

CHROM. 16,410

Note

Radio-Dünnschicht-Verfahren zur Ermittlung von freien Bindungszentren für Eisen und Nickel in Kaffee und Tee

G. WEBER* und G. SCHWEDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)
(Eingegangen am 31. Oktober 1983)

In Kaffee und Tee können durch die Kopplung von chromatographischen Trennungen mit verschiedenen Detektionsmethoden für Metalle und für organische Stoffgruppen Aussagen über die Bindungsformen der Metalle in diesen Getränken gewonnen werden^{1,2}. Dabei zeigt sich, dass bestimmte Verbindungstypen, wie z.B. phenolische Pflanzeninhaltsstoffe, eine wichtige Rolle bei der Komplexbildung von Metallen spielen. Neben diesen Aussagen über die tatsächliche Bindung von Metallen ist aber auch die Frage nach weiteren Bindungsmöglichkeiten interessant, da diese freien Bindungskapazitäten das Verhalten von Metallionen beeinflussen, die zusätzlich in die Getränke gelangen.

Solche Fragen nach den Bindungsformen von zugesetzten Metallionen können durch den Einsatz von Radiotracer untersucht werden, da dadurch eine einfache Detektion der zugesetzten Metalle über mehrere Verfahrensschritte hinweg ohne störende Eingriffe in das untersuchte System möglich ist. Am Beispiel der Radionuklide ⁵⁹Fe und ⁶³Ni soll daher das Verhalten von zugesetzten Metallionen in Kaffee und Tee untersucht werden. Dabei werden Probenvorbereitungsschritte und Trennsysteme verwendet, die einen direkten Vergleich mit den Bindungsformen der natürlichen Metallgehalte in den Getränken erlauben.

EXPERIMENTELLES

Geräte

Rotationsverdampfer, Dünnschicht-Laufkammer 20 × 20 cm, Radiodünnschicht-Chromatograph FHT 780 C.

Chemikalien

DC-Platten Kieselgel 60 (Merck), DC-Platten RP-18 (Whatman), Essigsäureethylester, Methanol, Methylethylketon, Ameisensäure, ⁵⁹Fe (FeCl₃ in 0.1 M HCl; 100 µCi/ml; 8.4 µg Fe/ml) und ⁶³Ni (NiCl₂ in 0.1 M HCl; 1 mCi/ml; 86 µg Ni/ml) (Amersham Buchler), inaktive Eisenlösungen (Merck): Lösung A: 10 µg Fe/ml (FeCl₃ in 15% HCl); Lösung B: 100 µg Fe/ml (FeCl₃ in 15% HCl).

Arbeitsvorschrift

100 ml Kaffee oder Tee werden direkt bzw. nach Zusatz von ⁶³Ni oder ⁵⁹Fe

mit 100 ml Essigsäureethylester eine Stunde lang in einem Extraktor extrahiert. Der Essigsäureethylester wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in einigen ml Methanol gelöst. Von dieser Lösung werden 10–20 μ l strichförmig (ca. 3 cm) auf die Dünnschicht aufgetragen und chromatographiert (Laufstrecke etwa 15 cm). Nach Trocknen der Platten erfolgt die Detektion der Radionuklide durch Messung der β -Aktivität mit Hilfe des Radiodünnschicht-Chromatographen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Für die Untersuchungen wurde ein Instant-Kaffee (Nescafé) und ein Instant-Tee (Messmer Tee) verwendet. Die zugesetzte Aktivität ^{59}Fe bzw. ^{63}Ni wurde so gewählt, dass eine Detektion auf DC noch gut möglich war (^{59}Fe : 5–10 μCi , ^{63}Ni : 40 μCi). Im Falle des Eisens wurde noch zusätzlich inaktives Eisen zugesetzt (1.6 ml Lösung A zu 100 ml Tee bzw. 3 ml Lösung B zu 100 ml Kaffee), so dass der gesamte Zusatz an Eisen oder Nickel den schon im Getränk vorhandenen Konzentrationen entsprach (100% Zusatz). Durch diese Zusätze wurden die natürlichen pH-Werte von Tee und Kaffee (5.1–5.2) nicht messbar verändert, was sich aus der natürlichen Pufferkapazität der Getränke erklärt. In Tabelle I sind die Extraktionsgrade von Eisen und Nickel aus den Getränken angegeben. Durch den Zusatz sinkt der Extraktionsgrad nur geringfügig ab, d.h. es sind noch genügend freie Bindungsstellen für die Metalle vorhanden.

TABELLE I

EXTRAKTIONSGRAD VON EISEN UND NICKEL AUS TEE UND KAFFEE BEI EXTRAKTION MIT ESSIGSÄUREETHYLESTER

Mit Zusatz: Verdopplung des normalen Gehaltes durch Zugabe von Fe- bzw. Ni-Salzen.

	Extraktionsgrad (%)			
	Kaffee		Tee	
	Ohne Zusatz	Mit Zusatz	Ohne Zusatz	Mit Zusatz
Fe	3	3	31.5	28
Ni	40	36	40	39

Zur Chromatographie der Extrakte wurden folgende drei Systeme verwendet:

(1) Kieselgel 60 mit Essigsäureethylester; dieses System wurde schon zur Bindungsformanalytik des Nickel in Kaffee und Tee verwendet¹ und trennt hauptsächlich schwächer polare Substanzen auf, während stark polare Substanzen am Start bleiben.

(2) RP-18 mit Methanol-Wasser (70:30); dieses System entspricht dem Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-System, das zur Kopplung mit verschiedenen Detektionsmethoden bei der Elementbindungsformanalytik entwickelt wurde².

(3) Kieselgel 60 mit Essigsäureethylester-Methylethylketon-Ameisensäure-Wasser (50:30:10:10); Dieses System ist zur Auftrennung der polaren phenolischen Inhaltsstoffe in Tee geeignet, die einen Grossteil der Metalle enthalten. Diese Stoffe

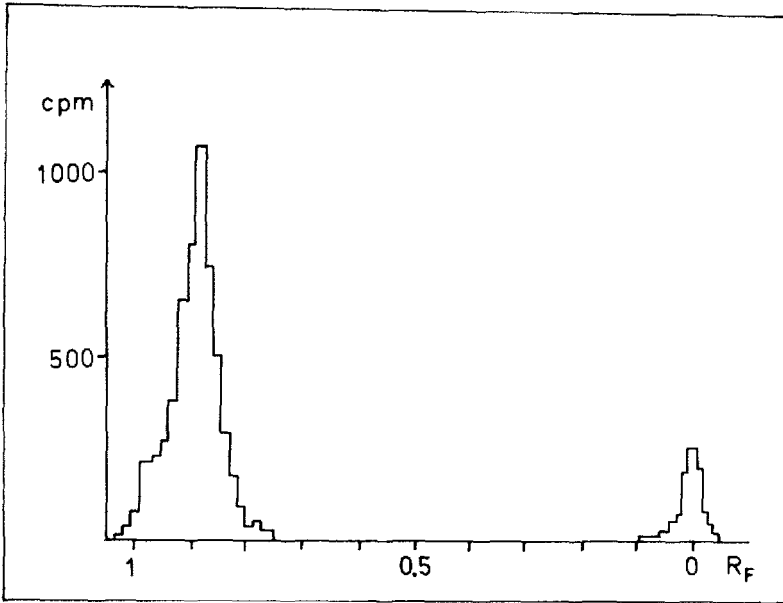


Fig. 1. Detektion von ^{59}Fe auf RP-Schicht nach Chromatographie eines Tee-Extraktes. Laufmittel: Methanol-Wasser (70:30). cpm = counts per min.

bleiben bei System 1 am Start. Sie lassen sich durch Adsorption an einer chemisch-gebundenen Diol-Phase (Baker) anreichern.

In Fig. 1 und 2 sind am Beispiel des Eisens in Tee und Kaffee die mit System 2 erhaltenen Auftrennungen dargestellt. In beiden Fällen bleibt etwa 15% des Eisens am Start. Auch die Salze der Radiotracer bleiben mit und ohne Extraktion in allen drei chromatographischen Systemen im Bereich des Startpunktes. Diese Menge dürfte aus einer Zersetzung von Komplexen stammen. Bei Tee findet sich der Rest des Eisens in einem Maximum bei $R_F = 0.9$. Dieser Bereich entspricht dem, der auch

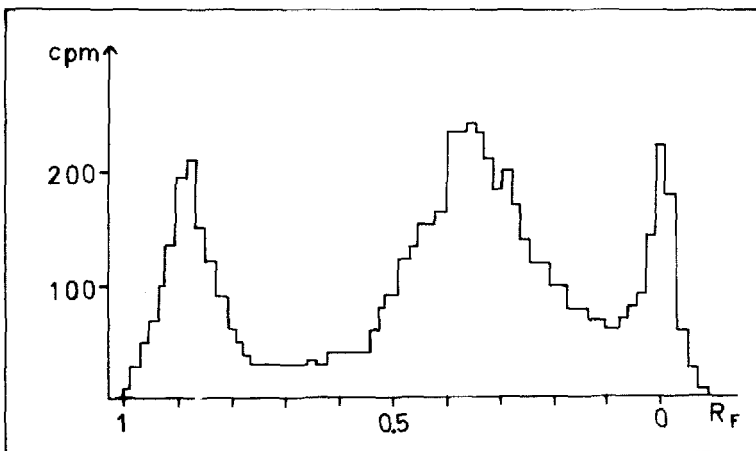


Fig. 2. Detektion von ^{59}Fe auf RP-Schicht nach Chromatographie eines Kaffee-Extraktes. Laufmittel: Methanol-Wasser (70:30). cpm = counts per min.

den natürlich vorhandenen Eisenanteil enthält. Das ist bei Kaffee anders (Fig. 2). Hier sind bei $R_F = 0.9$ nur 23% des Eisens zu finden, während 61% sich im Bereich $R_F = 0.2-0.5$ finden, das bedeutet, dass diese Eisenmenge durch Stoffe gebunden wird, die im Normalfall (ohne Zusatz) kein Eisen enthalten. Dieser Unterschied zwischen Tee und Kaffee kann durch die wesentlich grössere Gesamtkonzentration an Metallen in Kaffee erklärt werden (bezogen auf die Summe aus Cu, Fe, Zn und Ni: 7.6 $\mu\text{mol/kg}$ in Tee gegenüber 354.2 $\mu\text{mol/kg}$ in Kaffee³).

In Tabelle II sind für alle untersuchten chromatographischen Systeme die prozentualen Verteilungen der zugesetzten Metalle auf den R_F -Bereich aufgeführt.

TABELLE II

VERTEILUNG DER ZUGESetzten METALLE AUF DC-SCHICHTEN NACH CHROMATOGRAPHIE

EE = Essigsäureethylester, MW = Methanol Wasser (70:30), FL = Essigsäureethylester-Methylethylketon-Ameisensäure-Wasser (50:30:10:10).

DC-System	Metall	Tee-Extrakt	Kaffee-Extrakt
SiO ₂ EE	Fe	65% am Start 35% R_F 0.3	58% am Start 42% R_F 0.4
	Ni	72% am Start 28% R_F 0.2-0.5 (2 Maxima)	64% am Start 36% R_F 0.3-0.5 (3 Maxima)
RP-18-MW	Fe	15% am Start 85% R_F 0.9	16% am Start 23% R_F 0.9 61% R_F 0.1-0.6 (Max. 0.35)
	Ni	51% am Start 49% R_F 0.7-0.9 (2 Maxima)	55% am Start 45% R_F 0.7-0.9 (2 Maxima)
SiO ₂ -FL	Fe	21% am Start 79% R_F 0.8	
	Ni	38% am Start 62% R_F 0.8-0.9 (2 Maxima)	

Bei System 1 finden sich sowohl bei Nickel, als auch bei Eisen etwa 60-70% am Start wieder. Wie schon erwähnt enthält dieser Bereich die stark polaren Substanzen, die auch den grössten Teil der natürlichen Metallgehalte enthalten. Aus einem Vergleich mit System 3 zeigt sich, dass es sich bei den am Start gebliebenen Metallen tatsächlich um komplexierte Anteile handelt und nur ein geringer Teil aus Zersetzungen von Komplexen, d.h. aus einfachen Metallionen gebildet wird (in System 3 werden genau die Substanzen aufgetrennt, die in System 1 am Start bleiben). Die Metallanteile, die sich mit System 1 auftrennen lassen, zeigen für Nickel eine grössere Differenzierung als für Eisen (2 oder 3 Maxima gegenüber nur einem). Für Nickel werden mit den Ergebnissen der radiochemischen Detektion gleichzeitig frühere Ergebnisse bestätigt¹, die durch photometrische Analysen nach Zusatz gewonnen wurden.

Für System 2 wurden die Ergebnisse für Eisen schon diskutiert (s. Fig. 1 und 2). Wie schon in System 1 zeigt Nickel eine stärkere Auftrennung als Eisen (2 Maxima

im Bereich $R_F = 0.7-0.9$). Die wesentlich höhere Nickelmenge am Start deutet dagegen auf eine geringere Stabilität der Nickelkomplexe hin. Bei dieser Nickelmenge kann es sich allerdings auch um Komplexe mit leicht ionisierbaren Verbindungen handeln, die in dem polaren Laufmittel nicht chromatographiert werden können.

Bei System 3 dürften dagegen die Metallmenge am Start durch eine Zersetzung von Komplexen durch das säurehaltige Laufmittel verursacht sein. Dafür spricht auch, dass sich die entsprechenden Maxima nicht genau am Auftragepunkt, sondern bei leicht höheren R_F -Werten finden (Zersetzung während der Trennung). Ansonsten stimmen die Ergebnisse weitgehend mit den Analysen ohne Zusatz überein, bei denen die mit System 3 auftrennbaren Substanzen als wichtigste Gruppe von Komplexbildnern in Tee charakterisiert wurden².

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die radiochemische Detektionsmethode relativ einfach Aussagen über das Verhalten von zugesetzten Metallionen zu Kaffee und Tee möglich werden. Dabei zeigt sich, dass mit Ausnahme des Eisens in Kaffee die zugesetzten Metallionen von dergleichen Molekülen gebunden werden wie auch die natürlichen Metallgehalte. Die wichtigste Rolle spielen dabei stark polare phenolische Stoffe. Nickel ergibt in allen Systemen eine stärkere Auftrennung als Eisen, aber auch eine grössere Neigung zu Zersetzungen bzw. zur Bildung von ionischen oder ionisierbaren Komplexen.

DANK

Wir danken den Mitarbeitern des Zentralen Isotopenlaboratoriums der Universität Göttingen für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der radiochemischen Messungen.

LITERATUR

- 1 G. Weber und G. Schwedt, *Anal. Chim. Acta*, 134 (1982) 81.
- 2 G. Weber und G. Schwedt, *Z. Anal. Chem.*, 316 (1983) 594.
- 3 G. Weber und G. Schwedt, *Z. Anal. Chem.*, 314 (1983) 114.