**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 65 (1974)

**Heft:** 2

**Artikel:** Die Mineralisation biologischen Materials mit Wasserstoffsuperoxid

**Autor:** Berner, R. / Bächli, H.R.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-983689

**Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

**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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

**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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 03.07.2025

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

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **65**, 229—233 (1974)

**Kurze Mitteilungen**

# Die Mineralisation biologischen Materials mit Wasserstoffsuperoxid

*R. Berner* und *H. R. Bächli*
Eidg. Institut für Reaktorforschung, Würenlingen

## *Einleitung*

Zur Untersuchung organischer Proben auf anorganische Verunreinigungen oder Spurenstoffe ist meist als erste Operation eine Mineralisierung des Materials erforderlich. Eine solche kann durch Veraschung bei Temperaturen über 400 ° C oder durch Behandlung mit oxidierenden Säuren erfolgen. Zur Verarbeitung großer Substanzmengen ergeben sich oft sehr lange Behandlungszeiten. Dabei sind erhebliche Verluste denkbar, oder das Endprodukt fällt als stark saure Lösung an.

Im Zusammenhang mit der Bestimmung radioaktiver Verunreinigungen in organischen Produkten wurde in letzter Zeit von verschiedenen Autoren eine Mineralisierung mit Wasserstoffsuperoxid beschrieben (1—7). Als Reaktionsprodukte entstehen dabei nur Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen. Einzig bei absolut eisenfreien Stoffen ist eine Zugabe von einigen Milligramm zweiwertigen Eisens erforderlich. Die Methode kann zur Untersuchung aller biologischen Materialien von Interesse sein. Da zu einer weiteren Verarbeitung eine nur teilweise Mineralisierung genügen kann, wird sich eine erhebliche Zeitersparnis erreichen lassen. Zudem bedarf die Reaktion nur zu Beginn und am Schluß einer Beaufsichtigung, so daß die Mineralisierung größerer Mengen über Nacht selbständig erfolgen kann.

## *Grundlagen*

Wasserstoffsuperoxid wird durch zweiwertiges Eisen katalytisch gespalten und zerfällt nach folgender Reaktion:

$$H_2O_2 + Fe'' \rightleftharpoons OH^- + {}^{\cdot}(OH) + Fe''' \quad (8)$$

Die dabei entstehenden OH-Radikale haben zwar eine sehr kurze Lebensdauer, zeigen aber selbst in neutraler, wässeriger Lösung ein sehr starkes Reaktionsvermögen. Enthält ein zu oxidierendes Material kein Eisen, können schon Zusätze von einigen Milligramm Fe'' zur Spaltung des Perhydrols genügen (9). Zwei Veraschungsarten sind möglich:

— Schnellveraschung durch Zugabe von 30%igem $H_2O_2$ bei erhöhter Temperatur.
— «Unbeaufsichtigte» Veraschung in 1%igem Perhydrol.

Die entstehenden OH-Radikale werden eher zur Wirkung kommen, wenn das zu bearbeitende Gut zerkleinert, die Lösung etwas erwärmt und durch Rühren in Bewegung gehalten wird. Die Reaktionszeit kann auch durch Erhöhen der Eisen- oder der Perhydrolmenge verkürzt werden.

Bezogen auf die Trockensubstanz des zu verbrennenden Materials wird etwa die 10fache Menge an 30%igem Perhydrol erforderlich sein. Durch vorhergehendes Kochen oder längeres Stehenlassen des Reaktionsgemisches mit Zusatz von verdünnter Salpetersäure kann ein Schäumen zu Beginn der Behandlung weitgehend verhindert werden.

### *Methodisches*

Die pro Analyse angewandte Materialmenge ergibt sich aus dem erwarteten Gehalt des Materials am gesuchten Stoff oder/und der Empfindlichkeitsgrenze seiner Bestimmung. Festes Gut wird nach Möglichkeit zerkleinert und in einem Gefäß mit dem ungefähr zehnfachen Inhalt des Ansatzes mit Wasser gerade überdeckt. Dazu eignen sich Becher oder Kolben aus Geräteglas, Quarzglas oder Teflon. Für kleinere Substanzmengen kann ein Kjeldahlkolben verwendet werden. Plastik wird angegriffen und eignet sich nicht.

Natürliche Stoffe (z. B. Fleisch, pflanzliches Material, Wein) enthalten genügend Eisen zur Reaktion (11). Liegt kein natürliches Eisen vor, genügt ein Zusatz von einigen Milligramm $Fe''$ (einige Tropfen einer 0,1 n Lösung von $FeSO_4$). Je mehr zweiwertiges Eisen vorliegt, um so schneller verläuft die Reaktion.

Durch Zusatz von $HNO_3$ den pH der Lösung/Aufschlämmung auf 1—1,5 bringen. Bei Fleisch empfiehlt sich als pH der Ausgangslösung 0,5.

Unter Rühren portionsweise Perhydrol zugeben (Rührer muß teflonbedeckt sein, da er sich sonst auflösen kann).

Wird das Material mit einer 1%igen $H_2O_2$-Lösung überdeckt, wird es sehr langsam aufgelöst. Auf diese Art kann es über Nacht verarbeitet werden.

Der Endpunkt der Reaktion ist dadurch erkennbar, daß sich die Lösung braun verfärbt ($Fe'' \rightarrow Fe'''$) (4).

Das Endprodukt der Reaktion neigt dazu, beim Eintrocknen zu verpuffen. Diese Erscheinung kann vermieden werden, wenn zur Weiterverarbeitung direkt die letzten Millimeter Reaktionslösung verwendet werden. Durch Verkochen oder Alkalischmachen mit etwas Ammoniak kann die Verpuffung vermieden werden, wenn die Oxidation bis zur Trockne geführt werden soll.

Zur weiteren Untersuchung der Lösung können die bekannten Analysenmethoden angewandt werden (z. B. 12).

### *Spezielles*

Entstehende Trübungen der Reaktionslösung können meist durch Zusatz von etwas Säure gelöst werden. Unlösliche Verunreinigungen lassen sich durch Zentrifugieren entfernen. Es empfiehlt sich, den Rückstand sauer zu waschen. Radioaktive Substanzen wird er kaum enthalten.

Bei fetthaltigen Produkten rahmt das Fett während der Verbrennung auf und sammelt sich an der Oberfläche der Lösung. Das Aufrahmen geschieht leichter, wenn die Reaktion bei erhöhter Temperatur erfolgt. Das Fett kann durch Lösen mit Petroläther von der Oberfläche entfernt werden.

Gewisse Stoffe können sich bei der Verbrennung mit $H_2O_2$ zum Teil verflüchtigen. So gehen z. B. Anteile des Quecksilbers verloren. Durch Zusatz eines Ueberschusses an Natriumchlorid zur Reaktionslösung kann der Verlust, wahrscheinlich infolge Komplexbildung des Quecksilbers mit dem Chlor, sehr klein gehalten werden (4).

Zur Bestimmung der Gesamtasche ist vor dem Wägen ein leichtes Ueberglühen erforderlich. Dadurch wird vermieden, daß Reste an organischer Substanz und Kristallwasser mitgewogen werden.

Soll der Phosphorgehalt einer Substanz bestimmt werden, ist zur Verbrennung $H_2O_2$ p. a. zu verwenden, da das gebräuchliche Perhydrol mit Phosphorsäure stabilisiert ist. Die Bestimmung kann direkt in der klaren Verbrennungslösung kolorimetrisch als Molybdat erfolgen (12).

### *Zeitbedarf*

Verschiedene Produkte wurden nach den unter 3 angegebenen Methoden mineralisiert. Die dazu erforderlichen Zeiten und die Qualität der entstehenden Lösungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

*Tabelle 1. Reaktionszeiten zur Mineralisierung biologischer Proben*

| Produkt | Verarbeitete Menge | Reaktionszeit | Lösung | Aufrahmendes Fett |
|---|---|---|---|---|
| Milch | 100 ml | 7 Stunden | l. trüb | + |
| Gras | 100 g | 5 Stunden | klar | — |
| Getreidekörner | 10 g | 4 Stunden | l. trüb | wenig |
| Rindfleisch | 100 g | 4 Stunden | klar | + |
| Fischfleisch | 100 g | 8 Stunden | trüb | + |
| Knochen | 30 g | 4 Stunden | klar | + |
| Gräte | 10 g | 3 Stunden | klar | — |
| Urin (9, 10) | 100 ml | 3 Stunden | klar | — |

Muß die Verbrennung zur Weiterverarbeitung nicht vollständig sein, läßt sich die Reaktionszeit auf weniger als die Hälfte der angegebenen Zeit reduzieren. Das Gut ist dann zwar gelöst, die Lösung enthält aber noch verschiedene organische Abbauprodukte. Diese werden für gewisse Bestimmungen nicht stören.

## *Schlußbetrachtungen*

Es lag nicht im Sinne der durchgeführten Arbeiten, alle mit OH-Radikalen denkbaren Methoden aufzusuchen. Es erscheint uns aber wahrscheinlich, daß das Verfahren für verschiedene Untersuchungen verwendet werden kann. Da es sich um eine milde Aufschlußmethode handelt, die Fettsoffe nicht oder nur in kleinem Maße angegriffen werden, wäre zu prüfen, ob zur Fettbestimmung in gewissen Lebensmitteln nicht ein Aufschluß mit Perhydrol angewendet werden könnte. Auch für toxikologische Untersuchungen (As, Pb, Hg usw.) könnte eine Lösung des Probenmaterials mit Wasserstoffsuperoxid erfolgen.


## *Zusammenfassung*

Es wird eine Methode zur nassen Mineralisierung organischen Materials mit Wasserstoffsuperoxid beschrieben. Dabei wird die Wirkung der durch katalytische Spaltung mit Ferroeisen entstehenden OH-Radikale ausgenützt. Das genannte Verfahren kann zur Untersuchung von biologischem Material auf Spurenstoffe oder radioaktive Verunreinigungen angewandt werden. Auch die Möglichkeit eines nassen Aufschlusses für toxikologische Untersuchungen und zur Fettbestimmung in Lebensmitteln wird erwähnt.

## *Résumé*

Une méthode de minéralisation par voie humide de produits organiques est donnée. On utilise la réaction oxydative des radicaux OH formés par décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène par le fer bivalent. La méthode décrite peut être employée pour déterminer les éléments traces et les composés radioactifs inorganiques. Il est fait mention d'analyses toxicologiques et de la possibilité de déterminer les matières grasses dans certaines denrées alimentaires.


## *Literatur*


1. *Sansoni, B., Kracke, W.* and *Winkler, R.:* Proceedings: Seminar on Agricultural and Public Health Aspects of Environmental Contamination by Radioactive Materials. International Atomic Energy Agency, Vienna 1970.
2. *Sansoni, B.:* Proceedings: Diskussionstagung Veraschungsmethoden in Analyse und Umweltüberwachung. Neuherberg-München, 25.—26. Sept. 1970.
3. *Sansoni, B.:* Veraschung in der Umweltradioaktivitätsüberwachung. In Proceedings «2».
4. *Schwarzbach, E.:* Aufschluß von Blut mit Wasserstoffsuperoxyd. Arbeitsmedizin, Sozialmedizin, Arbeitshygiene **9**, 1971.
5. *Sansoni, B.* und *Kracke, W.:* Schnelle Bestimmung sehr niedriger Alpha- und Betaaktivitäten in biologischem Material nach Naßveraschung mit OH-Radikalen. Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, München, Juni 1971.
6. *Sill, C. W.:* Radiochemical Determination of Uranium and the Transuranium Elements in Process Solutions and Environmetal Samples. Anal. Chem. **41**, 1969.
7. *Testa, C.*, a. o.: Tecniche Radiotossicologiche in Uso Presso il C.N.E.N. (Centro Nationale Energia Nucleare). RT/PROT 9, Roma 1971.
8. *Fenton, H. J. M.:* J. Chem. Soc. 1894.

9. *Sill, C. W., Percival, D. R.* and *Williams R. L.:* The Catalytic Effect of Iron on the Oxydation of Plutonium by Hydrogene Peroxyde. USAEC, Idaho Falls, Idaho 1970.
10. *Silker, H.:* A Rapid Method for the Determination of Plutonium in Urine. Health Physics **11**, 1965.
11. N. N.: Bestimmung von Eisen in Wein. Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Aufl., 2/1 (30, 21), 1967.
12. *Seiler, H.:* Methoden zur Bestimmung von Metallionen in Lebensmitteln. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **63**, 1970.

R. Berner
H. R. Bächli
Eidg. Institut für Reaktorforschung

*CH-5303 Würenlingen*