle 1: Probenvorbereitung - Verfahrensschritte der Wasserextraktion mittels Scheidetrichter

Schritt	Einzelheiten
1 – Vorbereitung der Probe-Wasser-Mischung	Falls die Probe inhomogen (mehrphasig) ist, wird die Probe unter leichtem Schütteln bei ca. 60 °C im Wasserbad aufgeschmolzen. Dazu sollte sich die Probe in einem geschlossenen Gefäß befinden. Ein Teil der so homogenisierten Probe und ein Teil 60 °C warmes destilliertes Wasser in einen Scheidetrichter füllen und diesen verschließen. (z.B. 50 ml Wasser/50 ml Probe)
2 –TIX-Extraktion	Den geschlossenen Scheidetrichter 1 Minute lang kräftig schütteln. Regelmäßig belüften, um Gasansammlungen zu vermeiden
3 – Phasentrennung	Die Phasentrennung abwarten; dies dauert etwa 10 bis 15 Minuten. Die wässrige Phase vorsichtig vom Boden des Trichters ablassen, um eine Verunreinigung durch die organische Phase zu vermeiden. Falls erforderlich, filtern. Den Wasserextrakt bis zur Analyse (TIX-Bestimmung) in einem geeigneten Gefäß aufbewahren. Die extrahierte Probe (organische Phase) in ein geeignetes Gefäß füllen und bis zur Analyse (TOX-Bestimmung) aufbewahren.

Kalibrierung

Vor den Messungen der Proben wurde der multi EA 5100 für die Chlorbestimmung mit Flüssigstandards auf Basis von Cl in Isooctan in einem Konzentrationsbereich von 0,1 bis 10 mg/l Cl kalibriert. Für die Kalibrierung und die anschließend durchgeführten Kontrollmessungen wurde das Injektionsvolumen auf 100 µl eingestellt. Die resultierende Kalibrierung wurde mit zertifizierten Referenzstandards überprüft. Die Kalibrierung wurde nach dem Typ variable

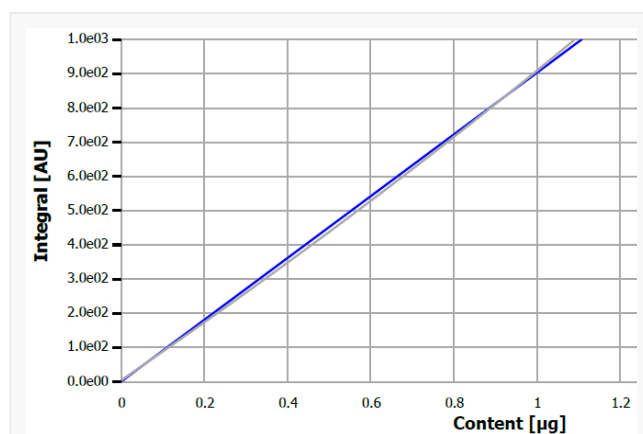


Abb. 1: Beispielkurve für die TX Kalibrierung im Spurenbereich

Geräteparameter

Ein multi EA 5100 mit HiPerSens Chlordetektor wurde im horizontalen Betriebsmodus eingesetzt. Für die automatisierte Probenaufgabe und -überführung in den Verbrennungsofen wurde das System mit einem automatischen Schiffchenvorschub und dem MMS-T, einem temperierbaren Multi-Matrix-Probengeber, ausgestattet. Der MMS-T kann in drei Modi verwendet werden: „gekühlt“ für die automatische Dosierung von extrem leicht flüchtigen Flüssigkeiten, „beheizt“ für die direkte Dosierung von hochviskosen, homogenen Flüssigkeiten ohne Verdünnung, und „standard“, ohne Temperatursteuerung unter

Konzentration, konstantes Volumen durchgeführt. Die Kalibrierparameter wurden durch lineare Regression berechnet. Es wurde eine Blindwertkorrektur vorgenommen, um falsche, zu niedrige Analysenergebnisse aufgrund von Blindwerteffekten zu vermeiden. In Abbildung 1 und Tabelle 2 sind die Kalibrierkurve für den Spurenbereich und die zugehörigen Leistungsparameter dargestellt.

Tabelle 2: Leistungsparameter der TX Kalibrierung

Parameter	Wert
Linearität	Linear
Bereich	5,5 – 914 AU
Korrelationskoeffizient	1,0000
Nachweisgrenze	19,94 µg/l Cl

Umgebungsbedingungen, wie ein klassischer Probengeber für Flüssigkeiten. Für Proben wie Palmöl ist der beheizte Modus bei einer moderaten Temperatur, z.B. 70 °C, empfehlenswert. Damit kann sowohl die organische als auch die wässrige Phase analysiert werden. Für wässrige Extrakte ist diese Temperatur unkritisch. Bei reinem Palmöl und organischer Extraktionsphase ist der Verdünnungsschritt überflüssig. Das spart Zeit und liefert bessere Ergebnisse insbesondere im ppb-Bereich.

Für die Bestimmung von Chlor wurde ein Injektionsvolumen von 100 µl für Proben und Standards verwendet. Der Probenaufschluss erfolgte durch eine effiziente

katalysatorfreie Hochtemperaturverbrennung in einem Quarzrohr. Dieser Prozess wird durch den Flammensensor vollautomatisch gesteuert und an die speziellen Bedürfnisse jeder Matrixkomponente angepasst. Dies gewährleistet matrixunabhängige, optimale Ergebnisse in kürzester Zeit. Der Prozess ist in zwei Phasen unterteilt. In der ersten Prozessphase erfolgt die Verdampfung der flüchtigen Probenbestandteile in einem Inertgasstrom, gefolgt von der Verbrennung der gebildeten gasförmigen Produkte in einer sauerstoffreichen Atmosphäre. In der zweiten Phase werden die schwereren, nicht flüchtigen Probenbestandteile und die gebildeten Pyrolyseprodukte in reinem Sauerstoff quantitativ oxidiert.

Dabei sorgt der Flammensensor für eine gleichmäßige Verdampfung genau der Probenmenge, die durch die vorhandene Sauerstoffmenge vollständig oxidiert werden kann. Zu diesem Zweck wird die Verbrennungsflamme in Echtzeit überwacht. Anhand der registrierten Flammenwerte wird für jede Matrix ein optimales Aufschlussprogramm berechnet, das eine ausreichende Anzahl von Wartepunkten, minimierte Wartezeiten und eine maximale

Analysengeschwindigkeit beinhaltet. Dies ermöglicht eine vollautomatische Anpassung des Prozesses an die spezifischen Anforderungen der einzelnen Komponenten und optimiert so die Qualität der Analyse und deren Dauer. Anschließend werden die gebildeten Reaktionsgase getrocknet und in die Titrationszelle überführt, wo das gebildete HX im Zellelektrolyten absorbiert wird. Die Quantifizierung des Chlors erfolgt durch mikrocoulometrische Titration mit der „high sensitive“ Messzelle. Ein eingebautes Auto Protection System und beheizte Transferleitungen garantieren höchste Betriebssicherheit (Partikel- und Aerosolfalle) und einen vollständigen Transfer (kein Kondensationsverlust) des gebildeten HX-Gases. Dies ermöglicht eine nachweisstarke Analyse mit einer Nachweisgrenze von 10 ng Cl absolut.

Instrumenteneinstellung

Methodenparameter

Für alle Analysen wurde eine Methode aus der Standardbibliothek verwendet. Die Verfahrens- und Auswertungsparameter sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Das Injektionsvolumen wurde auf 100 µl festgelegt. Für die direkte Injektion der reinen Proben wurde eine temperaturgeregelte Spritze verwendet. Während der gesamten Analysezeit wurden sowohl die Spritze als auch die Probe (Probenteller) bei einer konstanten Temperatur von 70 °C gehalten.

Auswertungsparameter

Die Auswertungsparameter für die Chlorbestimmung durch mikrocoulometrische Titration sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 3: Prozessparameter multi EA 5100 – horizontaler Betrieb

Parameter	Einstellung
Ofentemperatur	1050 °C
2. Verbrennung	60 s
Ar Fluss (1. Phase)	200 ml/min
O ₂ Hauptfluss	200 ml/min
O ₂ Fluss (2. Phase)	200 ml/min
Aufzugsgeschwindigkeit	1,0 µl/s
Injektionsgeschwindigkeit	2,0 µl/s
ABD-Modus	Automatisch*

* automatisch optimierte Verbrennung gesteuert durch Flammensensor

Tabelle 4: Auswertungsparameter für Cl („high sensitive“-Option)

Parameter	Einstellung
Max. Integrationszeit	1200 s
Zelltemperatur	22 °C
Titrationverzögerung	1
Schwellwert	300 cts
Basisannäherung	25 cts
Baselinien-Drift-Korrektur	Automatisch

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse, die für die gewaschenen Proben (organische Phase), die Wasserextrakte (wässrige Phase), die Blindprobe und die Standardlösung erzielt wurden, sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Es handelt sich um Mittelwerte von zwei Wiederholmessungen

Tabelle 5: Ergebnisse von TIX-, TOX- und TX-Bestimmung für Palmölproben und den Standard

Probe	TOX ± SD	TIX ± SD	TX ± SD
Palmöl 01 – A	649 ± 7,00 µg/l	493 ± 1,00 µg/l	1,23 ± 0,01 mg/l
Palmöl 01 – B	676 ± 18,1 µg/l	471 ± 9,30 µg/l	
Palmöl 02 – A	5,75 ± 0,10 mg/l	534 ± 4,23 µg/l	6,10 ± 0,1 mg/l
Palmöl 02 – B	5,82 ± 0,03 mg/l	483 ± 8,72 µg/l	
Blindwert-Probe			16,1 ± 0,81 µg/l*
1,00 mg/l Cl			1,00 ± 0,04 mg/l

*unter der Nachweisgrenze

Beide Phasen, die organische und die wässrige, konnten problemlos analysiert werden. Ihre sehr unterschiedlichen Viskositäten hatten keinen Einfluss auf die Probendosierung und die Analysequalität. Es wurden weder Verschleppungen noch Memory-Effekte festgestellt, was durch die niedrige Standardabweichung von unter 3 % bei Wiederholmessungen bestätigt wird, unabhängig von der gemessenen Konzentration. Versuchswiederholungen haben die hohe Reproduzierbarkeit bewiesen. Diese ist vergleichbar mit der Qualität der Analyse der Standardlösung. Neben TIX und TOX wurde auch der TX-Wert gemessen, um die Wirksamkeit des Trennschritts bewerten zu können. Die gemessenen und berechneten TX-Werte sind in Tabelle 6 zusammengefasst und verglichen.

Tabelle 6: Vergleich der berechneten und gemessenen TX-Werte von Palmölproben

Probe	TX ± SD	TX _{calculated} ± SD	Delta
Palmöl 01 – A	1,23 ± 0,01 mg/l	1,14 ± 0,02 mg/l	-7,3 %
Palmöl 01 – B	1,23 ± 0,01 mg/l	1,15 ± 0,05 mg/l	-6,5 %
Palmöl 02 – A	6,10 ± 0,1 mg/l	6,28 ± 0,02 mg/l	3,0 %
Palmöl 02 – B	6,10 ± 0,1 mg/l	6,3 ± 0,05 mg/l	3,3 %

Unter Berücksichtigung der Abweichungen der TIX- und TOX-Bestimmungen liegen die daraus berechneten TX-Werte und die direkt gemessenen TX-Werte innerhalb des akzeptablen Bereichs. Alle Parameter wurden gemeinsam vollautomatisch in einem einzigen Analysenzyklus mittels Verbrennungsmethode bestimmt. Daneben gibt es eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des TIX. Dieser Parameter wird aus der wässrigen Phase gemessen, so dass die Probe direkt in die Titrationszelle injiziert werden kann, was wertvolle Zeit spart, da keine Verbrennung und Anreicherung des gasförmigen HX stattfindet. Die direkte Bestimmung von TIX durch die so genannte Zell-Direkt-Methode ist auch in dem seltenen Fall vorteilhaft, dass wasserlösliche Halogenverbindungen in der Ölprobe vorhanden sind. Die Coulometerzelle detektiert nur ionisches Chlor, so dass das organisch gebundene Chlor die Ergebnisse nicht verfälschen kann. Neben der Analyse von Palmöl könnte diese Methode auch für andere Speiseöle und vergleichbare Ölmatrices (z.B. Altspeiseöl (UCO - used cooking oil), Kiefernöl, Lebertran oder Glycerin) angepasst werden.

Im Folgenden sind typische Messkurven für die TIX-, TOX- und TX-Analyse und Standardlösungen dargestellt.

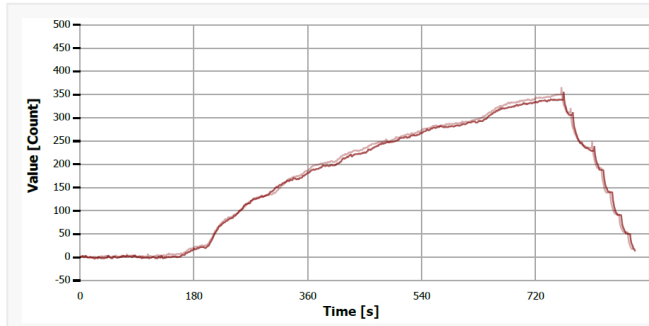


Abb. 2: TOX-Messkurve für Probe "Palmöl 01-A"

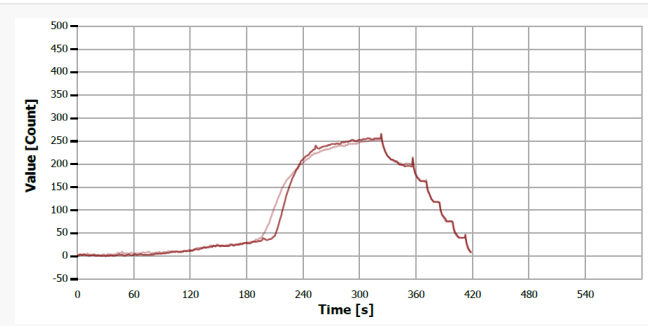


Abb. 3: TIX-Messkurve für Probe "Palmöl 01-A"

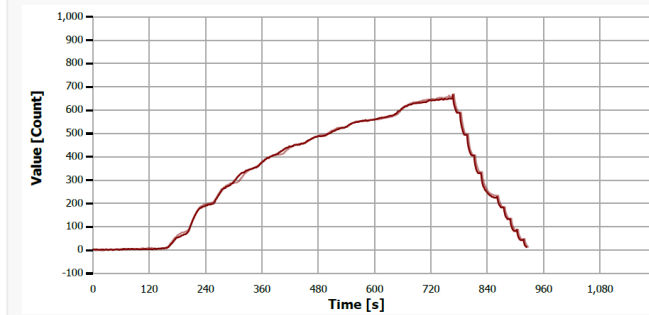


Abb. 4: TX-Messkurve für Probe "Palmöl 01-A"

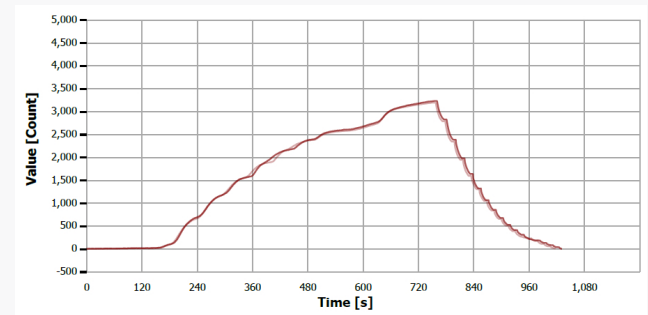


Abb. 5: TX-Messkurve für Probe "Palmöl 02-A"

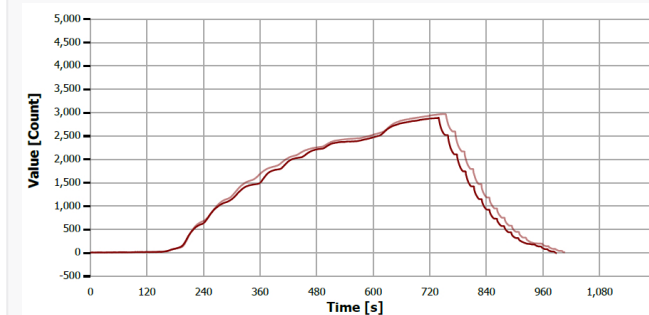


Abb. 6: TOX-Messkurve für Probe "Palmöl 02-A"

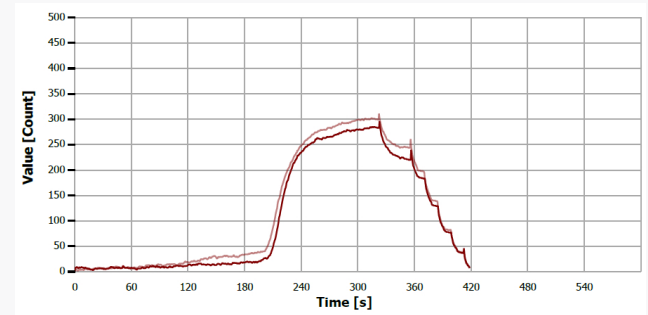


Abb. 7: TIX-Messkurve für Probe "Palmöl 02-A"

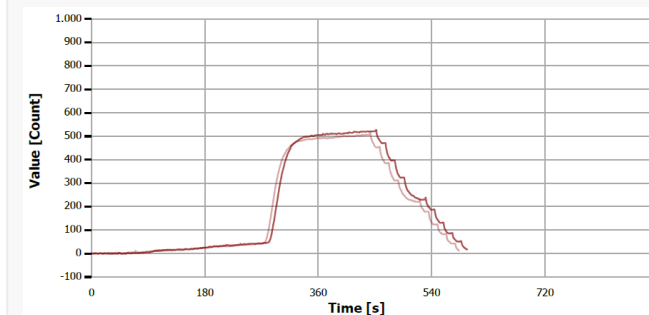


Abb. 8: TX-Messkurve für Standardlösung "1.00 mg/l Cl"

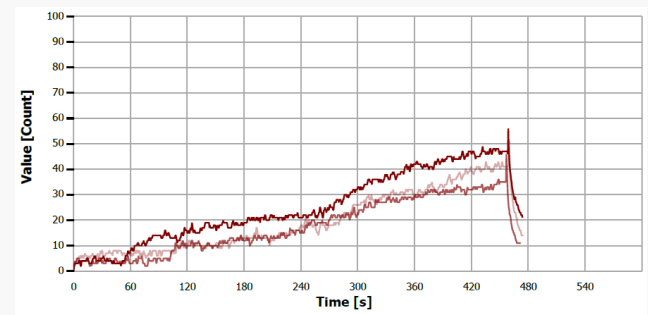


Abb. 9: TX-Messkurve für "Leerprobe"

Zusammenfassung

Neben der klassischen Bestimmung des Gesamtchlors (TX) kann mit der verbrennungsbasierten Elementaranalyse auch zwischen organisch (TOX) und anorganisch (TIX) gebundenen Chlorspezies unterschieden werden. Dafür ist nur ein einziger und einfacher Probenvorbereitungsschritt erforderlich. Durch Waschen mit destilliertem Wasser vor der Analyse lassen sich die im Palmöl gelösten anorganischen Chlorverbindungen schnell und einfach extrahieren. Die gewaschene organische Probe und der entstandene Wasserextrakt können mit dem selben Analysator analysiert werden, was die beste Vergleichbarkeit der Messergebnisse garantiert. Dank nachweisstarker coulometrischer Titration und sensoroptimierter Verbrennung sind mit dem multi EA 5100 selbst bei Gehalten im unteren Spurenbereich keine extensiven Wiederholmessungen notwendig. In den meisten Fällen liefert bereits eine Zweifachbestimmung zuverlässige Analyseergebnisse. Neben der direkten Bestimmung der drei Parameter gibt es noch weitere interessante Aspekte zur Zeitoptimierung, wie z.B. die Anwendung der Differenzmethode zur Berechnung eines der drei Parameter aus den beiden bereits gemessenen



Abb. 18: multi EA 5100 mit ABD und Multi-Matrix-Probengeber

(z.B. $TX - TOX = TIX$). Der flammensensoroptimierte Aufschlussprozess gewährleistet die quantitative Verbrennung jeder Probenkomponente. Weder Ruß noch andere unerwünschte Pyrolyseprodukte werden erzeugt. Unterstützt durch das Auto-Protection-System können selbst für kleinste Chlormengen Ergebnisse mit hervorragender Reproduzierbarkeit erzielt werden. Bei Bedarf kann der Einsatzbereich des Analysensystems durch Zubehörmodule zur Bestimmung von Stickstoff-, Schwefel- und/oder Kohlenstoffgehalten erweitert werden.

Überblick über Geräte und Verbrauchsmaterial

Tabelle 7: Überblick über Geräte und Verbrauchsmaterial

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi EA 5100	450-300.011	multi EA 5100 – Elementaranalysator für die Analyse von Schwefel, Stickstoff, Chlor und Kohlenstoff in Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen
Cl-Modul	450-300.023	Erweiterung des multi EA 5100 für die Chlorbestimmung mit coulometrischer Titration
Erweiterungs-Kit Cl high sensitive	450-300.024	Erweiterung für die Bestimmung von sehr niedrigen Chlorgehalten
ABD	450-300.013	Automatischer Schiffchenvorschub mit Flammensensorik - horizontaler Betrieb des multi EA 5100
MMS-T	450-900.453	Temperierbarer Autosampler
multiWin Software	450-011.803	Steuer- und Auswertungssoftware für multi EA 5100

Referenzen

- [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, Vol. 14/5, 4426, 159
- [2] Matthäus, Bertrand; ORGANIC OR NOT ORGANIC – THAT IS THE QUESTION, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2012, Vol. 114, Seiten: 1333–1334
- [3] Federal Institute for Risk Assessment (BfR); Possible health risks due to high concentrations of 3-MCPD and glycidyl fatty acid esters in certain foods, 2020, BfR Opinion No. 020/2020, page 4
- [4] Analytik Jena GmbH; Fundamentals - Instrumentation and Techniques of Halogen Analysis, 2022, Seiten 37-39[3] DIN 38406-05:1983-10 (E5-1); DIN 38405-09:2011-09 (D9); DIN EN 26777:1993-04 (D10); DIN EN ISO 6878:2004-09 (D11, part 4); DIN EN ISO 6878:2004-09 (D11, part 7)

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.