

**DETEKTION VON ÖLVERSCHNITTEN MITTELS
HS-SPME-GC-MS-ANALYSE
AM BEISPIEL MOHNÖL/SONNENBLUMENÖL**

Sabine Krist

Department für Klinische Pharmazie und Diagnostik, Universität Wien, Österreich

Der Nachweis von Verschnitten von teurem Mohnöl mit wesentlich billigerem Sonnenblumenöl ist mit herkömmlichen Analysemethoden, basierend auf der Unterscheidung der Fettsäureverteilungen der Öle, kaum möglich. Mittels der Detektion der Markerkomponente α -Pinen, der flüchtigen Hauptkomponente des Sonnenblumenöls, im Dampfraum der Ölproben unter Verwendung von SPME-GC-MS, konnten Verschnitte von Sonnenblumenöl in Mohnöl in Mengen von 5-40% eindeutig nachgewiesen werden. Untersucht wurden Grau-, Weiß- und Blaumohnölproben sowie Sonnenblumenölproben unterschiedlicher Provenienz und Herstellungsmethoden.

Einleitung:

Die Detektion von Ölverschnitten stellt seit langem eine analytische Herausforderung für die (Routine)analytik dar. Neben hohen wirtschaftlichen Schäden -allein der Schaden durch den Verschnitt von Olivenöl mit billigem Haselnußöl wird EU-weit auf 4 Millionen Euro pro Jahr geschätzt- kann die Qualität von hochwertigen, teuren Ölen durch Verfälschungen mit billigen Ölen ernstlich gemindert werden. Derzeit werden vor allem GC-FID oder GC-MS und RP-HPLC Techniken in der Routineanalytik von Ölen und Fetten angewandt, wobei die Charakterisierung anhand der Fettsäureverteilung der Fette/Öle die einfachste und meistverbreitete Methode ist. Solche Routinemethoden in der Qualitätskontrolle bringen aber insbesondere dann keine zufriedenstellenden Aussagen, wenn zur Verfälschung Öle ähnlicher Fettsäureverteilung verwendet werden. Ölverschnitte können mit dieser Methodik nur dann sicher erkannt werden, wenn sich besonders hohe Konzentrationen bestimmter Fettsäuren im Spektrum des zur Verfälschung herangezogenen Öles befinden. Darüber hinaus ist zu bedenken, daß die

Fettsäureverteilung von Ölen einer Species aufgrund von klimatischen Einflüssen und regionalen Unterschieden stark variieren kann [1,2].

Obgenannte Probleme der Analytik im Bereich des Monitorings von Ölen und Fetten verlangen nach innovativen analytischen Lösungen. Die Charakterisierung von Fetten und Ölen anhand ihrer flüchtigen Verbindungen kann hier ein Lösungsansatz sein. In der präsentierten Arbeit wurden Verfälschungen von hochwertigen Mohnölen (die diätetisch wie pharmazeutisch genutzt werden) mit billigeren Sonnenblumenölen, die beide sehr ähnliche Fettsäureverteilungen aufweisen [3,4], mittels der Detektion ihrer flüchtigen Verbindungen unter Verwendung einer Headspace-Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry (HS-SPME-GC-MS)-Methode untersucht.

Analysenmethode:

10g jeder Ölprobe (unverschnittene sowie verschnittene) wurden in 10ml Glasgefäße gefüllt, die fest mit Aluminiumfolie, einem Septum und einer Bördelkappe verschlossen wurden. Äquilibrationszeit: 1h bei 22°C. Die Analyten wurden anschließend ebenfalls bei 22°C mit einer vorkonditionierten 2cm, 50/30mm DVB/Carboxen/PDMS Stable-Flex Faser (Supelco 57348, Bellefonte, USA) aus dem Dampfraum der ständig mittels Magnetprüher gerührten Ölproben für 2h extrahiert. Nach der Extraktion wurde der SPME-Sampler durch einen Varian Chrompack 8200 Autosampler in den Injektor des GC-MS-Geräts, eines HP-6890 Gaschromatographen, ausgerüstet mit einem HP-5972 massenselektiven Detektor, eingeführt. Zur Auftrennung der flüchtigen Verbindungen wurde eine unpolare 60m x 0.25mm (i.d.) Kapillarsäule RTX-5 (Restec, Bellefonte, USA) mit einer Filmdicke von 0.25 μ m eingesetzt. Folgende GC- und MS-Bedingungen wurden verwendet: Injektor: 250° C; Starttemperatur 38° C (1min), Gradient 2.5° C min⁻¹ auf 175° C; Splitfluss: 40.3mL/min. Säulenfluss: 1ml/min Helium 5.0 ("constant-flow"). Transferline: 250° C (ergibt eine Ionenquellentemperatur von ca. 160° C); EI: 70eV; Scanbereich: 10-300amu. Die Analyten wurden durch Vergleich der Massenspektren aus kommerziellen (Wiley 275, NBS 75K) und eigenen Spektrendatenbanken sowie durch Vergleichsmessung von Referenzverbindungen identifiziert. Zusätzlich wurden die Retentionsindices der Analyten berechnet und zur Bestätigung der Analysenergebnisse herangezogen.

Für diese Studie wurden Grau-, Weiß- und Blaumohnölproben sowie Sonnenblumenölproben unterschiedlicher Provenienz und Herstellungsmethode untersucht. Zur Analyse von „Verschnitten“ wurden den Mohnölproben jeweils 5, 10, 20, 30 bzw. 40% (w/w) Sonnenblumenöl zugesetzt.

Ergebnisse:

Mohnöl und Sonnenblumenöl besitzen eine sehr ähnliche Fettsäureverteilung. Eine Detektion von Verfälschungen unter Verwendung der üblichen Analysemethoden via Fettsäureverteilungsmonitoring ist daher kaum möglich. Mittels der in dieser Arbeit angewandten HS-SPME-GC-MS-Analyse war es möglich, Beimengungen von Sonnenblumenölen zu Mohnölen unter Verwendung der Marker-Komponente α -Pinen, der dominierenden flüchtigen Verbindung im Dampfraum von Sonnenblumenöl [siehe Abb. 1], in allen untersuchten Konzentrationen eindeutig nachzuweisen.

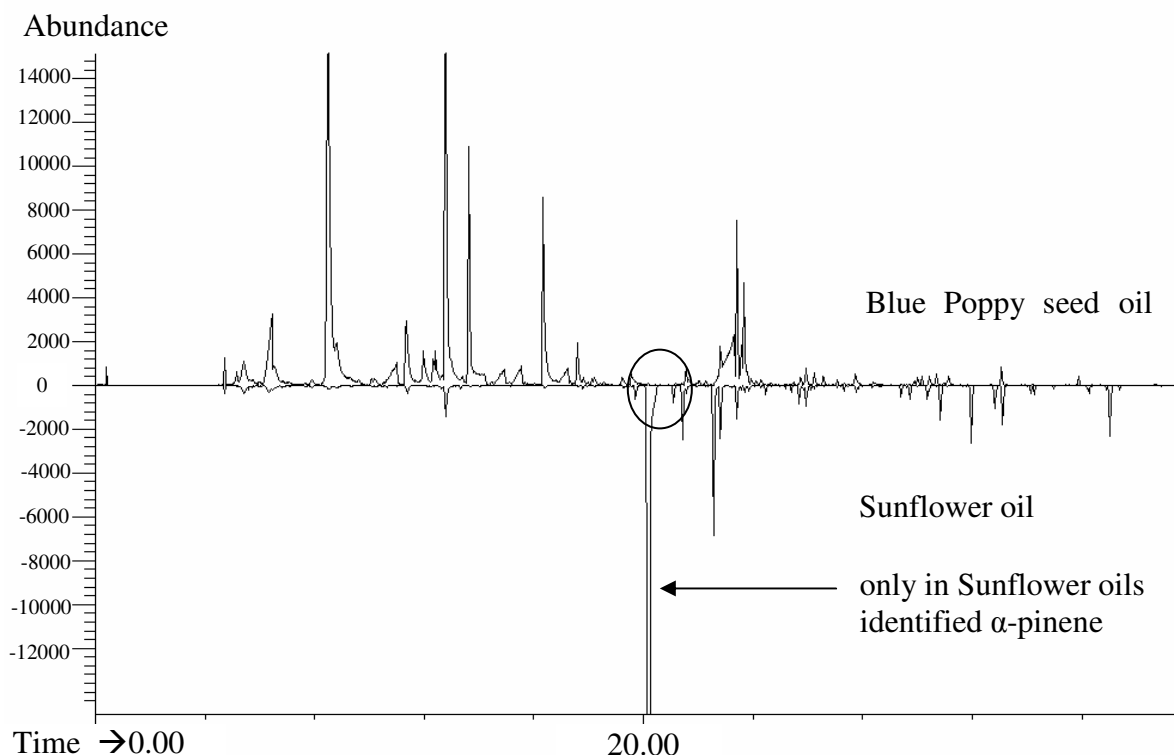


Abb. 1: Chromatogramme einer Blaumohnöl- und einer Sonnenblumenölprobe

Krist et al. JAFIC 2006 [5].

Parallel zu den Untersuchungen der flüchtigen Verbindungen wurden auch Analysen der Triglycerid-Profile der Ölproben/Verschnittproben mittels MALDI-TOF-MS durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß Beimengungen von Sonnenblumenölen mit hohem Ölsäureanteil zu Mohnölen bis zu einem Gehalt von 5-10% eindeutig nachweisbar waren. Verschnitte mit „Standardsonnenblumenöl“ waren mit dieser Analysenmethode aber nicht nachweisbar [5].

Bei einer ergänzend durchgeführten sensorischen Analyse der Verschnittproben wurde als Nachweisgrenze eine Beimischung von mindestens 30% Sonnenblumenöl ermittelt, ab der das Öl als Verschnitt positiv identifiziert wurde. Im Falle der Detektion von mit Sonnenblumenöl verschnittenem Mohnöl ist die gerätetechnische SPME-GC-MS-Analyse der sensorischen Analyse also haushoch überlegen [6].

Abschließend kann gesagt werden, daß die Detektion von Sonnenblumenöl-beimengungen zum Mohnöl mittels HS-SPME-GC-MS über die Marker-Verbindung α -Pinen eine schnelle, sehr genaue und im Routinebetrieb einsetzbare Nachweismethode darstellt.

-
- [1] Ulbert, F; Buchgraber, M. Authenticity of fats and oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2000, 102, 687-694
- [2] Firestone D. *Physical and chemical characteristics of oils, fats and waxes* AOCS Press, 1999 Champaign, IL USApp.81, 99-101
- [3] Küsmenoglu, S.; Akay, Z.; Sener, B. Fatty acid composition in the seed oils of *Papaver somniferum* from different Provinces. *FABAD J. Pharm. Sci.* 2002, 27, 13-18
- [4] Seiler, G.J.; Brothers, M.J. Oil concentration and fatty acid composition of Achenes of *Helianthus* Species (Asteraceae) from Canada. *Econ. Bot.* 1999, 53 (3), 273-280
- [5] Krist, S; Stuebiger, G; Bail, S; Unterweger, H. Detection of adulteration of poppy seed oil with sunflower oil based on volatiles and triacylglycerol composition. *JAFCA*, 2006, 54, 6385-6389
- [6] Bail, Stefanie; Majchrzak, Dorota; Krist, Sabine; Elmadfa, Ibrahim; Buchbauer, Gerhard; *Sensory evaluation of poppy seed oil blended with sunflower oil.* *Ernährung/Nutrition* 2008, 32 (1), 8-15