

On-line Mineralstoffanalyse von Weizenkörnern u. -mehlen mittels laserinduzierter Plasmaspektroskopie

K. Löbe, H. Lucht, B. Handreck und J. Dörfer, Berlin

1. Einleitung

Unter den heutigen Umwelt- und Lebensbedingungen und angesichts veränderter Ernährungsgewohnheiten besteht ein wachsendes Interesse an der Kenntnis der konkreten Mineralstoffzusammensetzung in Lebensmitteln. Getreideprodukte sind wichtige Grundpfeiler unserer Ernährung. So decken wir unseren Tagesbedarf an einigen Mineralien wie Magnesium zu ca. 30 %, Phosphor und Schwefel zu 20 bis 25 %, Kalium zu etwa 12 % oder Kalzium zu ca. 3 % mit Getreideerzeugnissen (1). Aus ernährungsphysiologischer Sicht sind dabei nicht nur die Hauptbestandteile wie zum Beispiel das Kalzium-Phosphor-Verhältnis, sondern auch die Konzentration einzelner Spurenelemente wie Mangan, Eisen oder Kupfer von Interesse. Lagerung, Umwelteinflüsse, genetische Variation und im großen Ausmaß auch der Verarbeitungsprozeß bestimmen die spezifische Mineralstoffzusammensetzung.

In der Methodik der Lebensmittel-Analytik zur Bestimmung des Mineralstoffgehaltes gab es in den letzten Jahren keine großen Fortschritte (2). Die in der Praxis nach wie vor dominierende Methode zur Typisierung von Getreidemehlen ist die Messung des mittleren Aschegehaltes. Dieses Verfahren erlaubt eine Aussage zum Gesamtmineralstoffgehalt. Die qualitative Zusammensetzung oder der eventuelle Anteil toxischer Bestandteile sind nicht bestimmbar. Klassische Laboranalysemethoden dagegen, wie die Flammen- bzw. Graphitrohrfen-Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder die Atomemissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Hochfrequenzplasma (ICP-AES), benötigen eine aufwendige Probenpräparation und einen ständigen Service des Probenzuführungs- und -zerstäubersystems. Wünschenswert ist eine schnelle Analysetechnik, die eine unmittelbare Bestimmung der Mineralstoffzusammensetzung ohne aufwendige Probenpräparation erlaubt. Im folgenden wird ein neues laserspektroskopisches Meßverfahren vorgestellt, mit dem diese Zielstellung untersucht wird. Erste Meßergeb-

nisse zur Mineralstoffverteilung im Inneren eines Getreidekorns und zur quantitativen Bestimmung der Mineralstoffbestandteile in Handelsmehlen werden vorgestellt. Sie belegen die neuen Einsatzmöglichkeiten des Verfahrens in der Prozeßkontrolle und zur lokalen Untersuchung biologischer Proben.

2. Meßprinzip und Systemaufbau

Die Laserplasmaanalyse arbeitet auf der Grundlage der optischen Spektralanalyse eines laserinduzierten Mikroplasmas. Kleinste Materialmengen werden mit Hilfe eines fokussierten Laserstrahls verdampft und zu einer Plasmaentladung angeregt. Die Bestimmung der im Plasma enthaltenen freien Atome und Ionen erfolgt anhand der von ihnen emittierten charakteristischen Linienstrahlung. Dieses Meßprinzip gestattet eine direkte Analyse der Haupt- und Spurenelemente fester Stoffe innerhalb weniger Sekunden.

Erste Experimente zur Erzeugung von Lasermikroplasmen zur Lokalanalyse gehen auf das Jahr 1962 zurück (3). In der Folgezeit beschäftigten sich zahlreiche Forschungsgruppen mit grundlegenden physikalischen Untersuchungen zur Technik der Plasmaerzeugung und zur Plasma-diagnostik (4 - 7). Die Verbesserung der Laser- und Sensortechnik war eine wesentliche Vorbedingung für die erfolgreiche Weiterentwicklung der Meßmethode. Mit den Anfang der 90-iger Jahre zur Verfügung stehenden schnellen Vielkanal-Detektorarrays und leistungsfähigen Lasersystemen hoher Impulsstabilität existierten

die Voraussetzungen für einen kommerziellen Einsatz in der Prozeßkontrolle oder als Laborsystem für Tiefenprofilstudien von lokalen Inhomogenitäten.

Der Aufbau des Meßsystems ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Als Anregungsquelle dient ein gütegesteuerter Nd:YAG-Laser mit 10 Hz Folgefrequenz und 5 ns Impulslänge. Über ein Linsen-/Spiegelsystem werden die vom Laser ausgesendeten Einzelimpulse auf die Probenoberfläche fokussiert. Die dort erzeugten hohen Energiedichten von 10^9 bis 10^{12} W/cm² bewirken eine schlagartige Verdampfung sowie den Übergang der bestrahlten Materie in den Plasmazustand. Eine Parabolspiegeloptik sammelt die emittierte Strahlung und leitet sie über eine Lichtleitfaser zur Eintrittsöffnung eines Spektrographen. Hier erfolgt die spektrale Zerlegung und bildfeldgeebene Abbildung der Plasmastrahlung auf ein intensiviertes Sensorarray. Die Systemsteuerung synchronisiert Lasereinheit und Kamerasystem und gewährleistet eine zeitaufgelöste Aufnahme des Plasmarekombinationsprozesses. Die von der Kamera gemessene Intensitätsverteilung elementtypischer Spektrallinien wird zu einem Rechner übertragen und ausgewertet. Innerhalb von 3 Sekunden ist der gesamte Meß- und Analysevorgang abgeschlossen.

Der im optischen System integrierte Echelle-Spektrograph ist eine wesentliche Voraussetzung für simultane Multielementanalytik mit hohen Meßgeschwindigkeiten (siehe Abbildung 2). Ein unter flachem Anstrahlwinkel aufgestelltes Echellegitter

Tabelle 1: Meßergebnisse bei Handelsmehlen

Element	Konzentration in mg/kg									
	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Si
(Analyselinie / nm)	(309,271)	(422,673)	(324,754)	(259,940)	(404,414)	(280,269)	(257,610)	(588,955)	(253,565)	(288,158)
Mehltype 550	11	98	-	8,0	1150	280	-	7,3	1450	-
Standardabw.	6	31	-	3,9	180	74	-	4,6	330	-
AAS/Flamme	12,7	86	<1,70	7,4	1195	299	<0,17	4,67	1500	<0,53
Mehltype 1050	29	190	2,5	35	2600	770	14	12	2850	33
Standardabw.	8	47	3,1	9,8	310	140	4,4	6	480	11
AAS/Flamme	31,0	164	1,83	33	2654	798	12,5	10	2917	32,7

Mineralstoffbestimmung

erzeugt eine Vielzahl von Spektralordnungen mit hoher Ordnungszahl, wodurch eine extrem hohe spektrale Auflösung ermöglicht wird. Ein zusätzliches Spektralprisma im Strahlengang trennt die sich überlappenden Ordnungen durch eine Aufspreizung senkrecht zur Spektrenrichtung. Es entsteht ein zweidimensionales Bild von Spektralordnungen, die in der Austrittspaltebene übereinander „gestapelt“ erscheinen. Bei Anordnung eines großflächigen CCD-Arrays hoher Pixeldichte in der Bildebene ist die gleichzeitige Aufnahme des gesamten relevanten Spektralbereiches von 200 bis 800 nm mit einem Auflösungsvermögen im pm-Bereich realisierbar.

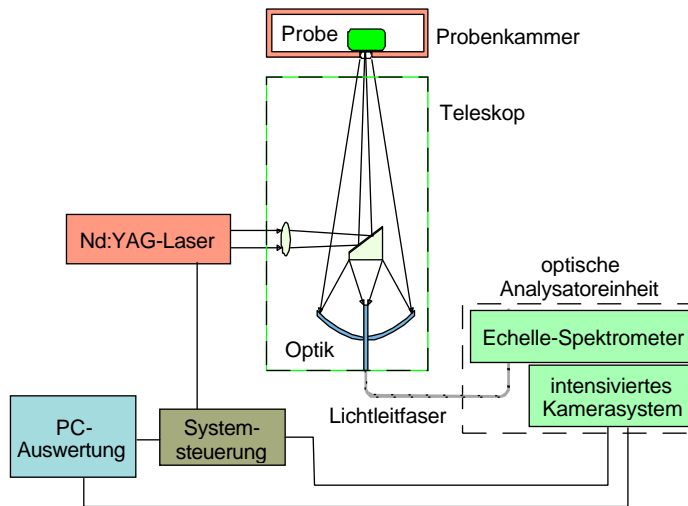


Abbildung 1: Meßanordnung

Der durch Verteilung der Spektren auf ein Bild erreichte extrem hohe Informationsgehalt erlaubt die simultane Messung aller für die Analyse relevanten Spektrallinien. Dabei können bis über 60 Elemente parallel bestimmt werden. Die unmittelbare Erfassung der qualitativen Zusammensetzung des Mineralstoffgehaltes in Lebensmitteln wird in einem Meßschritt möglich. Abbildung 3 zeigt als Beispiel einen Bildausschnitt des Spektrographen für den Bereich von 247 bis 294 nm bei der Messung einer Mehlprobe. In diesem Bereich können die mineralischen Bestandteile Silizium, Phosphor, Mangan, Magnesium und Eisen erfaßt werden. Die den einzelnen Elementen entsprechenden Spektrallinienpeaks sind im Echelle-Spektrum markiert. Legt man einen horizontalen Schnitt in dieses Bild, so erhält man die Intensitätsverteilung als Funktion der Wellenlänge für eine spezielle Spektralordnung, wie man das von den klassischen Spektrometern her kennt. Im dargestellten Fall bekommt man den Intensitätsverlauf für die Silizium-Liniengruppe bei 251 nm in der 95. Gitterordnung.

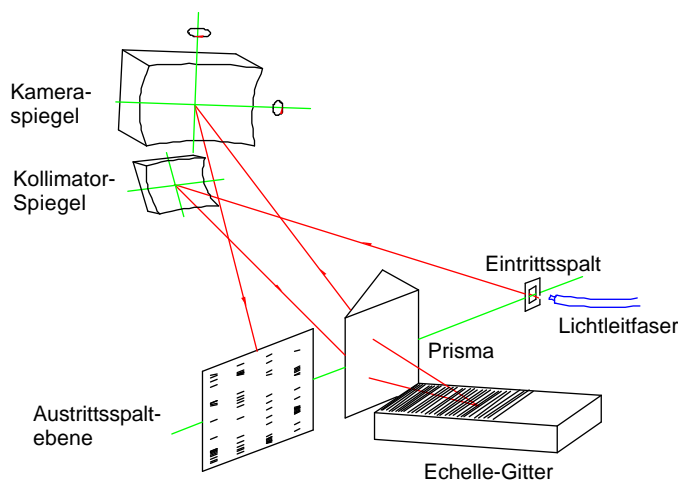


Abbildung 2: Optischer Aufbau des Echelle-Spektrographen nach (8)

Das auf das Sensor-Array fallende Spektrenbild kann beim Auslesen der CCD-Matrix durch ein spezielles Zeilen- und Spaltenbinning so zusammengefaßt werden, daß nur die für die analytische Auswertung benötigten Bereiche genutzt werden. Die Beobachtung einzelner Spektrallinien durch Auslesen definierter Pixelbereiche gestattet das sofortige Verwerfen unnötiger Meßdaten, wodurch Analysezeiten im Millisekundenbereich erreichbar sind.

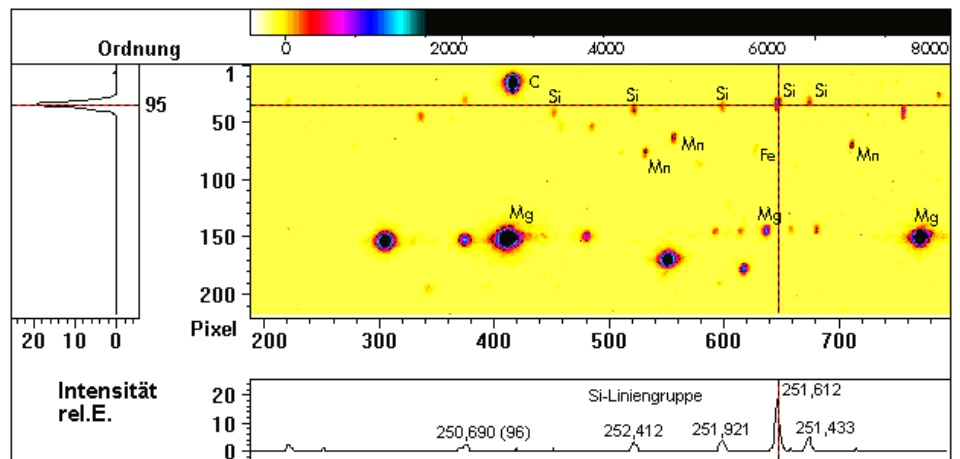


Abbildung 3: Weizenmehlspektrum (Ausschnitt 247-294 nm)

3. Darstellung der Meßergebnisse

3.1 Qualitative Elementanalyse an Getreidekörnern

Anhand erster Untersuchungsergebnisse zum Mineralstoffgehalt von Getreideproben soll die Leistungsfähigkeit der neuen Meßmethode demonstriert werden.

Gleichzeitig sollen Tiefenprofilaufnahmen die Vorteile einer quasi punktuellen Laserverdampfung veranschaulichen, womit die Erfassung lokaler Inhomogenitäten in biologischen Proben möglich ist. Zur Verfolgung der lokalen Mineralstoffverteilung im Inneren eines Getreidekorns wurde ein Weizenkorn im Laserstrahlengang fixiert und während der Messung langsam durchbohrt. In Abbildung 4 ist das Weizenkorn mit dem Einschußloch sowie ein Schnitt

durch den Einschußkanal dargestellt. Die Vermessung des Einschußkanals ergab einen Durchmesser von ca. 300 µm mit einer über die Laserenergie steuerbaren Eindringtiefe von einigen Mikrometern pro Laserschuß.

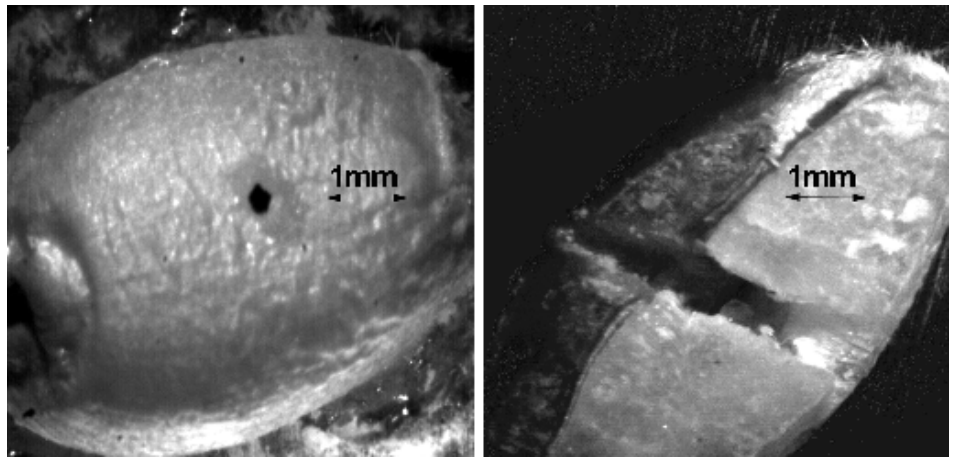
Die folgenden 3D-Grafiken (Abbildung 5) zeigen nacheinander aufgenommene Laserplasmaspektren für eine wachsende Eindringtiefe von der Schalenoberfläche in den Mehlkern (a) bzw. aus dem Inneren des Korns (b). Im dargestellten Spektrenausschnitt sind Silizium- und Mangan-Liniengruppen sowie Phosphor- und Eisenpeaks erkennbar. Da die gemessenen Linienintensitäten proportional zur Konzentration der im Plasma enthaltenen Atome bzw. Ionen sind, erlaubt deren Auswertung die Bestimmung der Mineralstoffverteilung im Korn. Ein Vergleich beider 3D-Darstellungen zeigt, daß im unmittelbaren Schalenbereich die element-spezifischen Linienintensitäten und damit Konzentrationen stark schwanken. Im Korninneren bleiben sie dagegen nahezu konstant, allerdings auf niedrigerem Niveau.

In Abbildung 6 ist der Verlauf der Linienintensitäten mit der Eindringtiefe detailliert dargestellt. Die Kohlenstofflinie (247,857 nm) wurde als eine Art interner Standard zur Normierung verwendet, wodurch halbquantitative Aussagen zur Mineralstoffkonzentration im Korn möglich sind. Die Grafik zeigt, daß es von der Schale nach Innen zu einem drastischen Abfall des Siliziumgehaltes kommt. Für die Mangan-konzentration ergibt sich dicht unterhalb der Schale ein Maximum. Der sehr niedrige Eisenanteil variiert dagegen entlang des Einschußkanals nur gering, wogegen der Phosphorgehalt auch im Korninneren relativ hoch bleibt.

Die beobachtete starke Variation mineralischer Bestandteile im Schalenbereich läßt unterschiedliche Mineralstoffzusammensetzungen in Mehlen in Abhängigkeit vom Ausmahlungsgrad erwarten. In diesem Zusammenhang erfolgten Untersuchungen zur Möglichkeit einer kontinuierlichen quantitativen Bestimmung an Handelsmehlen.

3.2 Quantitative Mineralstoffanalyse von Weizenmehlen

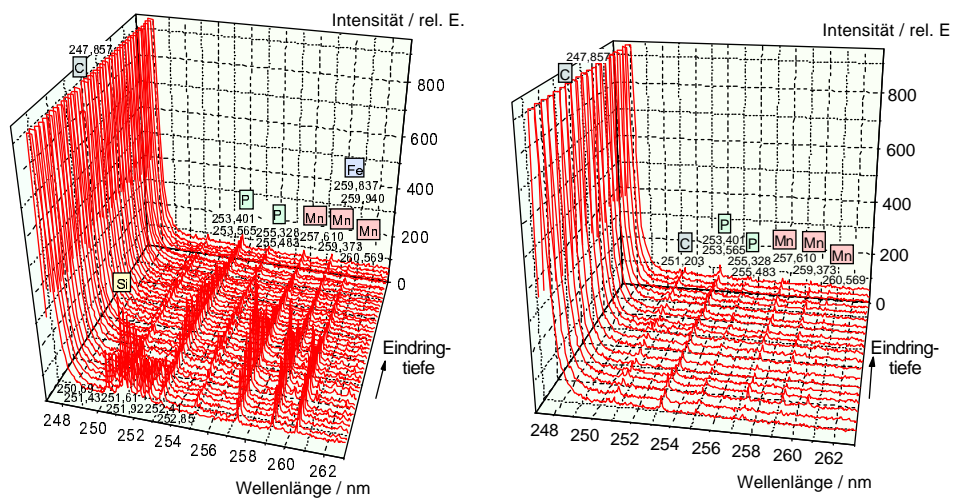
Zur quantitativen Mineralstoffanalyse ist eine Systemkalibrierung mit einem Standard-Probensatz erforderlich, welcher die für die einzelnen Mineralbestandteile charakteristischen Konzentrationsbereiche abdeckt. Hierzu wurden Mehle unterschiedlichsten Aschegehaltes (0,38 bis 4,1%) ausgewählt, deren mineralische Haupt- und Spurenbestandteile zuvor mittels Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt wurden. Durch Vermessung dieser Kalibrierproben konnte eine Korrelation zwischen der Intensität der Spektrallinien und der Konzentration eines Elementes in der Probe hergestellt



a - Einschußloch

b - Einschußkanal (aufgeschnitten)

Abbildung 4: Mikroskopaufnahme - Laserinduzierte Plasmaanalyse am Weizenkorn



a - Schalenbereich (Bran)

b - Kern (Endosperm)

Abbildung 5: Tiefenprofilaufnahme am Weizenkorn

werden. Eine quantitative Analytik ist nun durch einfache Auswertung element-spezifischer Spektrallinien möglich. Als Beispiel sind in Abbildung 7 typische Eichkurven zur Bestimmung des Mangan- bzw. Kupfergehaltes in Mehl dargestellt. Sie zeigen eine befriedigende Linearität über mehrere Größenordnungen. Die Auswertung von Intensitätsverhältnissen anstelle der reinen Absolutintensitäten, wobei die Kohlenstofflinie als interner Standard verwendet wird, gestattet eine Steigerung der analytischen Auflösung. Starke Meßwertstreuungen im unteren Teil der Kupferkurve deuten auf das Erreichen der Nachweisgrenze hin. Die zusätzlich dargestellten Spektrenausschnitte zeigen die Analyselinienverläufe bei Änderung der Mangan-Konzentration um eine Größenordnung bzw. für einen Kupfer-Gehalt (1,8 mg/kg) in der Nähe der Nachweisgrenze. Im letzteren Fall beträgt das Meßsignal noch etwa das 3-fache des Untergrundrauschens.

Mit Hilfe der aufgestellten Eichkurven ist eine quantitative Mineralstoff-Analyse beliebiger Mehle durch einfachen „Beschuß“ der zuvor komprimierten Substanzen möglich. Die Nachweisgrenzen des Meßverfahrens liegen für die meisten Elemente bei einigen mg/kg. Da das analysierte Volumen pro Laserschuß nur ca. 10^{-7} cm³ beträgt, ist die Empfindlichkeit wesentlich von der Anzahl der zur Analyse benutzten Laserschüsse abhängig und kann durch Akkumulation mehrerer Plasmaemissionen auf dem CCD-Sensor an die Meßaufgabe angepaßt werden. In ersten Untersuchungen erfolgte die simultane Bestimmung des Gesamtgehaltes der Elemente: Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P und Si. Die untere Tabelle zeigt die Meßergebnisse für willkürlich ausgewählte Handelsmehle bei Mittelung über 6 Einzelmessungen.

Zum Vergleich sind die mit Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie ermittelten Konzentrationen angegeben. Die Genauig-

keit der Standards und die Homogenität des Probenmaterials bestimmen wesentlich das Meßergebnis. Für homogene Proben liegt der prozentuale Fehler gewöhnlich zwischen 5 bis 10%. Bei inhomogenen Proben steigt der Fehler stark an und wird erheblich durch die Laserfokusgröße beeinflusst. In unserem Fall betrug der zur Analyse verwendete Fokus 300 µm, was ideal für mikroanalytische Untersuchungen aber nachteilig bei stark inhomogenen Chargen ist. Daraus erklären sich die teils hohen Standardabweichungen von über 20 %. Im Bereich der Nachweisgrenze erreicht die Standardabweichung allerdings schnell die Größenordnung des Meßwertes.

Im Detail wurde die Veränderung der Mineralstoffzusammensetzung mit dem Ausmahlungsgrad bzw. mittleren Aschegehalt untersucht. Die Meßergebnisse sind für mineralische Haupt- und Nebenbestandteile getrennt durch Balkendiagramme (Abbildung 8) dargestellt. Daneben ist die daraus abgeleitete prozentuale Änderung der Elementkonzentrationen bei Abnahme des Aschegehaltes aufgetragen. Die Werte der Mehltypen 1050 wurden zu 100 % gesetzt. Die Auswertung ergibt, daß die Einzelkomponenten nicht zwangsläufig proportional mit dem Gesamtmineralstoffgehalt abfallen. Insbesondere zeigen die Spurenbestandteile Mangan und Silizium einen wesentlich steileren Konzentrationsabfall mit dem Ausmahlungsgrad. Bei der Mehltypen 550 liegen die Werte bereits deutlich unter 1 mg/kg. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Tiefenprofilanalysen am Weizenkorn, die für beide Elemente sichtbar erhöhte Konzentrationswerte im unmittelbaren Schalenbereich ergaben. Eine starke Abhängigkeit vom Verarbeitungsprozeß erscheint damit plausibel.

4. Zusammenfassung

Die Laserplasmaanalyse eröffnet neue Einsatzmöglichkeiten in der Lebensmittelanalytik zur schnellen, berührungslosen Charakterisierung der Mineralstoffzusammensetzung. In Verbindung mit einem Echelle-Spektrographen ist eine simultane Multielementanalyse aller wesentlichen mineralischen Bestandteile in weniger als 3 Sekunden möglich. Die quasi punktuelle Verdampfung kleinster Materialmengen gestattet gleichzeitig das Studium von lokalen Inhomogenitäten in biologischen Proben, wie die Verteilung der Mineralstoffe im Inneren eines Getreidekorns. Erste Untersuchungsergebnisse an Weizenmehlen belegen die Möglichkeit einer online Bestimmung des qualitativen und quantitativen Gehaltes an Mineralstoffen.

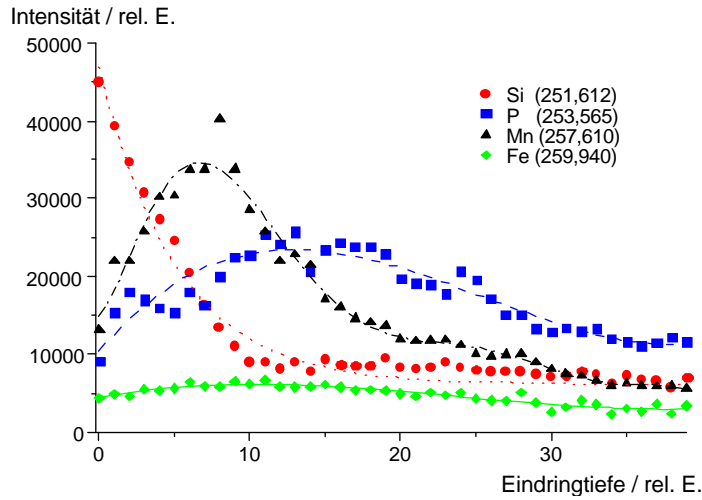


Abbildung 6: Änderung der Mineralstoffverteilung im unmittelbaren Schalenbereich

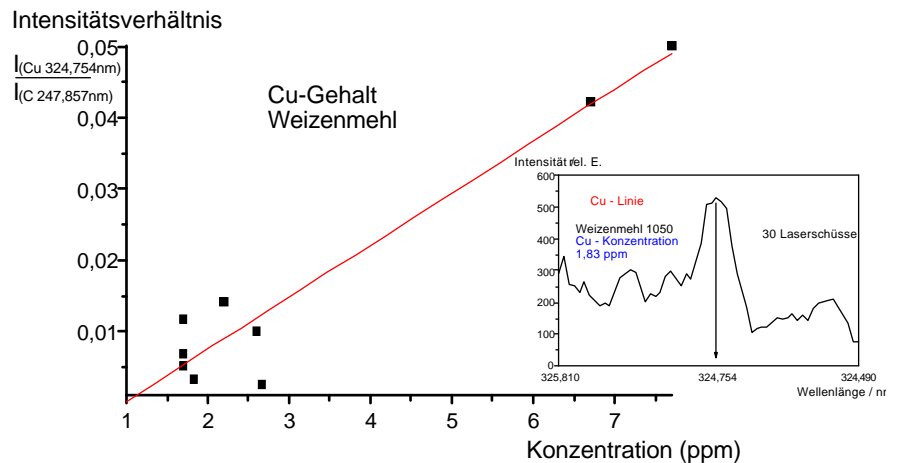
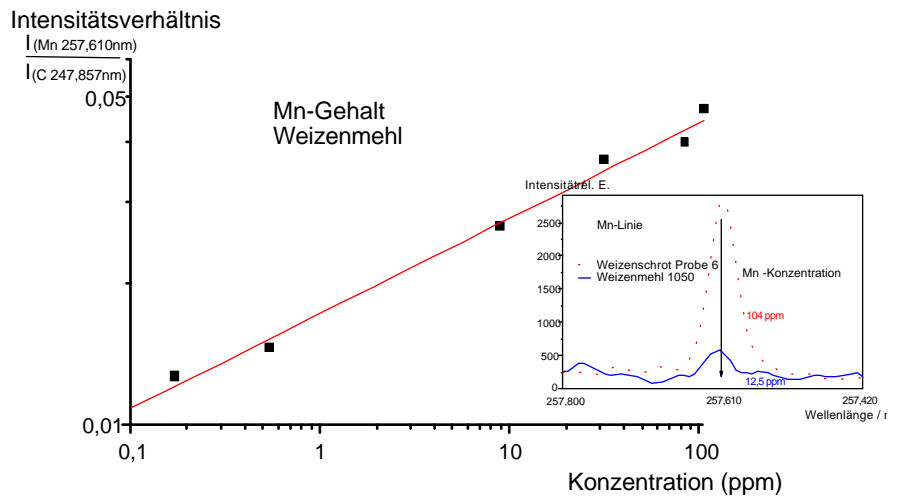


Abbildung 7: Eichkurven zur quantitativen Mineralstoffanalyse

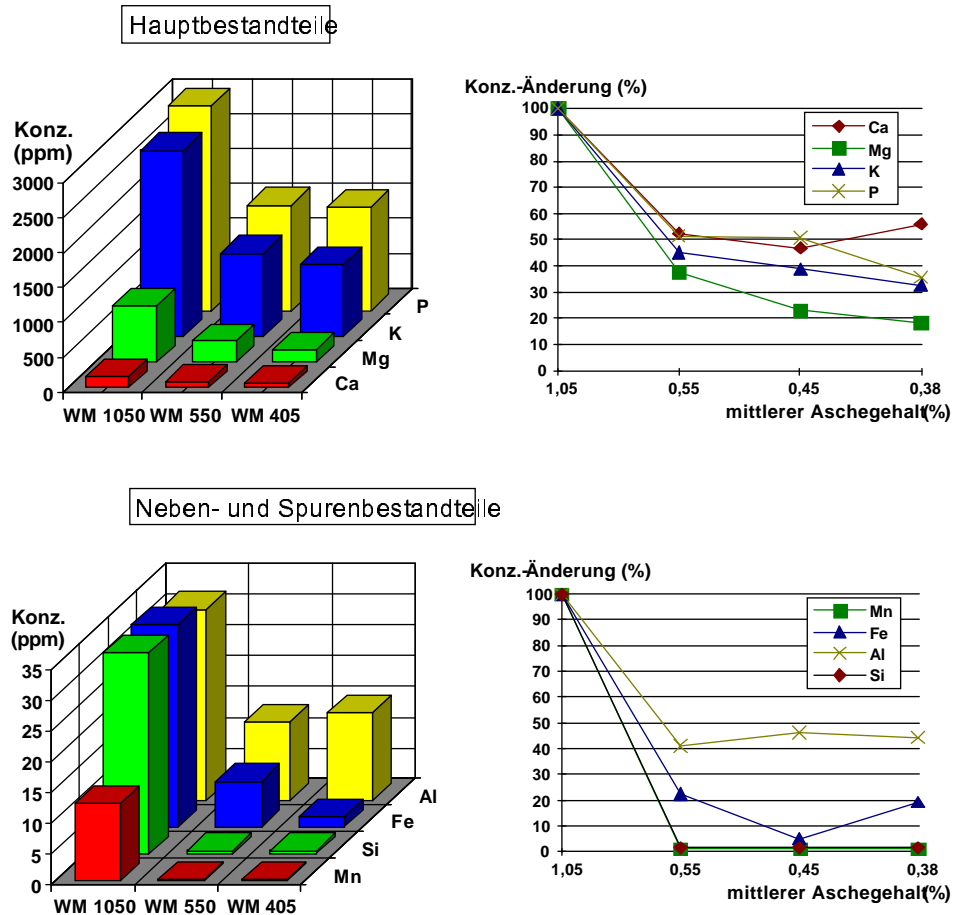
Veränderungen des Anteils essentieller Spurenelemente in Handelsmehlen als Folge des Verarbeitungsprozesses sind nachweisbar. Im Vergleich zur klassischen Aschegehaltsbestimmung, die bei langen Analysezeiten nur eine Aussage über den Gesamtmineralstoffgehalt (Summenangabe) erlaubt, eröffnet die Laserplasmaanalyse neue Wege zur Kontrolle und Qualitätsbeurteilung von Lebensmitteln. Eine Überwachung im Herstellungsprozeß

auf An- bzw. Abwesenheit einzelner Elemente mit Nachweisgrenzen bis zu einigen ppm erscheint möglich.

(Teile der vorgestellten Untersuchungen wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft Gesch.-Z.: II D6 - 40 00 46 / 6, Reg.-Nr.: 252/95 gefördert.)

Mineralstoffbestimmung

Abbildung 8: Veränderung der Mineralstoffzusammensetzung mit dem Ausmahlungsgrad



Literatur

1. Knutti, R., Andrey, D., Beuggert, H., Erard, M., Guggisberg, H., Wirz, E. und B. Zimmerli: Monitoring-Programm „Schwermetalle in Lebensmitteln“. III - Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., **80** (1989), S. 363-386
2. Chang, S.K.C., Rayas-Duarte, P., Holmad, E. und C. McDonald: Food. - Anal. Chem., **65** (1993), S. 334R-363R
3. Brech, F. und Cross, L.: Optical Microemission Stimulated By A Ruby Maser. - Applied Spectroscopy, **16** (1962), S. 59
4. Moenke, H. und Moenke, L.: Einführung in die Laser-Mikro-Emissionsspektal-analyse. - Akadem. Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig (1968)
5. Laqua, K.: Analytical Spectroscopy Using Laser Atomizers. - Chemical Analysis (J.D. Winefordner, ed.), John Wiley & Sons, New York, **50** (1979), S. 47 ff.
6. Piepmeier, E.H.: Analytical Applications of Lasers. - Chemical Analysis (J.D. Winefordner, ed.), John Wiley & Sons, New York, **87** (1986), S. 627 ff.
7. Moenke-Blankenburg, L.: Laser Microanalysis. - Chemical Analysis (J.D. Winefordner, ed.), John Wiley & Sons, New York, **105** (1989), S. 36 ff.
8. Florek, S., Becker-Ross, H., Mohr, J. und H.-J. Dobschal: Optisches System für Echelle-Spektrometer. - Patentschrift DD-AP 226 962, Aktz. G 01 J / 264 789.0 (1987)

Anschrift der Verfasser:

Dr. K. Löbe und Dr. H. Lucht, Laser Labor Adlershof e. V., Rudower Chaussee 6, D-12484 Berlin;

Prof. Dr. B. Handreck und Dr. J. Dörfer, TU Berlin - FB Lebensmittelwissenschaft u. Biotechnologie, Invalidenstr. 42, D-10115 Berlin