

# **Polychlorierte Biphenyle : Analytik, Vorkommen in Silagen und Lebertran = Polychlorinated biphenyls : analytic, occurrence in silages and codliver oil**

Autor(en): **Christen, R.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **75 (1984)**

Heft 1

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982696>

## **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.

R. Christen, Eidg. Forschungsanstalt für viehwirtschaftliche Produktion,  
Grangeneuve, Posieux

## **Polychlorierte Biphenyle: Analytik, Vorkommen in Silagen und Lebertran**

Polychlorinated Biphenyls: Analytic, Occurrence in Silages and Codliver Oil

### **Einleitung**

Polychlorierte Biphenyle (PCB) wurden früher vielseitig und in großen Mengen eingesetzt. Das Anwendungsspektrum reichte von der Verwendung als Weichmacher in Farben und Kunststoffen bis zum Einsatz als Transformatorenöl. Dies hat, zusammen mit der schlechten Abbaubarkeit der PCB, dazu geführt, daß heute praktisch überall PCB gefunden werden. Die Zahl der Analytiker, die sich mit PCB als Stör- oder Meßgröße befassen, nimmt deshalb noch ständig zu.

Einige Besonderheiten dieser Substanzen haben dazu geführt, daß die PCB-Analytik auch noch nach Jahren Schwierigkeiten birgt. Wir wollen deshalb mit einigen Aspekten der PCB-Analytik beginnen, bevor wir uns zwei Kontaminationsproblemen zuwenden.

### **PCB-Analytik**

#### *Allgemeine Probleme*

PCB ist ein Sammelbegriff für eine Substanzklasse, die aus über 200 Einzelsubstanzen besteht. Will man somit PCB bestimmen, so sollten über 200 Einzelkomponenten quantifiziert werden (vgl. Tabelle 1). Trennt man PCB-Handelsprodukte auf einer gepackten GC-Säule, so dominieren üblicherweise 5–10 Peaks. Verglichen mit einer Einzelkomponente führt dies dazu, daß wir für die PCB (als Summe der Einzelsubstanzen) bei der Nachweisgrenze mindestens einen Faktor von 10 an Empfindlichkeit einbüßen. Gleichzeitig nimmt die Wahrscheinlichkeit von Interferenzen zu, da der «Hintergrund» des Chromatogramms nicht nur an einer Stelle «sauber» sein muß, sondern praktisch vom Anfang bis zum Ende.

*Tabelle 1.* Vergleich: Übliche-/PCB-Spurenanalytik

Übliche Fälle	PCB
Nur ein Peak	Über 200 Peaks möglich
Nachweisgrenze der Substanz gleich wie für Einzelpeak	Nachweisgrenze der PCB mindestens 10x schlechter als für Einzelpeaks
Interferenzen nur an einer Stelle des Chromatogramms möglich	Interferenzen an nahezu jeder Stelle des Chromatogramms möglich
Quantifizierung einfach	Quantifizierung mit vielen Problemen verbunden

### *Quantifizierung der PCB*

Wir können in der Praxis zwei Fälle unterscheiden:

- direkt kontaminierte Proben (Proben, die durch Kontakt mit einem PCB-haltigen Produkt kontaminiert wurden),
- über die Umwelt kontaminierte Proben (Proben, die durch Anreicherung der in der Umwelt vorhandenen PCB kontaminiert wurden).

Im ersten Fall enthält die kontaminierende Substanz PCB einer Handelsmischung (z. B. Aroclor 1254, Clophen A 60 usw.). Durch Vergleich des Chromatogramms der Probe mit denjenigen der Standards kann der zutreffende Handelstyp normalerweise ermittelt werden. Es ist deshalb möglich, durch Vergleich der größten Peaks des Meßchromatogramms mit den entsprechenden des korrespondierenden Handelstypstandards, eine Quantifizierung vorzunehmen. Man verzichtet mit dieser Methode auf eine Berücksichtigung des unterschiedlichen Abbauverhaltens sowie der unterschiedlichen Flüchtigkeit. Da aber sowohl die Abbaubarkeit als auch der Dampfdruck der PCB gering sind, ist eine Vernachlässigung dieser Eigenschaften sicher ein vertretbarer Kompromiß. Wägt man den größeren Arbeitsaufwand und die zunehmende Wahrscheinlichkeit von Interferenzen bei der Bestimmung aller Einzelpeaks gegen die beschränkt höhere Aussagekraft ab (Toxizität der Einzelsubstanzen weitgehend unbekannt), so sieht man, daß die vereinfachende Quantifizierung der größten Peaks – bei der direkt kontaminierten Probe – meistens gerechtfertigt ist.

Im zweiten Fall – der über die Umwelt kontaminierten Probe – ist dieses Vorgehen ungleich problematischer. Eine Zuordnung der Kontamination zu *einem* Handelstyp ist kaum möglich, da PCB in der Umwelt aus vielen verschiedenen Quellen stammt. Zwar wird immer wieder versucht, durch Mischen verschiedener Standards ein dem Meßchromatogramm ähnlicheres Standardchromatogramm zu erhalten. Dieser Methode sind aber enge Grenzen gesetzt. Sie kann nur dann befriedigende Ergebnisse ergeben, wenn das Meßchromatogramm gut mit demjenigen der erstellten Standardmischung übereinstimmt, was kaum auf Anhieb gelingt. Man muß somit normalerweise bei den über die Umwelt kontaminierten Proben eine andere Quantifiziermethode anwenden. Die beiden folgenden Kapitel zeigen zwei Möglichkeiten auf.

### Quantifizierung aller Einzelpeaks

Eine Quantifizierung aller Einzelpeaks setzt voraus, daß sie

- restlos voneinander getrennt werden können und daß
- man über alle notwendigen Standards verfügt.

*Schulte* und *Malisch* (1) haben die beiden obgenannten Probleme gelöst. Mit einem Trick (und viel Arbeitsaufwand) haben sie Handelsmischungen zu umfassenden Standards mit bekannten Konzentrationen aller Einzelkomponenten aufgewertet.

Im Gegensatz zum ECD (Elektronen-Einfang-Detektor) weist der FID (Flammenionisations-Detektor) für isomere PCB in etwa gleichbleibende Empfindlichkeit auf. Verfügt man somit über je eine Reinsubstanz für jede PCB-Isomerengruppe (10 Substanzen), so kann der FID geeicht werden. Mittels GC-MS (Gaschromatograph mit angeschlossenen Massenspektrometer als Detektor) werden die einzelnen Peaks der Handelsmischungen den 10 Isomerengruppen zugeteilt und dann mittels FID (in relativ hoher Standardkonzentration) quantifiziert.

Diese Methode ist sehr aufwendig. Bei einem Wechsel der GC-Säule muß sie zudem wiederholt werden. Für viele Labors kommt sie schon deshalb nicht in Frage, weil sie über kein GC-MS verfügen. Man kann also festhalten, daß es sich hierbei um eine sehr gewissenhafte Methode handelt. Der hohe Initialaufwand und der Bedarf eines GC-MS-Systems schränken die Anwendbarkeit dieser Methode ein.

### Quantifizierung nach Perchlorierung

Bei der Perchlorierung werden alle PCB mit Antimonpentachlorid zu Decachlorobiphenyl (DCB) umgesetzt. Die Probe wird gleich vorbereitet, wie wenn man die Einzelpeaks messen will: Nach der Fettextraktion werden die PCB vom Fett mittels Säulenchromatographie auf Florisil abgetrennt. Proben, die nebst dem Fett noch einen beträchtlichen Anteil fettähnlicher Stoffe – wie z. B. Squale in Tran – enthalten, bedürfen einer weiteren Reinigungsstufe. Werden diese fettähnlichen Stoffe nicht entfernt, so verkohlen sie beim Zugeben von Antimonpentachlorid, was die folgende Bestimmung beeinträchtigt, ja in schweren Fällen gar verunmöglicht. Zur Abtrennung dieser Störsubstanzen hat sich die von *Zimmerli* (2) vorgeschlagene Methode\* bewährt. Danach verfährt man gemäß der Methode von *Crist* und *Moseman* (3).

\* Chromsäurelösung: 3,0 g Chromoxid p. a. in 2 ml H<sub>2</sub>O lösen und mit Eisessig auf 120 ml auffüllen.

Reinigung: Die evtl. schon teilweise eingeeengte Probe in einen 50-ml-Rundkolben bringen und mit 2 ml Eisessig versetzen. Auf dem Rotationsverdampfer bei max. 40 °C auf ca. 2 ml einengen. Dann 4 ml Chromsäurelösung zugeben, Kolben mit Schliffzapfen und Klammer verschließen und während ½ Stunde bei einer Temperatur von 80 °C belassen. Nach dem Abkühlen 10 ml H<sub>2</sub>O zugeben und 2mal mit 10 ml Hexan extrahieren. Vereinigte Hexanextrakte über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocknen, danach nach Bedarf einengen.

## Tabelle 2. Perchlorierung

### Vorteile:

- Praktisch keine Interferenzen
- Problemlose Quantifizierung als DCB
- Enormer Empfindlichkeitsgewinn
- Erfassung aller PCB in beliebiger Verteilung

### Nachteile:

- Zusätzlicher Arbeitsaufwand beträchtlich
- Unchlorierte Biphenyle werden miterfaßt
- Häufig viel zu hohe Werte bei nicht biologischen Proben wie z. B. Altpapier

Der große Arbeitsaufwand für die Perchlorierung wird durch eine wesentlich vereinfachte Quantifizierung des DCB belohnt (vgl. Tabelle 2). Es bleibt nur noch eine Substanz übrig, die quantifiziert werden muß. Zudem liegt sie in deutlich höherer Konzentration vor. Mit 10 Chloratomen pro Molekül ist DCB ein hervorragender Elektroneneinfänger, was den Nachweis mit ECD zusätzlich erleichtert. Die hohe Retentionszeit hilft ihrerseits, Interferenzprobleme auf ein Minimum zu reduzieren. Da DCB als Reinsubstanz erhältlich ist, läßt sich der PCB-Gehalt als DCB ausgedrückt problemlos ermitteln (Methode externer Standard).

Trotzdem hat auch diese Methode Nachteile:

- Die Information, welche Einzelsubstanzen vorhanden waren, geht verloren.
- Man kennt den PCB-Gehalt als DCB bzw. in mMol/kg. Eine Umrechnung in mg/kg würde voraussetzen, daß man die Zusammensetzung der PCB kennt. Als Näherung verwendet man deshalb oft die Zusammensetzung eines bestimmten Handelsproduktes.
- Störmöglichkeiten (speziell bei nicht biologischen Proben (4)).
- Beträchtlicher zusätzlicher Arbeitsaufwand für die Perchlorierung.

Die Perchlorierung sollte nicht als alleinige Methode eingesetzt werden. Zusammen mit der Quantifizierung der größten Peaks erlaubt sie jedoch die oft wünschenswerte Absicherung der Resultate, ohne wesentliche Ansprüche an die Laboreinrichtung zu stellen.

## PCB-Kontamination von Silagen

Erhöhte PCB-Gehalte in der Milch hatten das Kantonale Laboratorium Solothurn veranlaßt, deren Herkunft zu suchen. Nach einer umfassenden Arbeit konnte es im Herbst 1982 mit Sicherheit den Farbanstrich eines Betonsilos als

Quelle ermitteln. Da die PCB über das Futter in die Milch gelangten, wurde das Problem an unsere Forschungsanstalt weitergeleitet. Weitere Proben dieser Silage zeigten bereits, daß die Kontamination erwartungsgemäß vom Silorand gegen die Silomitte abnahm. Es ist deshalb kaum möglich, die mittlere PCB-Konzentration einer Futterration zu bestimmen, die aus einem solchen Silo stammt. Wie wir dem Schlußbericht der Untersuchungen von *Allencastro* und *Tarradellas* (5) entnehmen können, kommt noch ein Gradient in senkrechter Richtung dazu, da offenbar der saure Silagesaft entscheidend am Transport der PCB beteiligt ist. Diese Aussage hat sich in dem Sinne bestätigt, als die höchsten PCB-Gehalte in einer ausgesprochen feuchten Silageprobe gefunden wurden.

Wir haben die 34 Silageproben nach der Perchlorierungsmethode untersucht, wobei auf die zusätzliche Reinigung, durch Oxidation mit Chromsäure, verzichtet werden konnte. Alle Proben wurden auch vor dem Perchlorieren chromatographiert. Die so entstandenen Chromatogramme erlaubten, ohne nennenswerten Aufwand, die Größenordnung der durch Perchlorierung gefundenen Resultate zu überprüfen. Die Meßwerte wurden auf Aroclor 1254 umgerechnet.

In Abbildung 1 ist die Häufigkeitsverteilung der so bestimmten PCB-Gehalte dargestellt. Da ausschließlich Silagen aus PCB-verdächtigen Betonsilos untersucht wurden, widerspiegelt dieses Bild keinesfalls den PCB-Gehalt aller verfütterten Silagen, sondern vielmehr den Gehalt der potentiell kontaminierten Futter.

Eine Beurteilung der von diesen PCB-Gehalten ausgehenden Kontaminationsgefährdung menschlicher Nahrungsmittel setzt voraus, daß man den Einfluß dieser Silage auf die Milchqualität kennt. Wir haben deshalb versucht (vgl. Abb. 2) herauszufinden, bei welchem PCB-Gehalt der Silage der schweizerische Grenzwert im Milchfett erreicht wird. Selbstverständlich handelt es sich bei dieser Rechnung allein schon wegen der Streuung von Kuh zu Kuh nicht um eine exakte Methode; immerhin erlaubt sie Rückschlüsse auf die Größenordnung. Dabei gehen wir von 25 kg Futter als Silage (50% der Gesamtration) und einem Übergangsfaktor für PCB von 40% (aus Literaturrecherchen) aus. Man sieht, daß der schweizerische Toleranzwert von 0,5 mg PCB/kg Milchfett bereits bei einer mit 0,03 mg PCB/kg kontaminierten Silage erreicht wird. Es überrascht

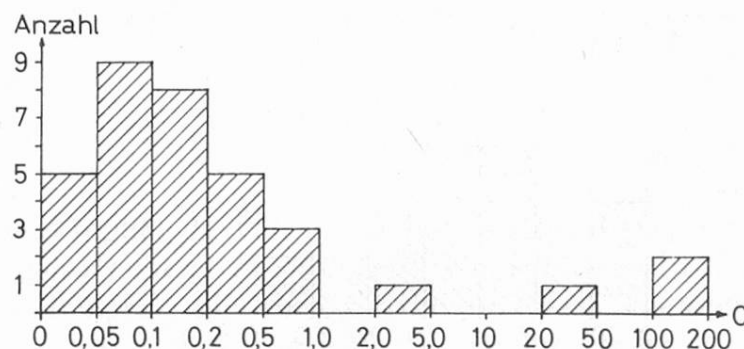


Abb. 1. PCB-Gehalt untersuchter Silagen (logarithmischer Maßstab)

Alle Werte auf Originalsubstanz bezogen (mg/kg)

$n = 34$

Medianwert = 0,115 mg/kg

Arithm. Mittel = 9,51 mg/kg

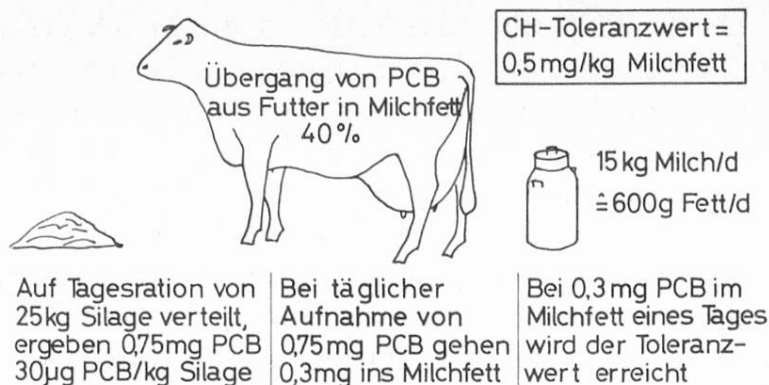


Abb. 2. Übergang von PCB aus Silage in Milchfett

deshalb nicht, daß die zuständigen Stellen bereits Maßnahmen ergriffen haben, um dieses Problem zu lösen.

### PCB-Kontamination von Lebertran

Auf eine weitere mögliche Quelle für erhöhte Milch-PCB-Werte hat uns das Kantonale Laboratorium Luzern aufmerksam gemacht: Lebertran. Gemäß Schweizerischem Milchregulativ darf den Kühen Lebertran bis zu maximal 50 ml/Tier und Tag gefüttert werden.

Um eine Übersicht über die Lage in der Schweiz zu erhalten, haben wir bei allen Tranvertrieben der Schweiz insgesamt 12 Tranproben gezogen und zusammen mit derjenigen des Kantonalen Laboratoriums Luzern untersucht. Dabei gelangte wieder die Perchloriermethode zur Anwendung. Im Gegensatz zu den Silagen war hier die zusätzliche Reinigungsstufe mittels Chromsäureoxidation unerlässlich. Abbildung 3 zeigt die Häufigkeitsverteilung der gefundenen PCB-Gehalte. Die Konzentrationsspanne ist wesentlich kleiner als bei den Silagen, eine deutliche Häufung von Proben tritt im Bereich um 1 ppm auf.

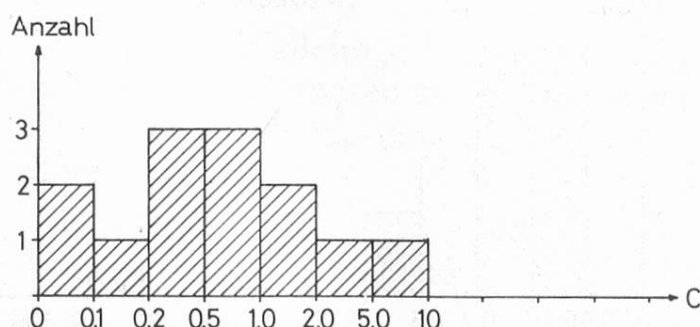


Abb. 3. Repräsentative PCB-Gehalte von Tranproben (logarithmischer Maßstab)  
Alle Werte in mg/kg Originalsubstanz  
 $n = 13$   
Medianwert = 0,8 mg/kg                      Arithm. Mittel = 1,03 mg/kg

Auch hier stellt sich die Frage nach der Auswirkung der Tranfütterung auf den PCB-Gehalt des Milchfettes. Bei der Fütterung der erlaubten Maximalmenge von 50 ml Lebertran pro Tag und Tier resultieren – mit einem durchschnittlich kontaminierten Lebertran – bei denselben Annahmen wie im Fall für Silagen 0,033 mg PCB/kg Milchfett. Damit wird etwa 70% des schweizerischen Toleranzwertes erreicht. Bei Ausschöpfung der erlaubten Höchstmenge von 50 ml/Tier und Tag würde die Verfütterung des Lebertrans mit der höchsten bei uns gefundenen Kontamination (5,5 mg/kg), den PCB-Gehalt der Milch auf ein Drittel des schweizerischen Toleranzwertes ansteigen lassen.

### *Zusammenfassung*

Obwohl polychlorierte Biphenyle (PCB) bereits seit Jahren analysiert werden, gibt es auch heute noch kein Patentrezept für deren Quantifizierung. Folgende Methoden werden diskutiert: Vergleich der größten Peaks mit den entsprechenden Peaks des korrespondierenden Standards, Gewinnung eines umfassenden Standards, um danach alle Einzelkomponenten zu quantifizieren und Perchlorierung der PCB mit anschließendem Messen des Decachlorobiphenyls. Durch den PCB-haltigen Farbanstrich eines Betonsilos kontaminierte Silage und, durch Anreicherung des PCB in der Nahrungskette, kontaminierter Lebertran dienen als Beispiele, um den Einfluß des PCB-Gehaltes von Futter auf den PCB-Gehalt der Milch aufzuzeigen.

### *Résumé*

Bien que l'on analyse les biphényles polychlorés (PCB) depuis des années, on n'a pas encore mis au point la méthode idéale pour les quantifier. Les méthodes suivantes sont discutées: Comparaison des peaks les plus grands avec les peaks du standard correspondant, obtention d'un standard à large spectre permettant de quantifier chaque substance et perchloration des biphényles polychlorés suivie par la quantification du décachlorobiphényle. L'influence de la teneur en PCB du fourrage sur la teneur en PCB du lait est discutée à l'aide de deux exemples. Le premier par de l'herbe stockée dans un silo en béton et contaminée par la couche de peinture protectrice qui contenait des PCB. Le second concerne de l'huile de foie de morue contaminée en PCB par l'enrichissement consécutif à la chaîne alimentaire.

### *Summary*

The polychlorinated biphenyls (PCB) have been analysed for years, however, there is no ideal method to quantify them. The following methods are discussed: Comparison of the highest peaks with the peaks of a corresponding standard. The obtaining of a comprehensive standard in order to quantify each substance and the perchlorination of PCB followed by the quantification of the decachlorobiphenyl. Two examples are described to show the influence of the PCB content in the forage on the PCB content of the milk: PCB contaminated silage due to a concrete silo treated with a PCB containing paint and codliver oil contamination due to a PCB enrichment in the food chain.



## Literatur

1. *Schulte, E. und Malisch, R.*: Berechnung der wahren PCB-Gehalte in Umweltproben. *Z. Anal. Chem.* **314**, 545–551 (1983).
2. *Zimmerli, B. und Marek, B.*: Bestimmung von PCB in Fetten, vorläufige Methode. Internes Arbeitsblatt, 1981.
3. *Crist, H. L. and Moseman, R. F.*: Simplified micro perchlorination method for PCB in biological samples. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **60**, 1277–1281 (1977).
4. *de Kok, A., Geerdink, R. B., Frei, R. W. and Brinkman, U. A. T.*: Limitations in the use of perchlorination as a technique for the quantitative analysis of PCB. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **11**, 17–41 (1982).
5. *Alencastro, L. F. et Tarradellas, J.*: Etude de la contamination de silos à fourrage par de la peinture contenant des PCB. Nicht veröffentlichter Bericht der ETH Lausanne, 1983.

R. Christen  
Eidg. Forschungsanstalt für  
viehwirtschaftliche Produktion  
Grangeneuve  
CH-1725 Posieux