



Herausforderung

Schnelle und präzise Qualitätsprüfung von Palmöl und anderen Speiseölen nach Industriestandard ISO 17932:2011

Lösung

Die UV/Vis-Spektralphotometer der SPECORD PLUS-Serie ermöglichen eine schnelle und zuverlässige Bestimmung des DOBI- und Carotingehalts in einer Vielzahl von Probenarten, einschließlich Palmöl.

Palmöl-Qualitätsprüfung entlang der Wertschöpfungskette anhand der UV/Vis-spektralphotometrischen Bestimmung des Bleichindex (DOBI - Deterioration of Bleachability Index) und des Carotingehalts nach ISO 17932:2011

Einleitung

Palmöl ist einer der relevantesten Agrarrohstoffe und ein wichtiges Pflanzenöl mit einem breiten Anwendungsspektrum. Dieses reicht von Speiseöl oder -fett, einem essentiellen Bestandteil von Convenience-Food, bis zum Rohmaterial bei der Produktion von Biodiesel. Palmöl wird aus dem Fruchtfleisch (Mesokarp) der Ölpalme (*Elaeis guineensis*) gewonnen und ist eines der ertragreichsten Pflanzenöle.

Hauptsächlich findet der Anbau der Ölpalme in fernöstlichen Ländern, vorwiegend in Malaysia und Indonesien statt, ursprünglich wurde diese aus Afrika in die o. g. Anbau-Gebieten eingeführt. Nach der Ernte werden die frischen Palmfrüchte vor Ort in Ölmöhlen zu rohem Palmöl (CPO, crude palm oil) verarbeitet. Als Nebenprodukte werden Kern und Pressrückstände gewonnen. Vor dem Bleichen und der Raffinierung wird das CPO in Containern verschifft

und in Silos gelagert. Es folgt die weitere nachgelagerte Verarbeitung und Einbindung der CPO-Zwischenprodukte in die Lebensmittel- und Werkstoffproduktion. Die Überwachung von Qualitätsindikatoren entlang der Wertschöpfungskette ermöglicht die Erfüllung von Industriestandards. Desweiteren ermöglicht die Überprüfung der Rohmaterialien an definierten Qualitätsschranken, sowie die Verfolgung von Veränderungen der Zwischenprodukte während der aufeinander folgenden Verarbeitungsschritte, eine systematische Verfolgung der Prozess- und Produktkonsistenz. In einer Hochdurchsatz-Industrie mit stets steigenden hohen Produktionsmengen ist der Einsatz von schnellen und zuverlässigen Analysemethoden notwendig, um zuverlässige Qualitätsparameter zu liefern. Die initiale Palmölqualität wirkt sich auf die späteren Verarbeitungsbedingungen sowie auf die Segmentierung

nach Produktqualität aus. Hierzu ist die Bewertung des CPOs von besonderer Bedeutung. In diesem Zusammenhang hat sich die UV/Vis-Spektralphotometrie als leistungsfähiges qualitatives und quantitatives Analysewerkzeug bewährt. Diese erlaubt die Bestimmung verschiedener Parameter.^[1] Inzwischen sind diese in entsprechende Industriestandards aufgenommen worden. Darunter ist die „Bestimmung des Bleichindex zur Beurteilung der Qualität von rohem Palmöl (DOBI Deterioration of bleachability index) und Carotingehalt (ISO 17932:2011)“^[2] ein äußerst wichtiger Qualitätsindikator für CPO und gebleichtes bzw. verarbeitetes Palmöl. Darüber hinaus ermöglicht eine systematische Analyse der UV/Vis-Spektren an verschiedenen Palmöl-Verarbeitungsstufen einen Einblick in die Zwischenprodukte sowie deren Qualität entlang der Wertschöpfungskette.

Zusätzlich zu den in Triglyceriden veresterten Fettsäuren, ist rohes Palmöl reich an Carotinen (oder Xanthophyllen). Diese sind für die rot-orange Farbpigmentierung verantwortlich. In Pflanzen dienen diese Polyisopren-derivate als Radikalfänger

und sind stark oxidationsempfindlich, weshalb sie gute Indikatoren für die Verschlechterung der Palmölqualität sind. Daher und in Übereinstimmung mit der ISO 17932:2011 ist allein das Verhältnis zwischen der Carotin-Absorption bei 446 nm und dem entsprechenden Wert bei 269 nm ein anerkannter Indikator für die Anreicherung von sekundären Oxidationsprodukten.^[1] In dieser Applikationsschrift werden das SPECORD 50 PLUS und der ScanDrop² zur DOBI-Bestimmung eingesetzt. Hierbei handelt es sich einerseits um ein hochpräzises und andererseits ein vielseitig einsetzbares Gerät mit geringem Platzbedarf. Die einfache Handhabung und leichte Probenvorbereitung sowie die Benutzerfreundlichkeit der Software zur Aufnahme und Bearbeitung relevanter Spektren oder Absorptionswerte werden hiermit demonstriert. Mittels jahrelanger Erfahrung in der Molekülspektroskopie bietet Analytik Jena eine schnelle und unkomplizierte Durchführung des gesamten Messablaufes um somit eine einfache, aber aufschlussreiche chemische Analyse von Pflanzenölen zu ermöglichen.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

Gemäß ISO 17932:2011 „Bestimmung des Bleichindices zur Beurteilung der Qualität von rohem Palmöl (DOBI Deterioration of bleachability index)“ wurden die Absorptionsspektren von drei verschiedenen Palmölproben in Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan, Chromatographie-Reinheitsgrad) gemessen:

- Rohes Palmöl (CPO)
- Gebleichtes Palmöl
- Raffiniertes Palmöl

Probenvorbereitung und Messungen

Um mögliche Verunreinigungen zu entfernen, wurden alle Quarz (QS)-Küvetten dreimal mit Isooctan gespült. Die untersuchten Palmölproben erstarrten unter 40 °C, daher wurden alle Proben im Wasserbad bei 60 - 70 °C für 20 - 30 Minuten erhitzt, bis eine klare Flüssigkeit erhalten wurde. Suspensionspartikel die nach dem Erhitzen nicht in Lösung gehen, können dann filtriert werden (Filterpapier Whatman Nr. 1). Circa 0,1 g der Probe wurden in einen 25 ml Messkolben (ISO 1042, Klasse A) eingewogen (0,001 g Skalengenauigkeit), mit Isooctan aufgefüllt und homogenisiert. Vor jeder Messung wurde die Küvette dreimal mit der Probenlösung gespült, um mögliche Verunreinigungen zu entfernen. Für die Messung wurden die Küvetten mit 2,5 ml der Palmöllösung befüllt.

Messgeräte und Softwareeinstellungen

Die Absorption wurde entweder mit einem SPECORD 50 PLUS oder einem ScanDrop² Spektralphotometer aufgenommen. Beide Systeme bieten unterschiedliche Vorteile.

Während das

- .Split-Beam Spektralphotometer SPECORD 50 PLUS sich besonders für höchste spektroskopische Präzision und Vielseitigkeit bei hohem Probendurchsatz eignet, ermöglicht
- das ScanDrop² Spektralphotometer einen schnellen Einsatz (keine Aufwärmzeit und Erfassung des Gesamtspektrums in 1,6 s) auf einer minimalen Abstellfläche.

Für die Steuerung der Spektralphotometer wurden die Softwarevarianten ASpect UV (SPECORD 50 PLUS) und FlashSoftPro² (ScanDrop²) unter Standardeinstellungen verwendet. In beiden Fällen war es erforderlich, die Absorption der Referenzmatrix, in diesem Fall Isooctan, zu messen. Anschließend wurde das Absorptionsspektrum (ScanDrop²) bzw. die Absorption bei 269 nm und 446 nm (SPECORD 50 PLUS) jeder Probe erfasst. Im letzteren Fall wurde die Absorption bei der gewählten Wellenlänge im Modul Photometrie mit einer Integrationszeit von 0,1 s gemessen. Die aufgenommenen Spektren wurden zunächst visuell ausgewertet. Anschließend wurden der DOBI- und der Carotingehalt gemäß der ISO 17932:2011 berechnet. Dabei wurde der DOBI-Wert (I_{DOBI} , siehe Formel 1) aus dem Verhältnis der Absorption (Extinktion) bei 446 nm (A_{446}) und bei 269 nm (A_{269}) abgeleitet.

$$I_{DOB} = \frac{A_{446}}{A_{269}} \quad (1) \quad w_c = \frac{383 \Delta A}{l \rho} \quad (2)$$

Der Carotingehalt (w_c , siehe Formel 2) wurde wie folgt ermittelt: aus dem Produkt der reinen Carotinentinktion ΔA (bei 446 nm ohne Lösungsmittel), dem Verhältnis des prozentualen Lösungsstinktionskoeffizienten von β -Carotin in Isooctan bei 446 nm (mit einem Wert von 383) und der

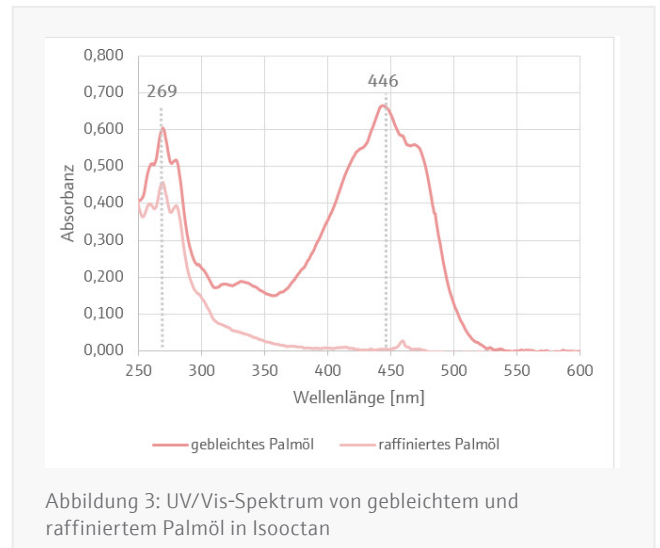
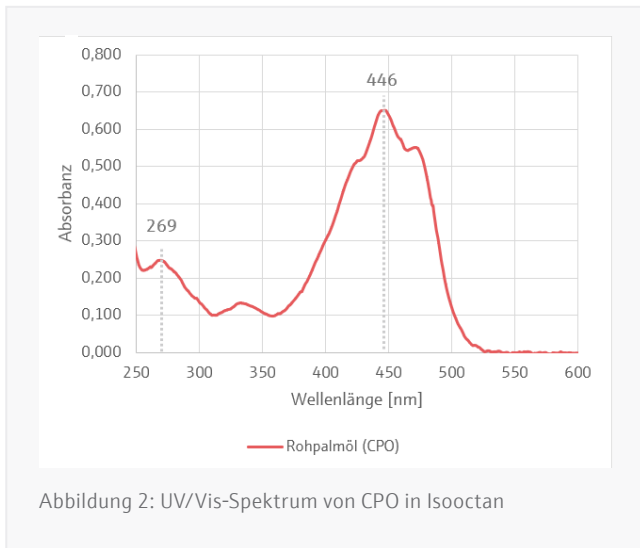
Konzentration ρ (in g/100 ml) der Palmöl/Isooctan-Lösung (Tabelle 2) multipliziert mit der optischen Weglänge l (1 cm). Die Carotinkonzentration wird in mg/kg angegeben. Die Software ASpect UV bietet eine eingebaute Funktion zur einfachen Berechnung des DOBI-Wertes (Abbildung 1).



Abbildung 1: Formeleditor der ASpect UV-Software

Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Schritt wurden die gemessenen Spektren ausgewertet, das CPO (Abbildung 2), sowie die gebleichten und raffinierten Palmölspektren (Abbildung 3) sind im Bereich von 250 bis 600 nm dargestellt. Die Banden können weitgehend der Carotinabsorption zugeordnet werden. Dabei wird die höchste Absorption im Bereich von 400 - 500 nm beobachtet. Die Intensität dieses Features spiegelt ausschließlich den Gehalt reiner Carotine. Im Gegensatz dazu enthalten die Bereiche zwischen 260 - 320 nm und 320 - 380 nm geringfügige Absorptionsbeiträge anderer Verbindungen, wie Tocopherole. Eine besondere Beobachtung ist die Zunahme der Absorption im untersten UV-Bereich (260 - 320 nm), insbesondere bei 269 nm, welcher der sekundären Abbauprodukte der Carotine zugeordnet wird. Dies wird in der ISO 17932:2011 verwendet, um die Qualitätsbewertung anhand des DOBI-Wert zu evaluieren.



Die visuelle Auswertung der Spektren des gebleichten und raffinierten Palmöls ergab wesentliche Unterschiede zum CPO-Spektrum. Diese sind für die Qualitätsevaluierung innerhalb der nachfolgenden Wertschöpfungskette relevant. Beim Bleichen führt der Abbau von Carotinen zu Farbveränderungen. Dies kann anhand der Erhöhung der Absorptionsbande mit einem Maximum bei 269 nm verfolgt werden. Während der weiteren Verarbeitung verringert sich der Carotingehalt. Dies wird durch das Verschwinden jeglicher Banden oberhalb von 400 nm bestätigt (Abbildung 3). Die stärkste Ausprägung mit einem Maximum bei 269 nm ist jedoch deutlich sichtbar, was darauf hindeutet, dass hauptsächlich die sekundären Abbauprodukte (Carotine) in angemessenen Mengen vorhanden sind.

Im zweiten Schritt und gemäß der o. g. Norm (ISO 17932:2011) wurden der DOBI-Wert und der Carotingehalt berechnet. Darüber hinaus wurden die experimentellen Ergebnisse anhand der Palmölqualitätsstufung ausgewertet.^[1,3] In der aktuellen Applikationsschrift wurde ein DOBI-Wert für CPO von 2,448 berechnet. Gemäß Tabelle 1 entspricht dies einer mittleren Qualität von CPO. Nach dem Bleichen sinkt der DOBI-Wert auf 1,051, was auf einen Abbau von Carotinen und damit einer entsprechenden Anreicherung von sekundären Abbauprodukten zurückzuführen ist (erhöhte Absorption bei 269 nm). Als Folge des Raffinierens ist die Absorption bei 446 nm (fast) Null, was auf die weitgehende Entfernung von Carotinen und damit auf eine wesentliche Veränderung der Farbe im Vergleich zu CPO und gebleichtem Palmöl hinweist.

Tabelle 1: Palmöl Qualitätseinstufung nach DOBI-Werten^[3]

DOBI	Palmöl-Qualität
> 3,24	Ausgezeichnet
2,93 – 3,24	Gut
2,31 – 2,92	Befriedigend
1,68 – 2,30	Mangelhaft
< 1,68	Ölschlamm (Sludge)

In Anlehnung an die Norm ISO 17932:2011 wurde der Carotingehalt für alle Verarbeitungsstufen ermittelt. Dabei wurde eine Anfangskonzentration von 553,0 mg/kg berechnet. Nach dem Bleichen sank die Konzentration auf 413,0 mg/kg und schlussendlich führte die folgende Veredelung zu einer Konzentration von 21,0 mg/kg. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde ein Leistungsvergleich der Geräte ScanDrop² und SPECORD 50 PLUS zur Bestimmung der Carotinkonzentration durchgeführt.

Während sich die Carotinkonzentration für CPO und gebleichtem Palmöl (Tabelle 2) nur um 6 - 12 mg/kg bzw. 2,1 % unterscheiden, ermöglichte die höhere Leistung und damit höhere Empfindlichkeit des SPECORD 50 PLUS Zweistrahl-Spektralphotometer eine höhere Genauigkeit im unteren Detektionsbereich und damit eine genauere Bestimmung des

Carotingehalts im raffinierten Palmöl. Hier wurde ein Carotingehalt im raffinierten Palmöl von 21,02 mg/kg (SPECORD 50 PLUS) bzw. 3,24 mg/kg (ScanDrop²) ermittelt. Um die Messschritte zu beschleunigen und die DOBI-Bestimmung trotzdem normgerecht zu halten, sollten Absorptionsmessungen ausschließlich bei den vorgegebenen Wellenlängen (269 und 446 nm) durchgeführt werden. Dies wird hier mit den Ergebnissen des SPECORD 50 PLUS demonstriert (Tabelle 2).

Tabelle 2: Aufgezeichnete Absorptionswerte, Ölkonzentration, berechnete DOBI-Werte sowie Carotingehalt. Werte in Klammern entsprechen gemessenen Absorptionswerten oder ermittelten Werten mit dem ScanDrop²-Spektralphotometer.

Probe	A (269 nm)	A (446 nm)	DOBI	Konz. p in g/100 ml	Carotin in mg/kg
Rohes Palmöl	0,2605 (0,248)	0,6376 (0,651)	2,448 (2,625)	0,4416	553,0 (564,6)
Gebleicht	0,6190 (0,605)	0,6505 (0,661)	1,051 (1,092)	0,6032	413,0 (419,7)
Raffiniert	0,5074 (0,458)	0,0324 (0,005)	0,064 (0,011)	0,5904	21,02 (3,4)

Zusammenfassung

Analytik Jena verfügt über langjährige Expertise in der UV/Vis-Spektralphotometrie, hochwertigen und langlebigen Spektralphotometersystemen wie dem SPECORD 50 PLUS und praxisnahen Lösungen bei der Bestimmung wichtiger Qualitätsparameter für pflanzliche Öle und Speiseöle. Im aktuellen Fallbeispiel wurde die Qualität von Palmöl entlang der Wertschöpfungskette beurteilt. In Anlehnung an die ISO 17932:2011 wurden DOBI-Werte und Carotingehalte von rohem Palmöl (CPO), gebleichtem sowie raffiniertem Palmöl bestimmt. Die spektralphotometrische Qualitätsbewertung ermöglicht eine schnelle und zuverlässige Auswertung ohne aufwändige Probenvorbereitung. Darüber hinaus wurde das Spektralphotometer SPECORD 50 PLUS erfolgreich für die Analyse der Palmölqualität an Schlüsselstellen der Wertschöpfungskette eingesetzt. Im Gegensatz zu Xenon-Blitzlampensystemen (z. B. ScanDrop²), die eindeutig auf eine schnelle Detektion ausgelegt sind, ist das SPECORD 50 PLUS und die dazugehörige ASpect UV Software für eine genaue Parameterauswertung von hohen Carotinkonzentrationen in CPO über die Verarbeitung bis hin zu gebleichtem Öl und Downstream-Produkten, wie raffiniertem Palmöl, ausgelegt. Hervorzuheben ist dabei die Leistungsfähigkeit des Gerätes im untersten



Abb. 4: SPECORD 50 PLUS

Detektionsbereich, die eine genaue Bestimmung niedriger Carotingehalte ermöglicht. Insgesamt ist das SPECORD 50 PLUS ein zuverlässiges Werkzeug für die Qualitätsbewertung entlang der Palmöl-Wertschöpfungskette und bietet ein einzigartiges praktisches Know-how in der Speiseölanalyse entlang der gesamten Verarbeitungsschritte der Pflanzen- und Speiseölverarbeitung.

Referenzen

- [1] Jolayemi, O. S.; Ajatta, M. A. and Adegoye A. A.; Geographical discrimination of palm oils (*Elaeis guineensis*) using quality characteristics and UV-visible spectroscopy; *Food Sci Nutr.* 2018, 6, pages 773–78
- [2] DIN EN ISO 17932:2011-12
- [3] Lin, S. W., DETERIORATION OF BLEACHABILITY INDEX, MPOB INFORMATION SERIES, 2004m MPON TT No.253, page 186

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.

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
 Konrad-Zuse-Straße 1
 07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
 Fax +49 3641 77 9279

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

Version 1.1 · Autor: FrEs, SaWu, MaHe
 de · 06/2024

© Analytik Jena+Co. KG | Bilder ©: slpu9945/iStock