

Zur Iodanalytik in Lebens- und Futtermitteln

Chemical analysis of iodine in food and animal feed

H. WAGNER

Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsprojekts „Zum Einfluss unterschiedlicher Iodversorgung landwirtschaftlicher Nutztiere auf den Iodtransfer in Lebensmittel tierischer Herkunft (Milch, Fleisch, Eier)“ wurden bisher ca. 8000 Proben von Fleisch, Milch, Eiern, Organen, Blutserum, Exkrementen und Futtermitteln nach Aufschluss durch alkalische Hydrolyse, Extraktion oder einfachem Verdünnen mittels ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) auf Iod untersucht. Den Iodzulagen entsprechend ergab sich hierbei eine große Bandbreite an Konzentrationen. Bei den Lebensmitteln erwiesen sich die Konzentrationen in Milch und Eiern als besonders durch die Fütterung beeinflussbar. Ein kleiner Anteil des Iods in Lebensmitteln ist organisch gebunden.

Summary

Within the scope of the research project „The influence of different iodine supply of farm animals on the iodine transfer to food of animal origin (milk, meat, eggs)“ about 8000 samples of meat, milk, eggs, organs, blood serum, excrements and feed were analysed by ICP-MS (inductively coupled plasma – mass spectrometry) after disintegration by alkaline hydrolysis, extraction or simple dilution. According to the iodine supply a large range of concentrations resulted. Regarding food, especially the concentrations in milk and eggs were affected by the feeding regime. A small part of the iodine in food is bound to organic molecules.

Schlüsselwörter Iod – Analytik – ICP-MS – Milch – Fleisch – Eier

Key Words Iodine – analysis – ICP-MS – milk – meat – eggs

Einleitung

Im Rahmen des Entscheidungshilfebedarfs für das Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz wird das Forschungsprojekt „Zum Einfluss unterschiedlicher Iodversorgung landwirtschaftlicher Nutztiere auf den Iodtransfer in Lebensmittel tierischer Herkunft (Milch, Fleisch, Eier)“ am Institut für Tierernährung des Friedrich Loeffler-Instituts (Fütterungsversuche) und von der Arbeitsgruppe für Analytik des Max Rubner-Instituts durchgeführt, um Wissensdefizite bezüglich des Iodtransfers in Lebensmittel tierischer Herkunft und des Iodbedarfs der Tiere zu beseitigen. Durch die Versuche soll eine Bewertung der Iodaufnahme verschiedener Bevölkerungs-

gruppen unter Berücksichtigung der Verzehrsmengen an Lebensmitteln tierischer Herkunft und deren Iodkonzentration ermöglicht werden.

Material und Methoden

Bei den Fütterungsversuchen fielen für die Iodbestimmungen neben den entsprechenden Futtermitteln folgende Probenarten an:

- Milchkühe: Milch, Blutserum, Kot, Harn (insgesamt ca. 2700 Proben)
- Schweine: Rückenmuskel, Fleisch (gemischt), Leber, Innereien (gemischt), Schilddrüsen, Serum, Auflagefett, Knochen (insgesamt ca. 400 Proben)

- 8 Geflügelversuche (Legehennen, Broiler, Puten, Enten): Eier (Vollei, Dotter, Eiklar, Bruteier), Fleisch (Oberschenkel, Brust), Leber, Abdominalfett, Schilddrüse, Serum, Kot, Eintagsküken (ca. 5500 Proben)

Die verwendeten Futtermittel variierten in Bezug auf Konzentration und chemische Form des Iods sowie im Vorhandensein von Komponenten mit Wirkung auf den Iodmetabolismus.

Lange Zeit basierten präzise Methoden zur Analytik von Iod in teilweise sehr iodarmen Lebensmitteln auf der katalytischen Wirkung von Iod auf die Geschwindigkeit bestimmter chemischer Reaktionen, deren Ablauf photometrisch verfolgt wurde. Bei dem Verfahren nach SANDELL-KOLTHOFF (1934) war dies die Oxidation von Arsen (III) mittels Cer (IV), nach einer von MOXON und DIXON (1980) weiterentwickelten Methode die Oxidation von Thiocyanat mittels Nitrit in salpetersaurer Lösung. Ähnlich genaue Verfahren beruhen auf der Voltammetrie (Auswertung von Strom-Spannungskurven) und Ionenchromatografie (Säulenchromatografie mit Leitfähigkeitsdetektion). Alle diese Verfahren, insbesondere die beiden letzteren, sind mit einer zeitaufwändigen Probenaufarbeitung verbunden. Mit der Verfügbarkeit der ICP-MS für die Routineanalytik steht nun für Iodbestimmungen eine weitere präzise und – bei einer entsprechenden Probenaufarbeitungsmethode – Zeit sparende Analysenmethode zur Verfügung.

Die Möglichkeit, ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP, inductively coupled plasma) als Ionenquelle für die Massenspektrometrie (MS) einzusetzen, wurde erstmals 1981 beschrieben. Entsprechende Geräte sind seit 1983 kommerziell verfügbar. Bei der hier eingesetzten Variante dieser Technik wird die gelöste Probe mittels eines Argongasstroms feinst zerstäubt und gelangt in die sog. Fackel (Torch). Dort erzeugt ein hochfrequentes elektromagnetisches Feld in diesem Aerosol induktiv bei ca. 7000 °C das so genannte Plasma, das zu einem beträchtlichen Anteil aus Elektronen und geladenen Atomen besteht. Die

geladenen Teilchen gelangen durch zwei feine Blenden (Cones) in den Vakuumteil des Systems, werden durch ein elektromagnetisches Linsensystem gebündelt, den analytischen Vorgaben entsprechend nach ihrer Masse getrennt und bei der Detektion in einem Elektronenvervielfacher einzeln oder als Strom gemessen. Als Massenfilter wird vorwiegend ein aus vier Metallstäben bestehendes so genanntes Quadrupol eingesetzt, an dem eine Gleichspannung und eine Hochfrequenzspannung anliegen. Abhängig von deren Frequenz und Amplitude können nur Ionen mit einem bestimmten Verhältnis von Masse zu Ladung die Quadrupolanordnung passieren.

Voraussetzung für eine Bestimmung der Iodkonzentrationen mittels ICP-MS ist, dass die Substanzen in gelöster Form (Iodid, Iodat, organisch gebunden) vorliegen. Bei den hierfür erforderlichen Aufschlüssen ist zu berücksichtigen, dass im sauren Medium je nach vorliegender Oxidationsstufe Iodverluste infolge der Flüchtigkeit von elementarem Iod und Iodwasserstoff auftreten können. Dementsprechend spielen sich die drei angewendeten Probenvorbereitungsmethoden im alkalischen Milieu ab, das entweder durch eine Tetramethylammonium (TMAH)- oder eine Ammoniaklösung eingestellt wurde. Den unterschiedlichen Probentypen entsprechend sind mehrere Varianten der Probenaufarbeitung erforderlich.

- Probenaufarbeitung durch Verdünnen:
Die gefroren angelieferte Milch wird im Entstehungsverhältnis von Morgen- und Abendmilch gemischt, auf 60 °C erwärmt und mittels eines Ultraturrax 10 Minuten lang homogenisiert. Je nach der zu erwartenden Iodkonzentration erfolgt eine Verdünnung mit TMAH-Lösung auf 1/10 oder 1/25. Blutserum wird mit TMAH-Lösung auf 1/10 verdünnt. Harn wird mit 0,5 % Ammoniaklösung auf 1/10 oder 1/50 verdünnt.
- Probenaufarbeitung durch alkalische Hydrolyse:
Vorwiegend eiweißhaltige Proben werden durch 3-stündiges Erwärmen im Trockenschrank auf 90 °C aufgeschlossen (FECHER *et al.*, 1998).

Geringe Fettanteile werden hierbei emulgiert, sich bildende kompakte Schichten müssen abgetrennt werden. Eventuell ist eine Filtration oder weitere Verdünnung notwendig. Diese Aufschlussvariante ist anwendbar bei Vollei, Eiklar, Eigelb, Fleisch, Innereien, Schilddrüse, Fett, Knochen und Eintagsküken.

- Probenaufarbeitung durch Extraktion: Futtermittel- und Kotproben werden durch 1-stündiges Kochen mit 0,5 % Ammoniaklösung, Filtration und Verdünnen für die Messung vorbereitet. Die Filter müssen zur Vermeidung von Sekundärkontaminationen zunächst ausgekocht werden. Im Fall der iod-dotierten Futtermittel beginnt die Probenaufarbeitung bereits bei der Herstellung, denn es muss durch geeignete Mischtechniken sicher gestellt werden, dass eine geringe Menge der Iodquelle (wenige Gramm Iodid oder Iodat) homogen auf eine Futtermittelmenge bis zur Größenordnung 1 to verteilt wird.

Ergebnisse und Diskussion

Eine Information zur Größenordnung der Iodkonzentrationen in den einzelnen Probenarten des Fütterungsversuchs gibt Tabelle 1. Die großen Spannbreiten kommen vor allem durch die große Variationsbreite der Iodzulagen im Futter zustande, die chemische Form des Iods und metabolismuswirksame Begleitsubstanzen (Glucosinolate) sind von geringerem Einfluss. Bei den Lebensmitteln erwiesen sich die Konzentrationen in Milch und Eiern als besonders durch die Fütterung beeinflussbar. Weiter gehende Informationen und Ergebnisse zu den einzelnen Versuchen sind in den Veröffentlichungen von K. Franke und A.S. Röttger in diesem Heft zu finden.

Informationen und Spekulationen zu den Iodspezies bzw. zur chemischen Form des Iods

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurde Iod dem Futter in Form von Kaliumiodid oder Calciumiodat zugefügt. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass sich

die chemische Form des Iods (Iodspezies) durch den Tiermetabolismus oder bereits durch Reaktionen im Futter verändert. Dass dies prinzipiell möglich ist, zeigten Untersuchungen mit radioaktivem Iod bei der Herstellung von Fleischprodukten mit Iodpökelsalz (WAGNER, 1997). Bis zu 30 % des zugesetzten Iodats reagierten mit ungesättigten Fettsäuren und Proteinen (im speziellen mit der Aminosäure Tyrosin), die verbleibende anorganische Komponente lag als Iodid vor. Mittels ICP-MS kann nicht zwischen den verschiedenen wasserlöslichen bzw. emulgierten Iodspezies differenziert werden.

SEYAMA *et al.* (1987) fanden nach Verfütterung von radioaktivem Iod an Hühner je nach Extraktionsmethode 18 % bzw. 15 % des Iods in der Proteinfraction der Eier, 8 % bzw. 24 % in der Lipidfraction und 74 % bzw. 61 % in der wasserlöslichen Fraction. LEITERER *et al.* (2001) konnten in Milch mittels an ICP-MS gekoppelter Ionenchromatografie lediglich im Durchschnitt 89 % des Gesamtiods als Iodid und Spuren von Iodat identifizieren, was auf organisch gebundene Komponenten hinweist. SANCHEZ *et al.* (1999) fanden mittels an ICP-MS gekoppelter Gelpermeationschromatografie in Kuhmilch Iodid als dominierende Spezies (mindestens 95 %) vor, in Muttermilch und Säuglingsmilchnahrung lag Iod jedoch zu mindestens 50% an organische Moleküle gebunden vor. Anhand von Radioiod wurden mehrere Untersuchungen von BRETTHAUER *et al.* (1972), MURTHY *et al.* (1962) und POTTER *et al.* (1968) durchgeführt, um die

Tab. 1: Größenordnungen der Iodkonzentrationen in µg/kg

Probenart	Bandbreite
Fett	5 - 50
Muskelfleisch	5 - 80
Knochen	5 - 120
Leber	5 - 200
Serum	10 - 500
Kot	30 - 1.000
Milch	50 - 2.000
Eier	50 - 2.500
Harn	50 - 2.500
Schilddrüse	300.000 - 5.000.000

Iodspezies in Milch zu ermitteln. Hierbei wurden 3-10 % des Iods als proteingebunden identifiziert.

Untersuchungen mit Radioiod zeigten (WAGNER, 1997), dass ein Teil des organisch gebundenen Iods dem menschlichen Organismus dennoch zur Verfügung steht: Bei den Verdauungsprozess simulierenden Aufschlüssen wurde das proteingebundene Iod komplett in die wässrige Phase überführt, vom fettgebundenen Iod etwa die Hälfte.

Literatur

- Bretthauer E.W., Moghissi A.A., Mullen A.L. (1972): Milk transfer comparisons of different chemical forms of radioiodine. *Health physics* 22, 257-260.
- Fecher, P.A., Goldmann, I., Nagengast, A. (1998): Determination of iodine in food samples by inductively coupled mass spectrometry after alkaline extraction. *J. anal. atom. spectrom.* 13, 977-982.
- Leiterer, M., Truckenbrodt D., Franke, K. (2001): Determination of iodine species in milk using ion chromatographic separation and ICP-MS detection. *Eur. Food Res. Technol.* 213, 150-153.
- Murthy G.K., Campbell J.E., Gilchrist J.E. (1962): Method for removing iodine-131 from milk. *Journal of dairy science* 45, 1066-1069.
- Moxon, R.E.D., Dixon, E.J. (1980): Semi-automatic method for the determination of iodine in food. *Analyst* 15, 344-352.
- Potter G.D., Mcintyre D.R. (1968): In vitro analyses of binding of ¹³¹I-iodide to milk protein. *Journal of dairy science* 51, 1177-1180.
- Sandell, E.B., Kolthoff, J.M. (1934): Chromometric Catalytic Method for the Determination of Micro Quantities of Iodine. *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1426.
- Sanchez L.F., Szpunar, J. (1999): Speciation analysis for iodine in milk by size-exclusion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection (SEC-ICP MS) *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1697-1702.
- Seyama, Y; Mamiya, Y; Izumo, Y; Yamashita, S. (1987): Studies on iodine-enriched eggs. Distribution of iodine in iodine-enriched egg yolk fractions. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan [Shokuhin Eiseigaku Zasshi]* 28, 238-243.
- Wagner, H. (1997): Iodiertes Pökelsalz – Reaktionen mit Fleischinhaltsstoffen. *Rundschau für Fleischhygiene und Lebensmittelüberwachung* 49, 155-156.