

Steckbrief „Unsere speziellen Elemente“ der Arbeitsgruppe „Elemente und Elementspezies“

Zum internationalen Jahr des Periodensystems der Elemente 2019 hat sich die Arbeitsgruppe „Elemente und Elementspezies“ in persönlicher Weise mit ihren „speziellen Elementen“ auseinandergesetzt. Im Rahmen einer Sitzung wurden sehr individuelle Kurzvorträge präsentiert, die wir ab der Ausgabe 4-2020 in Form eines Steckbriefes präsentieren. Wir haben dabei ganz bewusst die Brille als Elementanalytiker nicht abgenommen, um die Lesenden an unserer Sicht auf das jeweilige Element teilhaben zu lassen. Wir geben keine Garantie auf Vollständigkeit oder Neutralität, verzichten auf Informationen, die aus allgemein bekannter Literatur zugänglich ist und auch auf damit verbundene Literaturhinweise. Viel Spaß bei der Lektüre unserer Steckbriefe!

Aluminium $_{27}\text{Al}$

Aluminium ist in unseren Lebensmitteln in einer großen Spannbreite enthalten: Von „nicht bestimmbar“ im $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich in tierischen Produkten wie Milch oder Fleisch bis in den unteren g/kg -Bereich bei trockenen Pflanzenprodukten wie Gewürzen oder Matcha. Es sind sogar Aluminium und Aluminiumverbindungen als Lebensmittelzusatzstoffe (E173, E520, E521, E522, E523, E541, E554) für einige wenige Zwecke zugelassen. In dieser Funktion ist Aluminium zum ersten Mal im europäischen Schnellwarnsystem (RASSF) im Jahr 2009 aufgetaucht. Sehr hohe Aluminiumgehalte in asiatischen Nudelprodukten (aus Reis- und Bohnenstärke) nährten den Verdacht, dass diese Zusatzstoffe unerlaubt eingesetzt worden sein könnten.

Es ist sicher, dass Aluminium keine ernährungsphysiologisch positive Wirkung hat und nicht essenziell für Tiere und Pflanzen ist. Die Meinungen zu seinen vermeintlichen schädlichen Wirkungen gehen allerdings weit auseinander. Da sind die einen, die das Aluminiumzeitalter ausrufen und einhergehend mit einer Versauerung der Böden eine steigende Exposition der Menschen mit Aluminium über Lebensmittel und Wasser postulieren. Dadurch sollen dann Alzheimer und Brustkrebs begünstigt sein. Die anderen sehen hierfür bei weitem keinen epidemiologischen Beweis. Sicher ist wohl bisher nur, dass die hohen Konzentrationen von leicht löslichen Aluminiumsalzen in Antitranspirantien geeignet sind, bei exzessiven Gebrauch akute Vergiftungsercheinungen auszulösen. (Seitdem darf die Auslobung „Aluminiumfrei“ in kosmetischen Mittel auch überprüft werden!)

So ist es an uns analytisch Arbeitenden, die Diskussion mit sicheren Gehaltsangaben zu diesem weniger erwünschten Element in unserer Ernährung zu untermauern. Leider ist Aluminium ein eher schwer zugängliches Element. Damit ist weniger die Bestimmungstechnik gemeint: Im Spurenbereich liefert die ICP-MS (Induktiv-gekoppelte-Plasma-Massenspektrometrie) hinreichend sichere Resultate, zumindest wenn die Beseitigung der allgegenwärtigen Interferenzen auf der Masse $m/z=27$ optimiert worden ist. Im höheren Gehaltsbereich (ab ca. $10 \text{ mg}/\text{kg}$ im Lebensmittel) ist u. a. mit der ICP-OES (Induktiv-gekoppelte-Plasma-Optische Emissionsspektrometrie) noch ein weiteres sehr gut geeignetes Bestimmungsinstrument vorhanden.

Was hingegen immer wieder unterschätzt wird, sind die Schritte, bevor man eine messfertige Lösung erhält. Zum einen ist da die allgegenwärtige Kontamination: Aluminiumverbindungen verbergen sich nicht nur in den Bausubstanzen der Laborgebäude und damit im Laborstaub, sondern werden auch gerne in der Labormaterialproduktion, z. B. zum Verhindern vom Verkleben von Plastikteilen, eingesetzt. Dadurch werden immer wieder auch über Schläuche, Handschuhe, Pipettenspitzen, etc. Aluminiumverbindungen in die Laborumgebung eingebracht, die sowohl zu Punktkontaminationen als auch zu systematischen Kontaminationen führen. Während man dies noch mit einem guten Kontaminationsmanagement kontrollieren kann, liegt die noch weitaus größere Schwierigkeit bei der Überführung der Aluminiumgehalte der Lebensmittel in lösliche Aluminiumverbindungen in den Aufschlusslösungen. Denn entgegen der weitläufigen Meinung geht mit der Zerstörung und Auflösung der organischen Matrix des Lebensmittels nicht unbedingt die vollkommene Auflösung aller anorganischen Bestandteile einher. Es werden gerade bei pflanzlichen Lebensmitteln häufiger mineralische Rückstände in den Aufschlüssen gesehen, die meist als Silikate angesprochen werden, die aber auch Aluminium neben anderen Zielelementen wie Blei enthalten können.

Ein sicheres Auflösen der Aluminiumgehalte wird nur durch den Einsatz von Flusssäure in Form eines Totalaufschlusses gewährleistet. Diese Säure wird jedoch wegen der extrem schwierigen Handhabung bei sehr hoher Toxizität verständlicherweise gemieden.

Um zuverlässige analytische Daten auf deutscher und europäischer Ebene zu generieren, wurde im Zuge der verstärkten Analyse der bereits genannten

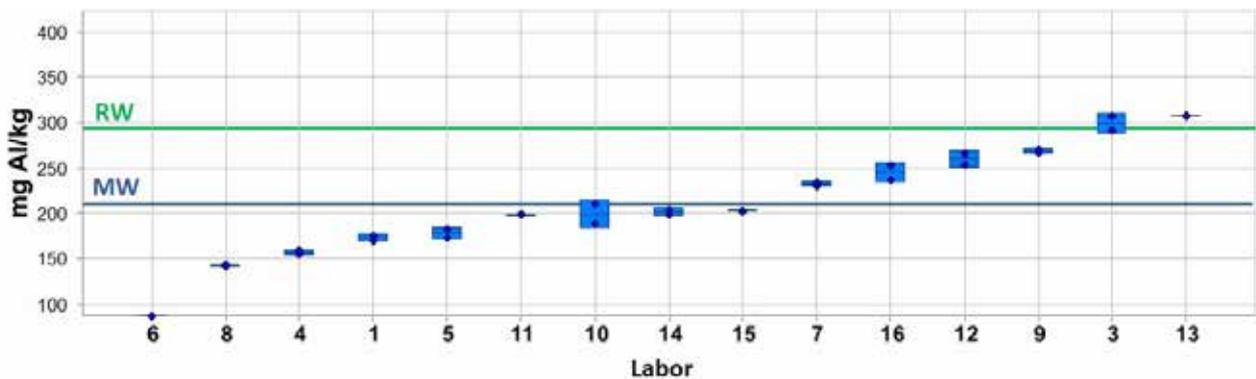


Abb. 1: Teilnehmerergebnisse des ersten Ringversuchs (2009) Aluminium in Lebensmitteln für das Referenzmaterial Spinat NIST SRM 1570a: Der Mittelwert (MW) der teilnehmenden Labore von 210 mg/kg unterscheidet sich signifikant von dem zertifizierten Referenzwert (RW) von 295 mg/kg (± 11 mg/kg (95 % Konfidenzintervall)). Die Labore 3 und 13 mit vermeintlichen Überbefunden treffen den RW.

Reisnudeln zuerst von unserer Arbeitsgruppe die Standardisierung einer Methode zur Bestimmung des Aluminiums in Lebensmittel angestrebt. Mit großem Optimismus wurden die allgemeinen Aufschlussbedingungen der DIN EN 13805 als Ausgangspunkt genommen und der Fokus auf die Detektion mittels ICP-MS bzw. ICP-OES gelegt. Die statistischen Daten zur Wiederholbarkeit sahen vielversprechend aus, aber die Reproduzierbarkeit und die Richtigkeit gemessen an Referenzmaterialien waren verheerend. Die wegen vermeintlichen Überbefunden als unbefriedigend zu wertenden Labore trafen den Referenzwert, während die Grundgesamtheit gravierende Unterbefunde aufwies (siehe Abb. 1).

Unter Einbeziehung europäischer Partner wurde der Aufschluss, der für Aluminium besser als Extraktion aufgefasst werden sollte, optimiert, erfolgreich in einem Ringversuch getestet und schlussendlich in zwei Standards publiziert. (DIN EN 17264 bzw. 17265) Die ungefähr 13 Jahre Zeit von den ersten Vorversuchen bis zum fertigen Standard spiegeln die Komplexität der Bemühungen gut wider. Neben dem Festschreiben erhöhter Aufschlusstemperaturen (≥ 200 °C) und langer Haltezeiten für die Höchsttemperatur des

Aufschlusses müssen trockene Materialien vor der Säurezugabe vorgequollen werden. Die Säure muss im Aufschluss durch zuvor zugegebenes Wasser auf die halbe Konzentration verdünnt sein und das gerne genutzte Wasserstoffperoxid darf auch nicht in die Aufschlusslösung.

Leider sind diese Bedingungen so stark abweichend von den Standardbedingungen in der Multielementanalytik, dass viele Labore die Übernahme der Bedingungen scheuen. Damit bleiben aber Unterbefunde in der Aluminiumanalytik weiterhin eher die Regel denn die Ausnahme.

Kontakt

Kerstin Schöberl

Obfrau der AG Elemente und Elementspezies

Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Karlsruhe

Abteilungsleitung 1, Elementanalytik

Weißbürger Str. 3

76187 Karlsruhe

Tel.: 0721/ 926-3617

kerstin.schoeberl@cvuaka.bwl.de

doi: 10.1002/lemi.202100303