

# Die Mineralisation biologischen Materials mit Wasserstoffsuperoxid

Autor(en): **Berner, R. / Bächli, H.R.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **65 (1974)**

Heft 2

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983689>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## 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:



Die dabei entstehenden OH-Radikale haben zwar eine sehr kurze Lebensdauer, zeigen aber selbst in neutraler, wässriger 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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  $\text{Fe}^{2+}$  (einige Tropfen einer 0,1 n Lösung von  $\text{FeSO}_4$ ). Je mehr zweiwertiges Eisen vorliegt, um so schneller verläuft die Reaktion.

Durch Zusatz von  $\text{HNO}_3$  den pH der Lösung/Aufschlammung 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  $\text{H}_2\text{O}_2$ -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 ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ) (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 Alkalischemachen 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 Analysemethoden 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 Fettstoffe 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 Environmental Samples. Anal. Chem. **41**, 1969.
7. *Testa, C., a. o.*: Tecnica Radiotossicologica in Uso Presso il C.N.E.N. (Centro Nazionale 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