

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 73 (1982)
Heft: 1

Artikel: Perchlorethylen in Lebensmitteln = Tetrachloroethylene in food
Autor: Zimmerli, B. / Zimmermann, H. / Müller, F.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983440>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 29.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

B. Zimmerli, H. Zimmermann und F. Müller, Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern

Perchlorethylen in Lebensmitteln

Tetrachloroethylene in Food

Einleitung

Perchlorethylen (Per, C_2Cl_4) ist ein gutes, nicht brennbares Lösungsmittel für Fette und Öle. Die Weltproduktion wurde 1973 auf rund eine Million Tonnen geschätzt (1). Der jährliche Netto-Per-Verbrauch in der Schweiz stieg seit 1960 stark an und beträgt heute (1978–1980) rund 11 000 t (2), d. h. etwa 1,8 kg pro Einwohner und Jahr. Es ergibt sich für die Schweiz schätzungsweise folgendes Verbrauchsmuster (3): 55% in der Metallindustrie zur Entfettung in der Dampfphase, 35% in der chemischen Reinigung und 10% als Fettextraktionsmittel bei der Tierkörperbeseitigung. Je nach dem technologischen Verfahren resultieren in den dabei anfallenden Tierkörpermehlen, Fleischknochenmehlen und Tierkörperfetten Per-Rückstände im Bereich von 0,02 bis zu etlichen g pro kg (4). Durch geeignete technologische Maßnahmen ist es möglich, den Per-Gehalt dieser Produkte drastisch zu senken. Die aus den Tierkörpern gewonnenen Produkte finden als Zusätze zu Futtermitteln (Schweine, Hühner, Rinder, Fische, Milchkühe) Verwendung (maximal 5 Gew.-%, in der Regel 1 Gew.-%). Per-Rückstände sind daher auch in den entsprechenden Lebensmitteln tierischer Herkunft zu finden.

Perchlorethylen kann auch in der Luft sowie in Trinkwasser vorkommen. In der Umgebung von Trockenreinigungsanstalten bzw. in deren Räumen betragen die Konzentrationen in der Luft etwa $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (5) bzw. $20\text{--}300 \text{mg}/\text{m}^3$ (6, 7). Grundwasser in der Nähe Per-verbrauchender Betriebe kann bis zu rund $900 \mu\text{g}/\text{l}$ enthalten (8, 9).

Analytik

Zur Bestimmung von Per-Rückständen sind verschiedene gaschromatographische Methoden beschrieben worden, so für Cerealien (10, 11, 12), Wasser (13), Öle (14), Tierkörpermehle (15, 16) und Luft (17). Folgende Verfahren finden dabei Verwendung: Einfache Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln, Wasserdampfdestillation und Dampfraumanalyse (head-space). Für die Untersuchung

von Wasserproben ist auch eine flüssig-chromatographische Methode mit UV-Detektion verfügbar (18). Die Dampfraumanalyse ergibt, verglichen mit den anderen Verfahren, sicher die kleinste Belastung des gaschromatographischen Systems mit Begleitstoffen und bei großen Serienuntersuchungen den geringsten Arbeitsaufwand. Allerdings ist bekannt (19), daß beim Dampfraumverfahren der Probenart bzw. der Zusammensetzung der flüssigen Phase, infolge Beeinflussung der entsprechenden Aktivitätskoeffizienten, große Bedeutung zukommt.

Da geplant war, eine beschränkte Anzahl verschiedenster Lebensmittel zu untersuchen, wählten wir eine Methode, die eine Wasserdampfdestillation einschloß. Dies vor allem aus folgenden Gründen:

- Die Methodik sollte möglichst unabhängig vom jeweiligen Probenmaterial sein.
- Es sollte die Möglichkeit eines mindestens teilweisen Aufschlusses der Proben mit Säuren oder Basen gegeben sein.

Die von uns verwendete Apparatur ist in der Literatur (10) beschrieben; anstelle von Wasser setzten wir 25%ige Schwefelsäure ein (vgl. Abschnitt Experimentelles). Die resultierenden Extrakte können ohne weitere Reinigung problemlos gaschromatographisch mit dem Elektroneneinfangdetektor (ECD) untersucht werden. Die Linearität des Detektors muß jedoch in jedem Fall regelmäßig überprüft werden; d. h. auch dann, wenn die Betriebsart die der sogenannten Pulsmodulation ist.

Die mit verschiedensten Proben (Butter, Milch, Speiseöl, Futtermittel, Eihomogenisat, Fleisch) ermittelten Wiederfindungsraten betragen für den Konzentrationsbereich 0,01–100 mg/kg stets mehr als 85%. Die durch den sogenannten «Blindwert» bestimmte Erfassungsgrenze lag im Bereich von 2–5 µg/kg. Bei verschiedenen Proben (Rapsschrot, Butter, Trockengraswürfel, Eier, Reinigungs-/Desinfektionsmittel) konnte der mittels GC-ECD ermittelte Per-Gehalt durch GC-MS bestätigt werden.

Daß die durch Zusatzversuche ermittelten Wiederfindungsraten von organischen Fremdstoffen, besonders bei biologischem Material, sehr oft nur beschränkte Aussagekraft haben und keinesfalls korrekte Analysenergebnisse gewährleisten, ist bekannt. Daß organische Fremdstoffe aus relativ trockenen Proben mit apolaren Lösungsmitteln nicht vollständig extrahiert werden können, ist seit längerer Zeit ebenfalls bekannt (20, 21). Aufmerksam gemacht auf die Tatsache (22), daß ein in Deutschland möglicherweise häufig zur raschen Analyse von Tierkörpermehlen verwendetes Verfahren (16), bei dem die Probe direkt mit Petrolether extrahiert wird, das in natürlich kontaminierten Proben vorhandene Per nicht vollumfänglich erfasst, verglichen wir interessehalber die Resultate verschiedener Methoden mit denjenigen der Wasserdampfdestillation.

Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es ist ersichtlich, daß die direkte Extraktion mit einem apolaren Lösungsmittel (Methode A), je nach Probenmaterial 50- bis 300mal tiefere Per-Gehalte ergibt als die Wasserdampfdestillation. Mindestens bei den von uns untersuchten Proben ergeben sich dann mit der Wasserdampfdestillation vergleichbare Gehalte, wenn die Proben gemäß (22) vor der Extraktion mit Petrolether während 15–24 h im Kontakt mit Wasser belassen

Tabelle 1. Vergleich verschiedener Analysenmethoden¹

| Methode | Literatur | Prinzip | Mittlerer Gehalt ² (mg/kg) | |
|---------|-----------|--|---------------------------------------|----------------------------|
| | | | Futter I | Futter II |
| A | (16) | Extraktion mit Petrolether | 0,136 ± 0,004 | 0,23 ± 0,02 (3) |
| B | (15) | Extraktion mit H ₂ O/Isopropanol | 25,7 ± 2,7 (3) | 7,03 ± 0,62 (6) |
| C | (22) | Extraktion mit Hexan nach 15–24 h Kontakt mit H ₂ O | 47,8 ± 4,3 (3) | 9,10 ± 1,3 (7) |
| D | | Wasserdampfdestillation (25% H ₂ SO ₄) | 49,2 ± 5,5 (3) | 10,9 ± 2,6 (6) |
| E | | Wasserdampfdestillation (10% NaOH) | — | 9,7 ± 0,7 ³ (4) |

¹ jeweils 1 g Einwaage, natürlich kontaminierte Proben

² $\pm s/\sqrt{n}$, Anzahl Analysen n in Klammern

³ 2,5 g Einwaage

— nicht untersucht

werden; ein kurzer Kontakt mit Wasser ist nicht ausreichend (vgl. Methode B). Die beiden zur Untersuchung von Tierkörpermehlen empfohlenen Methoden A und B ergeben eindeutig zu tiefe Werte.

In separaten Versuchen konnte andererseits gezeigt werden, daß bei natürlich kontaminierten Eihomogenisaten die direkte Extraktion der Probe mit einem apolaren Lösungsmittel (vgl. Abschnitt Experimentelles) mit der Wasserdampfdestillation übereinstimmende Resultate ergibt.

Der zur Untersuchung eingesetzten Probenmenge ist ebenfalls Beachtung zu schenken. In Tabelle 2 sind die Resultate von Per-Bestimmungen mit unterschiedlichen Einwaagen zusammengestellt. Das natürlich kontaminierte Futtermittel war zuvor auf eine mittlere Korngröße von etwa 500 μm zerkleinert worden. Die Standardabweichungen beim Futtermittel sind signifikant (F -Test, $P = 99\%$) größer als beim Sonnenblumenöl. Dieser Unterschied dürfte durch die Inhomogenität der Futtermittelproben bedingt sein. In allen weiteren Untersuchungen arbeiteten wir stets mit Probeneinwaagen von mindestens 10–50 g. Die Resultate mit dem Sonnenblumenöl zeigen, daß der Variationskoeffizient des ganzen Verfahrens bei homogenen Proben und bei Per-Gehalten von etwa 10 mg/kg rund 3% beträgt.

Tabelle 2. Einfluß der zur Analyse eingesetzten Probemenge
(Wasserdampfdestillation)

| Probenart | Menge (g) | <i>n</i> | \bar{x} (mg/kg) | <i>s</i> (mg/kg) | VK (%) |
|--|--------------|----------|----------------------|---------------------|-----------|
| Futtermittel (natürlich kontaminiert) | 1 | 6 | 10,86 | 6,26 | 57,6 |
| | 5 | 5 | 11,24 | 1,26 | 11,2 |
| | 30 | 5 | 13,65 | 1,49 | 10,9 |
| Sonnenblumenöl (verstärkt mit 10 mg/kg) | 5 | 6 | 9,35 | 0,32 | 3,4 |
| | 30 | 7 | 9,54 | 0,20 | 2,1 |

n = Anzahl Untersuchungen
 \bar{x} = Mittelwert

s = Standardabweichung
VK = Variationskoeffizient

Abschätzung der Belastung der Bevölkerung und Toxikologie

Im ersten Halbjahr 1981 wurden rund 250 Proben verschiedenster Lebensmittel, die auf dem Platze Bern eingekauft wurden, auf Per-Rückstände untersucht. Die Mittelwerte der gefundenen Gehalte in Lebensmitteln tierischer Herkunft sind in Tabelle 3 aufgeführt; der höchste Einzelwert betrug 36 mg/kg (Wurst). Den Einfluß der Fütterungsperiode (Winter/Sommer) auf die Per-Gehalte in der Milch (gesamtschweizerisch erhobene Proben [Bassin/Tank]) dokumentieren folgende Resultate (Mittelwerte, in Klammern Anzahl Proben): im März 20 µg/kg (11), im April 15 µg/kg (9), im Mai 8 µg/kg (18) und im August 2,5 µg/kg (18); für negative Proben wurde zur Mittelwertberechnung die halbe Erfassungsgrenze (0,5 µg/kg) eingesetzt.

Wird angenommen, daß die auf dem Platze Bern eingekauften Lebensmittel bezüglich ihres Per-Gehaltes repräsentativ für die ganze Schweiz sind, so läßt sich die derzeitige Belastung der Bevölkerung mit Per via Lebensmittel abschätzen (vgl. Tabelle 3). Als tägliche Verzehrmenge pro Person wurden die Maximalwerte gemäß BIGA-Statistik der Haushaltrechnungen Unselbständigerwerbender eingesetzt. Für die mittlere tägliche Per-Aufnahme pro Person ergibt sich rund 160 µg. Der durch Fleisch, insbesondere Wurstwaren, bedingte Anteil beträgt dabei rund 84%. Auch bei extremen Ernährungsgewohnheiten dürfte die mittlere tägliche Per-Aufnahme via Lebensmittel im 1. Halbjahr 1981 etwa 500 µg (ca. 8 µg/kg Körpergewicht) nicht überschritten haben.

In einer 1977 veröffentlichten Abschätzung kam man zum Schluß, daß eine tägliche Aufnahme (oral oder inhalatorisch) von bis zu 50 mg pro Mensch keine merkbare Gesundheitsgefährdung beinhaltet (23). Eine Karzinogenität von Per wurde dabei nicht berücksichtigt, da die damals bekannten experimentellen Untersuchungen nur wenige Indizien für eine mögliche, allerdings sehr geringe karzinogene und mutagene Wirkung von Per ergaben (26).

Tabelle 3. Abschätzung der Per-Belastung der Bevölkerung via Lebensmittel

| | Verzehrmenge ¹ (g/Tag) | Mittlerer Gehalt ² (mg/kg) | Mittlere tägliche Aufnahme (µg) (%) | |
|--|--------------------------------------|--|---|-------|
| <i>Milch und Milchprodukte</i> | | | | |
| Frischmilch/Pastmilch | 283,0 | 0,010 (43) | 2,8 | 1,8 |
| Tafel- und Kochbutter | 13,1 | 0,50 (16) | 6,6 | 4,1 |
| Käse | 44,1 | 0,12 (23) | 5,3 | 3,3 |
| | | | } 9,2 | |
| <i>Eier</i> | 21,5 | 0,38 (20) | 8,2 | 5,1 |
| <i>Fleisch und Fleischprodukte</i> | | | | |
| Schweinefleisch (ohne Speck) | 29,5 | 0,40 (10) | 11,8 | 7,4 |
| Schweinespeck | 5,9 ³ | 1,32 (6) | 7,8 | 4,9 |
| | } 35,4 | | } 12,3 | |
| Rindfleisch | 22,0 | 0,003 (5) | 0,0 | |
| Kalbfleisch | 8,4 | 0,003 (6) | 0,0 | |
| Innereien (Leber von Schwein, Kalb, Rind) | 4,5 | 0,003 (8) | 0,0 | |
| Geflügel | 12,4 | 0,050 (6) | 0,6 | 0,3 |
| Wurstwaren (ohne Salami) | 30,1 | 3,27 (24) | 98,4 | 61,5 |
| Salami | 4,7 ⁴ | 3,49 (5) | 16,4 | 10,3 |
| | } 34,8 | | } 71,8 | |
| <i>Übrige Lebensmittel (ohne Getränke)</i> | | | | |
| | | (80) | 2,0 ⁵ | 1,3 |
| | | Total | 159,9 | 100,0 |

¹ Maximalwerte gemäß BIGA-Statistik der Haushaltrechnungen Unselbständigerwerbender.

² Für negative Proben wurde zur Berechnung die halbe Nachweisgrenze eingesetzt. In Klammern Anzahl untersuchter Proben.

³ Schätzwert (Schweizerische Fachschule für das Metzgereigewerbe, Spiez, persönliche Mitteilung von Herrn Kohler, 1981) auf BIGA-Verzehrmenge umgerechnet.

⁴ Schätzwert (GSF, Bern, persönliche Mitteilung von Herrn Siegenthaler, 1981) auf BIGA-Verzehrmenge umgerechnet.

⁵ Schätzung basierend auf Analysenresultaten verschiedenster Lebensmittelproben (Fische, Frischgemüse, Frischobst, Gemüse- und Fruchtkonserven, Schokolade, Bonbons, Teigwaren, Ravioli, Margarine, Zucker, Salz, Würzen usw.).

Per wurde in Untersuchungen mit Mäusen und Ratten bezüglich der Karzinogenität bei oraler Verabreichung geprüft. Bei Mäusen traten bei beiden Geschlechtern in etwa der Hälfte der Versuchstiere hepatozelluläre Karzinome

auf (6). Die mittleren täglichen Dosen betragen bei den Weibchen 386 und 772 mg/kg Körpergewicht. Aufgrund der vorliegenden Daten kam eine Arbeitsgruppe der IARC* zum Schluß, daß begrenzte Hinweise («limited evidence») dafür vorliegen, daß Per bei Mäusen ein Karzinogen ist (6). Die Ergebnisse einer analogen Studie bei Ratten in einem ähnlichen Dosisbereich ergaben keine erhöhte Tumorrates. Allerdings ist die Aussagekraft der Studie beschränkt, da ein hoher Prozentsatz der Versuchstiere infolge Nierenschädigungen vorzeitig starb.

Wenn auch die experimentellen Daten zur Toxikologie von Per nicht allzu ungünstig sind, muß doch im Auge behalten werden, daß in der Vergangenheit bei vielen halogenierten Kohlenwasserstoffen unangenehme Wirkungen bekannt geworden sind. Es muß deshalb jede Möglichkeit genutzt werden, die Belastung des Menschen mit diesen Stoffen so gering wie möglich zu halten (26).

Seit die hier vorliegenden Analysenergebnisse ermittelt wurden, konnte der Perchlorethylengehalt gewisser Tierkörper- und Tierknochenmehle infolge Betriebsumstellungen gesenkt werden. Es ist technisch möglich, Tierkörpermehle mit Per-Gehalten von größenordnungsmäßig 20 mg/kg zu produzieren. Enthält z. B. ein Schweinefutter 5 Gew.-% eines solchen Mehls, so dürften sich im Schweinefett Per-Gehalte von etwa 0,2 mg/kg ergeben (angenommenes Übergangsverhältnis Futter/Fett = 5, vergl. Tabelle 4). Ein Vergleich mit den in Tabelle 3 ent-

Tabelle 4. Zusammenstellung der Übergangsverhältnisse¹

| Per-Konzentration ² im Futter (mg/kg) | Übergangsverhältnis | | |
|---|---------------------|---------------|--------------|
| | Eier | Abdominalfett | Brustfleisch |
| 13,2 ± 0,7 | 63 ± 4 | 5,0 ± 0,6 | 660 ± 170 |
| 30,6 ± 1,5 ³ | 72 ± 4 | — | — |
| 91,1 ± 3,0 | 56 ± 3 | 5,5 ± 0,5 | 911 ± 96 |
| 459 ± 31 | 80 ± 7 | 8,0 ± 2,2 | 1700 ± 517 |

¹ Verhältnis der Per-Konzentrationen im Futter zu derjenigen in Eier bzw. Fleisch; aus $\pm s/\sqrt{n}$ ermittelte Unsicherheit

² während 23 Tagen bis zum Wechsel auf Per-freies Futter; während der 26 vorangegangenen Tage wies das Futter leicht andere Per-Gehalte auf; $\pm s/\sqrt{n}$

³ während 26 Tagen seit Beginn der Verabreichung von Per-haltigem Futter

— nicht untersucht

haltenen Daten zeigt, daß bei der Verwendung entsprechender Tierkörpermehle die Belastung der Bevölkerung mit Per via Lebensmittel schätzungsweise um mindestens einen Faktor 50 reduziert werden kann. Entsprechende Bestrebungen sind im Gange.

* International Agency for Research on Cancer

Fütterungsversuche mit Legehennen (vorläufige Ergebnisse)*

Drei Gruppen Legehennen (je 18 Tiere) wurde Per-haltiges Futter verabreicht, das mittels natürlich kontaminiertem Tierkörpermehl auf drei verschiedene Per-Gehalte eingestellt worden war (Theorie: 30, 100 und 500 mg/kg). Innerhalb 8–10 Tagen seit Verabreichung des Per-haltigen Futters stellte sich ein vom Gehalt im Futter abhängiger Plateauwert der Per-Konzentration in den Eiern (99,5% im Dotter) ein. Es läßt sich abschätzen, daß im Plateauwert, d. h. in einem stationären Zustand, etwa 0,7% der täglich mit dem Futter aufgenommenen Per-Menge via Eier ausgeschieden wird.

Nach einer Fütterungsdauer von 49 Tagen wurde auf Per-freies Futter gewechselt. Aus den Meßwerten lassen sich für die Ausscheidung von Per via *Eier* anfängliche mittlere Halbwertszeiten von 31–39 h berechnen (Kinetik 1. Ordnung). Aus den Daten der höchsten Dosisgruppe (460 mg/kg Futter) geht hervor, daß noch ein langsamer verlaufender Ausscheidungsprozeß vorliegt, für den sich eine Halbwertszeit von rund 300 h abschätzen läßt. Bei der höchsten Dosisgruppe war auch 50 Tage nach der Umstellung auf Per-freies Futter der Per-Gehalt der Eier noch rund 2- bis 4mal größer als derjenige der Kontrollgruppe. Ein ähnliches Verhalten zeigen die entsprechenden Per-Konzentrationen im Körperfett.

Die Per-Ausscheidung aus dem *Körperfett* läßt sich über den ganzen beobachteten Zeitraum wiederum nicht mit einer einfachen Kinetik 1. Ordnung beschreiben. Nach einem relativ raschen Abfall — die Halbwertszeit beträgt rund 36 h und entspricht etwa derjenigen für die Exkretion in die Eier — wird die Eliminierung aus dem Fettgewebe langsamer. Dies geht aus Resultaten mit der zweithöchsten Dosisgruppe hervor. Die Halbwertszeit dieses Prozesses beträgt rund 140 h. Die Per-Konzentration im Fett der höchsten Dosisgruppe vermindert sich innerhalb 52 Tagen seit der Verabreichung von Per-freiem Futter von rund 50 mg/kg auf 0,05 mg/kg, was jedoch noch deutlich über der Konzentration der Kontrollgruppe von 0,005 mg/kg liegt. Zum Vergleich sei erwähnt, daß die entsprechenden Halbwertszeiten für Organochlorpestizide bei Legehennen 5–7 Wochen betragen (24), das heißt also rund 20- bis 35mal höher sind als für Per.

In einem stationären Zustand ergibt sich folgende Verteilung von Per im Tierkörper: Brustfleisch und Hirn zeigen vergleichbare Gehalte; im Blut betragen sie rund 3mal, in der Leber rund 4mal und im Abdominalfett rund 150mal mehr als im Brustfleisch. Eine Zusammenstellung der ermittelten Übergangsverhältnisse (Verhältnis der Per-Konzentration im Futter zu derjenigen in Eiern bzw. Fleisch) für Eier, Abdominalfett und Brustfleisch gibt Tabelle 4. Sie betragen im Mittel etwa 70 für Eier, 6 für Abdominalfett und 1100 für Brustfleisch; zur Berechnung diente die mittlere Per-Konzentration im Futter und diejenige im Fleisch von drei Legehennen.

Für die Organochlorpestizide Dieldrin, Hexachlorbenzol und Lindan betragen die Übergangsverhältnisse für Abdominalfett 0,071, 0,077 und 0,50 (24). Die

* Ausführliche Publikation in Vorbereitung.

Akkumulierung von z. B. Hexachlorbenzol im Fettgewebe von Legehennen ist also rund 80mal grösser als von Per; für Ratten berechnet sich ein entsprechender Faktor von etwa 600 (25).

Experimentelles

Die zur Durchführung der Wasserdampfdestillation verwendete Apparatur ist in der Literatur (10) zur Bestimmung von Begasungsmittelrückständen in Cerealien beschrieben.

In den Rundkolben wurden 5–30 g Probe, in der Regel 20 g eingewogen und 100 ml 25%ige Schwefelsäure (Merck Art. 731, bidest. Wasser), 10 ml Isooctan (Fluka Art. 59045) sowie 2–5 Siedesteine zugegeben. Die Vorlage wurde bis zum Überlauf mit Wasser (bidest.) gefüllt. Der Rundkolben wurde nun langsam erwärmt (Infrabrenner Salvis Typ ISC) und das Isooctan in die Vorlage destilliert. Von diesem Zeitpunkt an wurde in der Regel noch $\frac{3}{4}$ Stunde weiter destilliert. Nach dem Abkühlen wurde die organische Phase in der Vorlage, die mit einem Teflonhahn versehen war, abgetrennt, Kühler sowie Vorlage 2mal mit 5 ml Isooctan gespült und die vereinigten organischen Phasen mit geglühtem Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Dekantieren wurde das Na_2SO_4 mit Isooctan nachgespült und der Extrakt mit Isooctan auf ein passendes Volumen eingestellt.

Um Verluste zu vermeiden, ist eine einwandfreie Kühlung (Kontrolle des Kühlwasserflusses) sehr wichtig. Zur Reinigung der Apparatur (nach Proben mit hohen Per-Gehalten) wurden die wesentlichen Schritte des Verfahrens mit Wasser (bidest.) und Isooctan durchgeführt ($\frac{1}{2}$ Stunde destilliert).

Volleihomogenisate (4 g) wurden direkt 3mal mit je 5 ml Isooctan oder Petrolether (dest. über Na) extrahiert. Dazwischen wurde jeweils zur rascheren Phasentrennung zentrifugiert (800 T/min). Die vereinigten Extrakte wurden mit geglühtem Na_2SO_4 getrocknet und mit Petrolether auf ein passendes Volumen aufgefüllt.

Die Extrakte wurden ohne weitere Reinigung gaschromatographisch (Elektro-neneinfangdetektor [ECD]) auf gepackten Säulen (1,5 m) untersucht. Folgende stationäre Phasen fanden Verwendung (in Klammern Temperatur): Porapak P (150 °C), β,β -Oxydipropionitril (30 °C), OV-1 (30 °C); die Retentionszeiten betragen etwa 5 min (Tägersgasfluß 15–30 ml/min).

Die Linearität des gaschromatographischen Systems wurde periodisch überprüft. Die Extrakte wurden in der Regel nur je einmal eingespritzt (on column).

Ausgewertet wurden die Peakhöhen, die dann mit denjenigen entsprechender Standardlösungen verglichen wurden. Einzelne Extrakte (z. B. Abdominalfettproben) wurden auch mit dem halogenspezifischen Hall-Detektor (Tracor, Mod. 560/700A) analysiert. Die mittels ECD erhaltenen Resultate konnten dabei bestätigt werden.

Es wurden stets die für Spurenanalysen üblichen und notwendigen Vorsichtsmaßnahmen, wie z. B. Leerwertuntersuchungen, getroffen. In der Laborluft muß mit Perchlorethylenkonzentrationen von 5 bis zu etlichen hundert $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gerech-

net werden. Die durch den sogenannten Blindwert bestimmte Erfassungsmenge lag im Bereich von 1–5 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Dank

Herrn Dr. *W. Thomann*, Direktor der Schweizerischen Geflügelzuchtschule in Zollikofen, danken wir für seine Bereitschaft, bei dieser Studie mitzuwirken, und seinem Mitarbeiter Herrn *H. P. Guler*, dipl. Ing. Agr., für die Durchführung der entsprechenden experimentellen Arbeiten. Herrn Dr. *B. Marek*, Chef der Sektion Pestizide und Kunststoffe, danken wir für seine Unterstützung.

Zusammenfassung

Es wird ein Überblick über die Analytik und das Vorkommen von Perchlorethylen (Per) in Lebensmitteln gegeben. Eine Wasserdampfdestillation in Gegenwart von 25%iger Schwefelsäure ergibt bei verschiedensten Lebensmitteln (Butter, Eier, Gemüse, Fleisch) Wiederfindungsraten über 85% und Extrakte, die ohne weitere Reinigung gaschromatographisch mit dem Elektroneneinfangdetektor untersucht werden können. Eine auf Analysenergebnissen von Lebensmitteln basierende Schätzung ergibt, daß auch bei extremen Ernährungsgewohnheiten im ersten Halbjahr 1981 (Untersuchungsperiode) die mittlere tägliche Per-Aufnahme via Lebensmittel 500 μg pro Person nicht überschritten haben dürfte. Vorläufige Resultate eines orientierenden Fütterungsversuches mit Legehennen werden mitgeteilt und teilweise diskutiert. Die mittleren Übergangsverhältnisse von Per (Verhältnis der Per-Konzentration im Futter zu derjenigen in Eiern bzw. Fleisch) betragen etwa 70 für Eier, 6 für Abdominalfett und 1100 für Brustfleisch.

Résumé

Un aperçu sur les méthodes d'analyse et la présence de perchloréthylène (Per) dans les denrées alimentaires est donné. Un procédé de distillation par entraînement à la vapeur d'eau en présence d'acide sulfurique à 25% conduit pour les denrées alimentaires les plus diverses à une récupération de plus de 85% et à des extraits qui peuvent, sans purification ultérieure, être analysés par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à capture d'électrons. Une appréciation fondée sur les résidus de Per trouvés dans certains aliments permet de conclure que, pour le premier semestre 1981 (période d'investigation), une absorption journalière moyenne par le biais des denrées alimentaires ne devrait pas avoir dépassé 500 μg par personne et ceci même en admettant des habitudes alimentaires extrêmes. Des résultats provisoires d'une étude effectuée par voie orale sur des poules pondeuses sont présentés et partiellement discutés. Les valeurs moyennes de transfert (rapport de la concentration de Per dans la nourriture et de la concentration de Per dans les oeufs ou la viande) sont d'environ 70 pour les oeufs, 6 pour la graisse abdominale et 1100 pour le blanc de volaille.

Summary

A survey on the analytical methods and the occurrence of tetrachloroethylene in food is given. A steam distillation procedure using diluted sulfuric acid gives for different food (butter, eggs, vegetables, meat) recoveries of over 85% and extracts which can be analysed without further clean-up by gas chromatography with electron capture detection. An estimation based on the tetrachloroethylene residues found in food shows that the mean daily intake of tetrachloroethylene during the first half year 1981 should not have exceeded 500 μg per person. Preliminary results of a feeding study with laying hens are presented and partially discussed. Transfer ratios of tetrachloroethylene (concentration of tetrachloroethylen in the feed to its concentration in eggs or meat) are approximately as follows: eggs 70, abdominal fat 6, and breast muscle 1100.

Literatur

1. *Pearson, C. R. and Mc Connell G.*: Chlorinated C_1 and C_2 hydrocarbons in the marine environment. Proc. R. Soc. Lond. **B 189**, 305–332 (1975).
2. *Barben, H.*, Bundesamt für Umweltschutz, persönliche Mitteilung. 1981. (Zahlen gemäß Außenhandelsstatistik).
3. *Molnar, E.*: Tetrachlorethylen-Umwelttransportmodell. EAWAG, interner Arbeitsbericht IV (1977).
4. *Morel, J.*, Forschungsanstalt für viehwirtschaftliche Produktion, Grangeneuve, persönliche Mitteilung 1981.
5. *Löchner, F.*: Perchlorethylen in der Umwelt. Münch. Beitr. Abwasser, Fisch – Flußbiol. **30**, 227–233, 1978.
6. *IARC*: Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans **20**, 491–514, (1979).
7. *Verberk, M. and Scheffeb's T.*: Tetrachloroethylene in exhaled air of residents near dry-cleaning shops. Environ. Res. **21**, 432–437 (1980).
8. *Giger, W. and Molnar-Kubica Eva*: Tetrachloroethylene and contaminated ground and drinking water. Bull. Environ. Contam. Toxicol. **19**, 475–480 (1978).
9. *Fritschi, G., Neumayr, V. und Schinz, V.*: Tetrachlorethylen und Trichlorethylen im Trink- und Grundwasser. WaBoLu-Bericht No 1 (1979). Dietrich Reimer Verlag, Berlin.
10. *Bielorai, R. and Almut, E.*: Determination of residues of a fumigant mixture in cereal grain by electron-capture gas chromatography. J. Agric. Food Chem. **14**, 622–625 (1966).
11. *Malone, B.*: Analysis of grains for multiple residues of organic fumigants. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists **52**, 800–805 (1969).
12. *Clower, M. Jr.*: Modification of the AOAC method for determination of fumigants in wheat. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists **63**, 539–545 (1980).
13. *Stock, W. und Alberti J.*: Analytik von organischen Chlorverbindungen im Wasser. Vom Wasser **52**, 75–86 (1979).
14. *Drexler, H. J. and Osterkamp G.*: Head-space analysis for the quantitative determination of trichloroethylene and tetrachloroethylene in oils and liquid paraffin. J. Clin. Chem. Clin. Biochem. **15**, 431–432 (1977).
15. *Gether, J. and Lunde G.*: Determination of tetrachloroethylene residues in defatted meals. Lebensm.-Wiss. u. Technol. **8**, 183–184 (1975).

16. *Rückemann, H.*: Methode zur schnellen Bestimmung von Tetrachloräthylen in Tierkörpermehlen mittels Gaschromatographie. *Landwirtsch. Forsch.* **32**, 405–408 (1979).
17. *Parkes, D. G., Ganz, C. R., Polinsky, A. and Schulze J.*: A simple gas chromatographic method for the analysis of trace organics in ambient air. *Am. Ind. Hyg. Assoc.* **37**, 165–173 (1976).
18. *Kummert, R., Molnar-Kubica Eva and Giger W.*: Trace determination of tetrachloroethylene in natural waters by direct aqueous injection high-pressure liquid chromatography. *Anal. Chem.* **50**, 1637–1639 (1978).
19. *Hachenberg, H. and Schmidt, A. P.*: Gas-chromatographic headspace analysis. Heyden and Son Ltd. London, New York, Rheine 1977.
20. *Bertuzzi, F., Kamps, L. Miles, C. J. and Burke J. A.*: Extraction of chlorinated pesticides residues from nonfatty samples of low moisture content. *J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists* **50**, 623–627 (1967).
21. *Williams I. H.*: Note on the effect of water on soxhlet extraction of some organochlorine insecticides from soil and comparison of this method with three others. *J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists* **51**, 715–717 (1968).
22. *Ribs, T.*, Forschungsanstalt für viehwirtschaftliche Produktion, Grangeneuve, persönliche Mitteilung 1981; vgl. auch *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **73**, 88–93 (1982).
23. *Uttinger, R. and Schlatter Ch.*: A review of the toxicity of trace amounts of tetrachloroethylene in water. *Chemosphere* **6**, 517–524 (1977).
24. *Kan, C. A. and Jonker-den Rooyen, J. C.*: Accumulation and depletion of some organochlorine pesticides in high-producing laying hens. *J. Agric. Food Chem.* **26**, 935–940 (1978).
25. *Geyer, H., Kraus A. G. and Klein W.*: Relationship between water solubility and bioaccumulation potential of organic chemicals in rats. *Chemosphere* **9**, 277–291 (1980).
26. *Schlatter, Ch.*: Institut für Toxikologie der ETH und der Universität Zürich, persönliche Mitteilung 1981.

Dr. B. Zimmerli
 H. Zimmermann
 F. Müller
 Bundesamt für Gesundheitwesen
 Abteilung Lebensmittelkontrolle
 Sektion Pestizide und Kunststoffe
 Haslerstraße 16,
 Postfach 2644
 CH-3001 Bern

J. O. Bosset, B. Graber et Brigitte Martin, Station fédérale de recherches laitières, Liebefeld

Nouveau dispositif pour la détermination de la consommation d'oxygène

Un manuscrit de ce poster ne nous est pas parvenu.