

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: Die Bestimmung von Perchloroethylen in Futtermitteln = The determination of tetrachloroethylene in feedstuffs

Autor: Rihs, T. / Herzog, W.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983442>

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: 26.11.2024

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

T. Rihs und W. Herzog, Eidgenössische Forschungsanstalt für viehwirtschaftliche Produktion, Grangeneuve, Posieux

Die Bestimmung von Perchlorethylen in Futtermitteln*

The Determination of Tetrachloroethylene in Feedstuffs

Einleitung

Perchlorethylen (Per) wird in großen Quantitäten als Entfettungs- und Reinigungsmittel gebraucht. Es dient ebenfalls zur Fettextraktion in verschiedenen Tierkörperverwertungsanlagen. Dabei können unerwünschte Lösungsmittelrückstände im Tiermehl zurückbleiben, die dann zum Teil via Tierfutter in die menschliche Nahrungskette gelangen (1, 2).

In der Schweiz sind in diesem Jahr erstmals Höchstwerte für Per-Rückstände in Fleisch und Eiern sowie Futtermitteln (1) festgelegt worden. Allein die damit verbundenen Kontrollmaßnahmen erfordern eine zuverlässige, nach Möglichkeit wenig aufwendige Methode zur quantitativen Erfassung von Per.

Die Bestimmung von Per und ähnlichen Lösungsmitteln erfolgt vorzugsweise mittels Gaschromatographie. Zur Probenaufarbeitung werden jedoch unterschiedliche Verfahren eingesetzt. Meistens beruhen sie auf Destillationsmethoden (3, 4, 5), Dampfraumanalysen (6) oder Extraktionsverfahren (7, 8). *Zimmerli* (9) hat diese Verfahren näher beschrieben und zum Teil auch getestet.

Bei der Erfassung von Per-Rückständen muß berücksichtigt werden, daß die Substanz einerseits recht flüchtig ist (Dampfdruck 18,7 mbar bei 20 °C). Bei unsachgemäßer Probenaufbereitung treten deshalb leicht Verluste auf. Andererseits gestaltet sich die vollständige Austreibung von Per aus festem Probenmaterial weit schwieriger als aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit erwartet würde.

Per wird von Futterkomponenten wie Proteinen und Fetten stark adsorbiert bzw. absorbiert. Unter gewissen Bedingungen können sogar Veresterungsreaktionen zwischen Per und S-haltigen Aminosäuren auftreten (10, 11). Von verschiedener Seite (9, 12, 13) wurde bereits darauf hingewiesen, daß Hexan oder andere unpolare Lösungsmittel Per im allgemeinen nur unvollständig aus festem Probenmaterial zu extrahieren vermögen. Dem Extraktionsprozeß ist deshalb besondere Beachtung zu schenken.

* Als Poster präsentiert

Experimentelles

Reagenzien

- R 1: Dest. Wasser
R 2: n-Hexan, p. a., über 60 cm Vigreux-Kolonne gereinigt durch fraktionierte Destillation.
R 3–8: Eichlösungen: Perchlorethylen, Uvasol, verdünnen mit iso-Octan zur Herstellung von Lösungen mit 20, 40, 100, 200, 400 und 1000 ng/ml.

Apparaturen

Zentrifuge, Schüttelapparatur, Gaschromatograph mit Elektroneneinfangdetektor und elektronischem Integrator (Perkin-Elmer, Mod. Sigma 1).

Arbeitsvorschrift

Aufarbeitung

In einem Sovirel-Fläschchen werden 10 g Probe mit 25 ml dest. Wasser und 50 ml Hexan (R 2) versetzt und nach Abdecken mit einer Al-Folie gut verschlossen über Nacht (15–20 h) bei Raumtemperatur quellen gelassen. Zur Extraktion wird das Gemisch während 1 h auf der Schüttelapparatur stark geschüttelt. Nach dem Dekantieren wird die überstehende Hexanphase direkt in den Gaschromatographen eingespritzt. Falls notwendig, kann sie noch 5–50 000fach mit R 2 verdünnt werden.

Bei flüssigen Proben wie Milch, Blut und Urin entfällt der Quellungsschritt. Es wird direkt im Verhältnis 1 : 1 mit R 2 extrahiert und anschließend zentrifugiert bei rund 1200 g. Die überstehende Phase wird wie für feste Proben angegeben weiterbehandelt.

Gaschromatographische Bedingungen

Trennsäule:	3,6 m lang, 2 mm i. D., gefüllt mit 5% stationärer Phase SE-30 auf Gas-Chrom Q.
Injektortemperatur:	120 °C
Ofentemperatur:	80 °C
Detektor:	Elektroneneinfangdetektor, 280 °C
Trägergas:	N ₂ , zirka 60 ml/min
Einspritzmenge:	0,5–2 µl
Identifizierung:	Nach Retentionszeit (R _t)
R _t für Per:	um 3½ min
Quantifizierung:	Mittels Eichkurve (Externer Standard)

Resultate und Diskussion

In Vorversuchen wurde die Extraktion von Per aus festen Futtermittelproben unter verschiedenen Extraktionsbedingungen verfolgt. Einmal wurden 10 g gemahlene Probenmaterial mit 50 ml Hexan (Extraktionsmethode I) bzw. 50 ml Hexan und 20 ml dest. Wasser (Extraktionsmethode II) versetzt und direkt während 1 Stunde unter Schütteln extrahiert. Zum anderen wurden Quellungsstufen mit Wasser der eigentlichen Extraktion vorgeschaltet.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Extraktionsversuche sind in Tabelle 1 aufgeführt. Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, daß nur ein Bruchteil des tatsächlich vorhandenen Perchlorethylens gefunden wird, wenn ausschließlich mit Hexan extrahiert wird (Extraktionsmethode I). Aber selbst nach Zusatz von Wasser (Extraktionsmethode II) werden vor allem bei Mischfutterproben noch eindeutig zu niedrige Werte gefunden. Zur quantitativen Extraktion von Per aus den untersuchten Futtermitteln ist also die in der Arbeitsvorschrift angegebene Reaktions- oder Quellungsphase notwendig.

Im Vergleich zur vorgeschlagenen Extraktionsmethode III schwanken bei den anderen Extraktionsverfahren die wiedergefundenen Per-Anteile von Probe zu Probe stark. Diese Unterschiede können auf probenspezifischen Einflußfaktoren wie Textur, Feuchtigkeits- und Rohproteingehalt des Ausgangsmaterials zurückgeführt werden.

Abbildung 1 zeigt typische Gaschromatogramme von Per aus einer Mischfutter- und einer Fleischknochenmehlprobe, die nach der Arbeitsvorschrift analysiert worden sind. In beiden Chromatogrammen erscheint Per als gut abgetrennter Einzelpeak. Die abgebildeten Per-Signale werden mit absoluten Mengen von 0,5 ng Per in Chromatogramm a) bzw. 0,8 ng Per in Chromatogramm b) erhalten.

Bei der quantitativen Auswertung ist sehr darauf zu achten, daß der optimale Meßbereich des Elektroneneinfangdetektors anhand von sorgfältig hergestellten Eichkurven genau abgegrenzt wird; sonst kann die S-förmige Ansprech-Charak-

Tabelle 1. Einfluß unterschiedlicher Extraktionsbedingungen auf wiedergefundenes Perchlorethylen (Per, C₂Cl₄). Ergebnisse in mg/kg

Probe	Extraktionsmethode		
	I 1 Stunde mit Hexan ohne H ₂ O, ohne Quellen	II 1 Stunde mit Hexan mit Wasserzusatz, ohne Quellen	III Wie in Arbeitsvor- schrift angegeben (mit Wasserzusatz und Quellen)
Fleischmehl	1 800	30 000	33 600
Fleischknochenmehl	911	7 800	8 000
Schweinemastfutter	0,3	9,5	17,6
Geflügelfutter	0,1	0,9	5,6

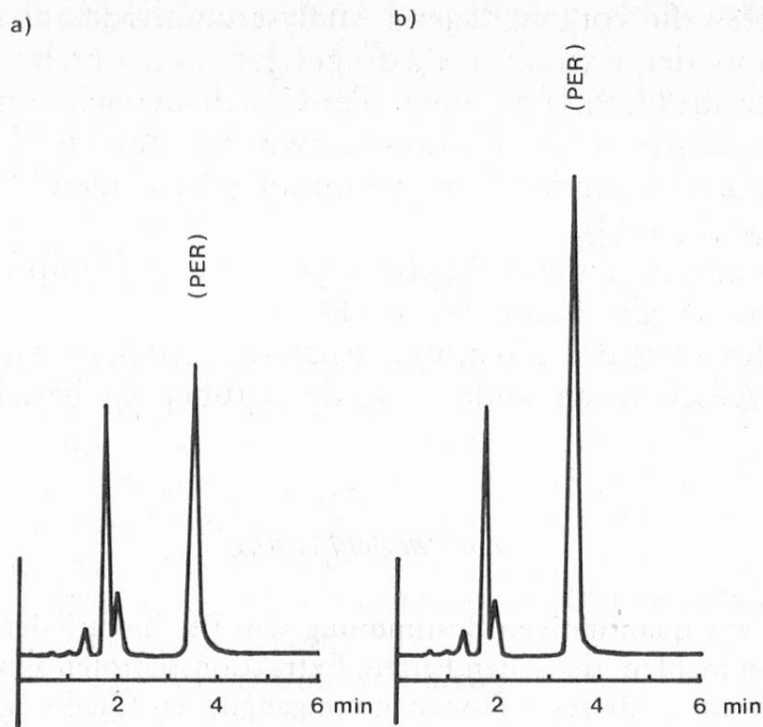


Abb. 1. Gaschromatogramme von Perchlorethylen (Per, C_2Cl_4)
 a) Probe: Kückenfutter, Per-Gehalt 2,5 mg/kg,
 Einspritzung: 1 μ l des unverdünnten Extraktes
 b) Probe: Fleischknochenmehl, Per-Gehalt 800 mg/kg,
 Einspritzung: 1 μ l des 200fach verdünnten Extraktes

teristik des Detektors leicht zu groben Fehlresultaten führen. Zur Herstellung der Eichlösung verwenden wir iso-Octan, um die Lösungsmittelverdampfung zu verringern. Außerdem ist in diesem Zusammenhang zu berücksichtigen, daß Verschleppungsphänomene und Mischungsprobleme in nichtwässrigen Systemen akzentuiert werden.

Die Wiederholbarkeit der Methode, ausgedrückt als Variationskoeffizient, variiert je nach Probenmaterial und Gehalt zwischen 4–12%.

Die Nachweisgrenze liegt für flüssige Proben bei 0,5 μ g/kg. Sie hängt vor allem davon ab, wieviel Aufwand betrieben wird, um das Blindwertsignal zu verringern.

Die Verschiedenartigkeit der Ausgangsprodukte und die unterschiedliche Bindung von Per an feste Substrate gestalten die Kontrolle der Richtigkeit der Analysenresultate schwierig.

Die Bestimmung einfacher Wiederfindungsraten bietet keine Gewähr dafür, daß die ermittelten Gehaltswerte auch stimmen. So werden in einer veröffentlichten Arbeit (7) nach direkter Zugabe von Per zu Tierkörpermehlen Wiederfindungsraten zwischen 91,7 und 99,7% gefunden, obschon nach dieser Methode unter Umständen weniger als 10% des stärker gebundenen, aber tatsächlich vorhandenen Per's erfaßt werden. Zimmerli (9) hat die erwähnte Analyse ebenfalls nachvollzogen und ist dabei zu ähnlichen Ergebnissen gekommen.

Wir überprüften die vorgeschlagene Analysenmethode anhand der bereits erwähnten Variation der Extraktionsbedingungen und durch Anwendung einer Destillationsmethode (3, 9). Für einen Per-Gehaltsbereich von 1–1000 mg/kg überschritten die relativen Abweichungen zwischen beiden Methoden nicht die 20%-Grenze. Die ausreichende Übereinstimmung der beiden Methoden ist inzwischen bestätigt worden (9).

Auch ein, in einem anderen Labor angewendetes Dampfraum-(head space) Verfahren lieferte vergleichbare Werte (14).

Die Vergleichbarkeit der genannten Analysenverfahren wird noch weiter geprüft. Es ist vorgesehen, an anderer Stelle darüber zu berichten.

Zusammenfassung

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Perchlorethylen (C_2Cl_4) in Fleisch- und Fleischknochenmehlen, tierischen Fetten, Extraktionsschrotten sowie Mischfutter wird beschrieben. Nach einer für feste Proben unumgänglichen Quellungsphase mit Wasser-Hexan wird das Perchlorethylen in der Hexanphase gaschromatographisch bestimmt. Die Methode liefert vergleichbare Resultate mit Verfahren, die einen Destillationsprozess oder eine Dampfraumanalyse einschließen.

Résumé

Une méthode est décrite qui permet le dosage du tétrachloréthylène (C_2Cl_4 , Per) dans les farines d'os et de viande, la graisse animale, les tourteaux d'oléagineux et les aliments composés pour animaux. Elle est basée sur une incubation de l'échantillon dans de l'eau-hexane 1:2, une extraction du Per dans l'hexane et son dosage par chromatographie en phase gazeuse.

Summary

A method is described for the quantitative analysis of tetrachloroethylene (C_2Cl_4 , Per). It includes a crucial water incubation step of the sample, solvent extraction, and gas chromatographic determination, using an electron capture detector. This method may be used to determine Per residues in bone and meat meals, animal fat, oilseed cakes and mixed feed.

Literatur

1. Wanner, M., Lehmann, E., Morel, J. und Christen, R.: Der Übergang von Perchlorethylen aus dem Futter in die Milch. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 73, 82–87 (1982).
2. Zimmerli, B.: Gefährden Rückstände von Perchlorethylen (Per) in Lebensmitteln die Gesundheit? Bull. Bundesamt Gesundheitsw. Heft 12, 163–167 (1981).

3. *Malone, B.*: Analysis of grains for multiple residues of organic fumigants. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists **52**, 800–805 (1969).
4. *Jans, R.*: Etude des résidus de solvants chlorés dans les cafés décaféinés. Ann. Fals. Exp. chim. **65**, 157–211 (1972).
5. *Wacker-Chemie GmbH*: Bestimmung des Perchlorethylen-Gehaltes im Tiermehl und Tierfett. Betriebsinterne Analysenvorschrift (1979).
6. Gemeinschaftslaboratorien für instrumentelle Analystechnik Galactina-VM, Belp: Bestimmung von Perchlorethylen in Knochenmehl und Futtermittel. Betriebsinterne Analysenvorschrift (1981).
7. *Rückemann, H.*: Methode zur schnellen Bestimmung von Tetrachlorethylen in Tierkörpermehlen mittels Gaschromatographie. Landwirtsch. Forschung **32**, 405–408 (1979).
8. *Clower, M.*: Modification of the AOAC method for the determination of fumigants in wheat. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists **63**, 539–545 (1980).
9. *Zimmerli, B., Zimmerman, H. und Müller, F.*: Perchlorethylen in Lebensmitteln. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **73**, 71–81 (1982).
10. *Friedman, L. and Shibko, S. I.*: Toxic constituents of plant foodstuffs, 372–375. I. E. Liner, Ed. Academic Press, New York 1969.
11. *Valle-Riestra, J. F.*: Food processing with chlorinated solvents. Food Technology **25**–32 (1974).
12. *Heuser, S. G. B.*: Determination of residues arising from fumigation practice. Pestic. Sci. **4**, 409–416 (1973).
13. *Rihs, T. und Camenzind, R.*: Orientierung über die Bestimmung von Perchlorethylen-Rückständen in Tierkörpermehlen. Zirkularschreiben der Eidg. Forschungsanstalt für viehwirtschaftliche Produktion, Posieux, und der Gemeinschaftslaboratorien für instrumentelle Analystechnik, Belp (1981).
14. *Camenzind, R.*: Gemeinschaftslaboratorien für instrumentelle Analystechnik, Belp. Persönliche Mitteilung (1981).

Dr. T. Rihs
 W. Herzog
 Eidg. Forschungsanstalt für
 viehwirtschaftliche Produktion
 Grangeneuve
 CH-1725 Posieux